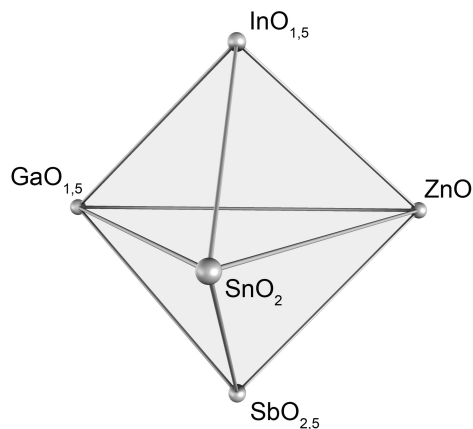


**Neue transparente,  
elektrisch leitfähige Schichten,  
hergestellt durch nass-chemische Verfahren**



**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

**Alexander Kurz**

Saarbrücken  
2006

Tag des Kolloquiums: 17. Oktober 2006

Der Dekan: Prof. Dr. K. Hegetschweiler

Die Berichterstatter: Prof. Dr. M.A. Aegerter

Prof. Dr. M. Veith

*Meiner Frau Susanne  
und meinem Sohn Lennard*

*„Phantasie ist wichtiger als Wissen,  
denn Wissen ist begrenzt.“*

*Albert Einstein*

## **Danksagung**

Die Basis der vorliegenden Arbeit entstand zwischen Oktober 2001 und Juli 2005 in der Abteilung Schichttechnologie des Leibniz-Instituts für Neue Materialien (INM) in Saarbrücken.

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michel A. Aegerter für die interessante und fordernde Themenstellung, sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen bezüglich der experimentellen und gedanklichen Gestaltung der Dissertation. Herrn Prof. Dr. Michael Veith danke ich herzlich für die Zweitbegutachtung.

Ein weiteres Dankeschön geht an die Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Schichttechnologie für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft, sowie die wissenschaftliche und persönliche Unterstützung. Besondere Erwähnung finden sollten in diesem Zusammenhang Frau Dr. Sabine Heusing und Herr Dr. Jörg 'TCO' Pütz.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des INM, die zu dem Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere zählen hierzu Dr. Thomas Krajewski (TEM), Aude Haettich (TEM-Probenvorbereitung, REM), Rudolf Karos und Dr. Ingrid Grobelsek (XRD, XRR), Dr. Marcus Koch (AFM), Thomas Rügamer (XPS) und Andrea Jung (ICP-AES). Mein Dank gilt ebenso Elke Galli für die zuvorkommende und schnelle Hilfe bei allen Literatur-Fragen, auch wenn es noch so exotische Quellen waren.

Mein persönlicher und zugleich herzlichster Dank geht an meine Frau Susanne, die mich stets bei meinem Vorhaben unterstützt und mir trotzdem den nötigen Freiraum gewährt hat.

Schließlich danke ich natürlich meinen Eltern Karin und Gerd Kurz, die mir mein Studium erst ermöglicht haben, ohne die diese Dissertation also nie zustande gekommen wäre.

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die nass-chemische Herstellung transparenter leitfähiger Schichten der Systeme ZnO - SnO<sub>2</sub>, ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Glas. Die Abscheidung der Schichten erfolgte mittels Rotationsbeschichtung aus alkoholischen Lösungen geeigneter Precursorverbindungen und Additive und anschließender Aushärtung bei erhöhten Temperaturen. Die Untersuchung der Beschichtungslösungen und der daraus hergestellten Schichten umfasste den Schwerpunkt der Arbeit. Anhand von Vorversuchen mittels eines Pipettierroboters konnten geeignete Lösungszusammensetzungen für die jeweiligen Materialsysteme ermittelt werden, wobei sich im Laufe der Untersuchungen zeigte, dass neben der Formulierung der Lösungen insbesondere die Art der Temperaturbehandlung entscheidenden Einfluss auf die kristalline Erscheinung des Schichtmaterials ausübt.

Kristalline, XRD-phasenreine Schichten von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und auch röntgenamorphe Schichten der Zusammensetzungen ZnSnO<sub>3</sub> und Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> / In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigten vielversprechende Eigenschaften, wobei für In-haltige Materialien spezifische Widerstände erzielt wurden, welche mit denen ‚klassischer‘ transparenter leitfähiger Oxide vergleichbar sind. Gerade Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, im Speziellen Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, wiesen neben hoher Temperaturstabilität hohe Austrittsarbeiten (5,3 eV) auf. Die Untersuchung der Vorgänge während der Kristallisation deutete auf Segregationsprozesse an den Korngrenzen hin, demgemäß wird der Transport der Ladungsträger innerhalb der kristallinen Schichtmaterialien hauptsächlich von Korngrenzenstreuung behindert. In solchen Fällen ist die Herstellung amorpher Schichten zu bevorzugen.

## Abstract

*The aim of the present work is the deposition of transparent conducting coatings in the systems ZnO - SnO<sub>2</sub>, ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on glass substrates by a wet-chemical process. The coatings were applied by spin-coating of alcoholic solutions of appropriate metal precursors and additives followed by a thermal treatment at elevated temperatures. The main part of this work focuses on the characterization of the coating solutions and of the coatings made thereof. Initial experiments by means of a pipetting robot revealed appropriate formulations of coatings solutions for the respective material system. Further investigations showed that, besides the composition of the solutions, the temperature treatment procedure significantly influences the crystallographic nature of the coatings material.*

*Promising properties were observed for crystalline, XRD phase pure coatings of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, but also for X-ray amorphous coatings with the composition ZnSnO<sub>3</sub> und Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> / In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in which resistivities comparable to ‘common’ transparent conducting oxides could be achieved for In-containing materials. Especially coatings in the system ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) showed not only a high thermal stability but also high electron work functions of up to 5.3 eV. The examination of crystallization kinetics indicated the occurrence of segregation processes at grain boundaries leading to a scattering of the charge carriers. In such circumstances, amorphous coating material should be preferred.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kapitel 1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Hintergrund .....	3
1.2 Motivation .....	4
1.3 Zielsetzung .....	5
<b>Kapitel 2 Grundlagen transparenter leitfähiger Schichten.....</b>	<b>7</b>
2.1 Physikalische Grundlagen .....	8
2.1.1 Elektrische Eigenschaften .....	9
2.1.1.1 Bandstruktur .....	9
2.1.1.2 Elektrische Leitfähigkeit.....	12
2.1.1.3 Streumechanismen .....	13
2.1.1.4 Defekte und Dotierung .....	18
2.1.1.5 Austrittsarbeit .....	21
2.1.2 Optische Eigenschaften.....	23
2.1.2.1 Einfluss des freien Elektronengases .....	24
2.1.2.2 Optische Bandlücke .....	27
2.1.2.3 Optische Übergänge in Materialien hoher Störstellendichte .....	28
2.1.3 Voraussetzungen für Transparenz und Leitfähigkeit .....	30
2.2 Etablierte Materialien .....	32
2.2.1 Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) .....	33
2.2.2 Zinndioxid ( $\text{SnO}_2$ ).....	35
2.2.3 Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ).....	37
2.2.4 Cadmiumstannat ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ).....	39
2.3 Anwendungen.....	41
2.4 Allgemeine Grenzen von TCOs .....	46
2.5 Strategien im Hinblick auf neue TCO-Materialien .....	47
2.6 Vielversprechende multinäre Materialien .....	49
2.6.1 n-Typ Materialien .....	49
2.6.2 p-Typ Materialien .....	56
2.7 Herstellungsverfahren von TCO Schichten.....	59
2.7.1 Physikalische Verfahren .....	61
2.7.1.1 Kathodenzerstäuben (Sputtern) .....	61
2.7.1.2 Thermisches Aufdampfen (TA).....	62
2.7.1.3 Pulsed Laser Deposition (PLD) .....	62
2.7.2 Chemische Verfahren.....	63
2.7.2.1 Chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) .....	64
2.7.2.2 Sprüh-Pyrolyse .....	65
2.8 Der Sol-Gel Prozess .....	66

2.8.1	Beschichtung.....	68
2.8.1.1	Substratreinigung.....	68
2.8.1.2	Rotationsbeschichtung (Spin-Coating).....	68
2.8.1.3	Schichtfehler und deren Vermeidung.....	70
2.8.2	Schichthärtung.....	72
2.8.2.1	Trocknung.....	72
2.8.2.2	Verdichtung und Kristallisation.....	73
<b>Kapitel 3 Experimentelle Methoden.....</b>		<b>77</b>
3.1	Schichtherstellung.....	78
3.1.1	Precursor- und Additivwahl.....	78
3.1.2	Herstellung der Beschichtungslösungen.....	79
3.1.2.1	Quasikombinatorische Lösungssynthese.....	80
3.1.2.2	Konventionelle Lösungssynthese.....	82
3.1.3	Beschichtungsprozess.....	83
3.1.3.1	Substratreinigung.....	83
3.1.3.2	Beschichtung.....	83
3.1.3.3	Schichtausbildung.....	85
3.1.3.4	Nachbehandlung.....	86
3.2	Charakterisierungsmethoden.....	87
3.2.1	Lösungscharakterisierung.....	87
3.2.1.1	Viskosimetrie.....	87
3.2.1.2	Gehaltsbestimmung (ICP-AES).....	88
3.2.1.3	Thermogravimetrie (TG-DTA).....	88
3.2.2	Schichtmorphologie und -zusammensetzung.....	89
3.2.2.1	Schichtdicke.....	89
3.2.2.2	Atomkraftmikroskopie (AFM).....	90
3.2.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	91
3.2.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	91
3.2.2.5	Röntgenbeugung (XRD).....	92
3.2.2.6	Röntgenreflektometrie (XRR).....	95
3.2.2.7	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	97
3.2.3	Elektrische Eigenschaften.....	97
3.2.3.1	Van-der-Pauw / Hall-Effekt.....	97
3.2.3.2	Kelvin-Methode.....	99
3.2.4	Optische Eigenschaften.....	101
3.2.4.1	Optische Dichte.....	101
3.2.4.2	Transmission und Reflexion.....	101
3.2.4.3	Trübung.....	102
<b>Kapitel 4 Ergebnisse.....</b>		<b>104</b>
4.1	Kombinatorik.....	105
4.1.1	Evaluierung der Beschichtungseigenschaften.....	106



4.2	Schichten im System ZnO - SnO <sub>2</sub> .....	110
4.2.1	Wahl des Precursorsystems .....	110
4.2.2	Lösungscharakterisierung .....	114
4.2.2.1	Quantitative Analyse .....	114
4.2.2.2	Viskosität und Stabilität .....	115
4.2.2.3	Thermisches Verhalten .....	118
4.2.2.4	Beschichtungsverhalten .....	127
4.2.3	Schichtausbildung .....	129
4.2.3.1	Beobachtete Phasen .....	130
4.2.3.2	Vortrocknung und Heizrate .....	132
4.2.3.3	Temperaturbehandlung .....	135
4.2.3.4	Sinterzeit .....	141
4.2.3.5	Nachbehandlung .....	145
4.2.4	Schichtcharakterisierung .....	149
4.2.4.1	Morphologie .....	149
4.2.4.2	Elektrische Charakteristik .....	156
4.2.4.3	Optische Charakteristik .....	163
4.2.5	Zusammenfassung .....	167
4.3	Schichten im System ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	170
4.3.1	Precursorwahl .....	170
4.3.2	Lösungscharakterisierung .....	173
4.3.2.1	Quantitative Analyse .....	174
4.3.2.2	Viskosität und Stabilität .....	174
4.3.2.3	Beschichtungsverhalten .....	176
4.3.3	Schichtausbildung .....	181
4.3.3.1	Beobachtete Phasen .....	181
4.3.3.2	Vortrocknung .....	184
4.3.3.3	Temperaturbehandlung .....	186
4.3.3.4	Sinterzeit .....	189
4.3.3.5	Nachbehandlung .....	191
4.3.4	Schichtcharakterisierung .....	194
4.3.4.1	Morphologie .....	195
4.3.4.2	Elektrische Eigenschaften .....	197
4.3.4.3	Optische Charakteristik .....	205
4.3.5	Zusammenfassung .....	208
4.4	Schichten im System Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bzw. - Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	210
4.4.1	Wahl des Precursorsystems .....	210
4.4.2	Lösungscharakterisierung .....	210
4.4.3	Schichtausbildung .....	213
4.4.3.1	Beobachtete Phasen .....	213
4.4.3.2	Einfluss der Temperaturbehandlung .....	217
4.4.4	Schichtcharakterisierung .....	219

4.4.4.1	Elektrische Eigenschaften.....	219
4.4.4.2	Optische Charakteristik .....	224
4.4.5	Zusammenfassung.....	225
4.5	Schichten sonstiger Materialien .....	227
4.5.1	Schichten im System ZnO - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	227
4.5.1.1	Precursorwahl .....	227
4.5.1.2	Beobachtete Phasen .....	228
4.5.1.3	Kristallisation.....	230
4.5.1.4	Elektrische und optische Eigenschaften .....	232
4.5.1.5	Zusammenfassung .....	232
4.5.2	Schichten im System Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	233
4.5.2.1	Precursorwahl .....	233
4.5.2.2	Beobachtete Phasen .....	234
4.5.2.3	Elektrische und optische Eigenschaften .....	235
4.5.2.4	Zusammenfassung .....	235
4.6	Langzeitstabilität der Schichten .....	236
<b>Kapitel 5 Diskussion.....</b>		<b>240</b>
5.1	Kristallisation .....	241
5.1.1	Kristallwachstum .....	242
5.1.2	Keimbildung und Kristallwachstum (KJMA-Modell).....	246
5.1.3	Perkolation .....	250
5.2	Elektronische Entartung .....	254
5.2.1	Streumechanismen .....	254
5.2.2	Kristallografische Morphologie .....	258
5.2.3	Optische Bandlücke .....	258
5.2.4	Austrittsarbeit.....	260
5.3	Eignung der Materialien als TCO .....	262
<b>Kapitel 6 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>		<b>265</b>
6.1	Zusammenfassung .....	266
6.2	Ausblick .....	268
<b>Anhang A Abkürzungen und Symbole.....</b>		<b>269</b>
<b>Anhang B Substrate und Chemikalien.....</b>		<b>271</b>
<b>Anhang C Geräte .....</b>		<b>273</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>		<b>274</b>
<b>Publikationen im Rahmen der Arbeit .....</b>		<b>288</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

*Die fortschreitende Technologisierung und die damit einhergehende Energieverknappung stellen immer höhere Ansprüche an Komponenten elektronischer Vorrichtungen und Geräte. Insbesondere neueste Displaytechnologien wecken den weltweiten Bedarf nach leistungsfähigeren Komponenten, wie z. B. den als transparente Elektroden fungierenden transparenten leitfähigen Oxiden (transparent conducting oxides, TCOs). Vor diesem Hintergrund erfolgt eine weltweite Suche nach alternativen Materialien, die vorzugsweise im Phasenraum herkömmlicher TCOs stattfindet.*

*Die vorliegende Arbeit umfasst sechs Kapitel. Nach der Darlegung der Motivation und Zielsetzung der Dissertation in Kapitel 1 folgt in Kapitel 2 ein Überblick über Grundlagen transparenter leitfähiger Schichten. Die im Rahmen der Arbeit angewandten Methoden werden in Kapitel 3 erläutert, um schließlich mit Kapitel 4 zu den Ergebnissen der Arbeit zu gelangen. Eine genauere Betrachtung der wichtigsten Befunde erfolgt im Rahmen des Kapitels 5 (Diskussion), während Kapitel 6 mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf weiterführende Untersuchungen die Arbeit abschließt.*

## 1.1 Hintergrund

Die Veredelung von Oberflächen mittels dünner Schichten ist mittlerweile fester Bestandteil der modernen Materialwissenschaft. Die stetig voranschreitende Technologisierung der Gesellschaft verlangt nach Oberflächen moderner Materialien, die neben passiven Funktionen, wie z. B. Dekoration und Korrosionsschutz, zunehmend aktive Eigenschaften aufweisen, wobei gerade dem Bereich elektro-optischer Schichten das größte Zukunftspotenzial prophezeit wird [1,2].

Ein Vergleich der Branchenumsätze der Glasindustrie verdeutlicht die Wichtigkeit der Veredelung von Oberflächen, wonach mehr als ein Drittel des Gesamtumsatzes der Flachglasbearbeitung und -veredelung zuzuschreiben ist (Abb. 1.1). Die Anforderungen an die Oberfläche abgeschiedener Schichten richten sich in der Regel nach der Anwendung und sind eng mit den physikalischen Eigenschaften des Trägermaterials verknüpft. Essentiell für Schichten auf Glas, welches für optische Anwendungen bestimmt ist, ist beispielsweise deren optische Transmission im sichtbaren Spektralbereich.

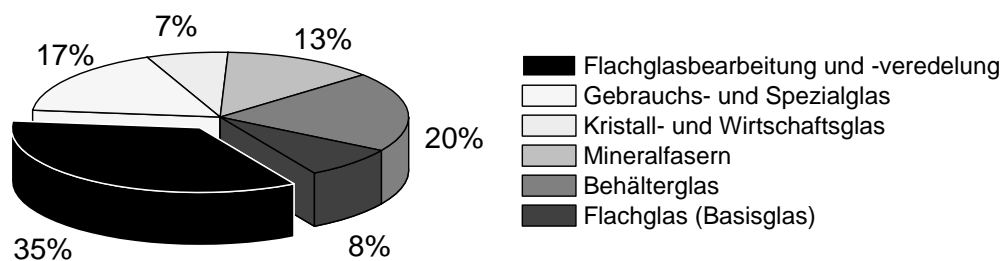


Abb. 1.1. Umsatz der Glasindustrie im Jahre 2003 nach Branchen, Gesamtumsatz ca. 8 Mrd. €[3].

Die Anwendungsgebiete von beschichtetem Glas sind mannigfaltig [4]. Je nach Eigenschaften des Schichtmaterials erfüllt es u. a. Aufgaben in den Bereichen Architektur, Displayanwendungen, Photovoltaik und im Automobil- bzw. Luftfahrtsektor [5,6], wobei neben optischen Schichten elektrisch leitfähige transparente Schichten, sog. *transparent electronics* [1,2], mit über 90% den Hauptteil der Funktionsschichten umfassen [7]. Eine Kombination von optischer Transparenz und elektrischer Leitfähigkeit lässt sich sowohl durch dünne Metallfilme [7], Schichten leitfähiger Polymere [8] als auch Schichten halbleitender Materialien, sog. *transparenter leitfähiger Oxide (transparent conducting oxides, TCO)* [9] verwirklichen, und auch die Entwicklung neuer Technologien wie z. B. die der *carbon nanotubes* [10] zielen in diese Richtung.

Die Materialgruppe der TCOs ist bereits seit mehr als einem Jahrhundert bekannt [11]. Kommerzielle Bedeutung erlangte sprühyrolytisch beschichtetes Flachglas in den vierziger und fünfziger Jahren und erst neuere Abscheidungsverfahren wie das Sputtern ermöglichen seit Mitte der achtziger Jahre die Herstellung von Schichten hoher optischer Qualität [12,13].

## 1.2 Motivation

Während der vergangenen 50 Jahre kamen im Wesentlichen die dotierten Oxide der Elemente Indium, Zinn und Zink in Form dünner Schichten auf Glas bzw. Kunststoff als transparente leitfähige Oxide zum Einsatz [14]. Gerade mit der Einführung neuer Displaytechnologien, wie z. B. LC- (*liquid crystal*) und OLED- (*organic light emitting diodes*) Displays [15] steigen die Ansprüche an die Leistungen dieser Schichten, wodurch ein zunehmender Bedarf an Materialien mit verbesserten Eigenschaften entsteht. Während die Verbesserung der grundlegenden Eigenschaften – hohe elektrische Leitfähigkeit und optische Transparenz – von großer Wichtigkeit sind, treten zunehmend spezielle Anforderungen, wie hohe Elektronenaustrittsarbeit (im Folgenden Austrittsarbeit) und geringe Prozesskosten, in den Vordergrund [16].

Ende der achtziger bis Mitte der neunziger Jahre galt die Aufmerksamkeit der Ermittlung von physikalischen Grenzen herkömmlicher TCO-Materialien [17,18]. Die Fülle der Veröffentlichungen, die sich mit der Optimierung von Dünnschichtabscheidungen der oben erwähnten ‚klassischen‘ TCO-Verbindungen befassen, lässt vermuten, dass diese Grenzen bereits erreicht und nur noch marginale Leistungssteigerungen möglich sind. Darüber hinaus zwingt eine zunehmende Verknappung des Rohstoffes Indium [19], welcher die Grundlage für das am weitesten verbreitete TCO-Material, Zinn-dotiertes Indiumoxid, darstellt, langfristig dazu, alternative Materialien in Erwägung zu ziehen. Die Suche nach neuen Verbindungen beschränkt sich dabei im Wesentlichen auf die Phasenräume herkömmlicher TCOs [20].

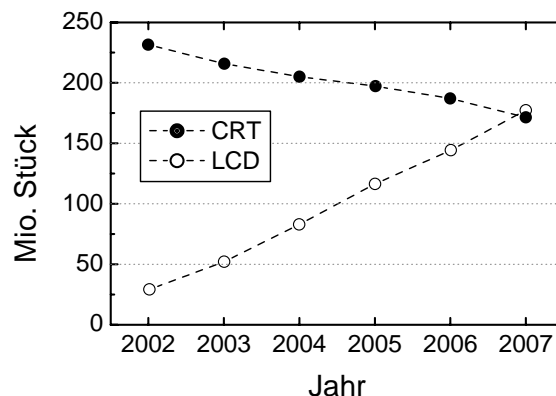


Abb. 1.2. Prognose der Entwicklung des CRT- und LCD-Marktes [21].

Die Motivation aus wirtschaftlicher Sicht wird insbesondere im Bereich der Displayanwendungen deutlich. Während zum einen der Bedarf nach größeren Bildschirmdiagonalen und damit nach Materialien mit hoher elektrischer Leitfähigkeit steigen wird, soll bereits im Jahr 2007 die Zahl der verkauften Einheiten von LCDs die der herkömmlichen Röhrengeräte (*cathode ray tubes*, CRT) übersteigen (Abb. 1.2).

### 1.3 Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist es, Schichten alternativer transparenter leitfähiger Oxide mittels Flüssigfilmabscheidung auf Glas herzustellen. Das Hauptaugenmerk bezüglich der Zusammensetzung der Materialien richtet sich zunächst auf Mehrkomponentensysteme aus herkömmlichen TCOs ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), wobei ebenfalls Oxide von üblicherweise als Dotierelemente verwandten Metallen ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) hinzugezogen werden. Der sich daraus ergebende mehrdimensionale Phasenraum ist in Abb. 1.3 schematisch dargestellt. Während ‚herkömmliche‘ TCO-Materialien wie ITO (*indium tin oxide*,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) und ATO (*antimony doped tin oxide*,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ) nicht in der Abbildung dargestellt sind, liegt das Hauptinteresse an ternären Verbindungen, welche bereits vielversprechende TCO-Eigenschaften zeigten, jedoch fast ausschließlich mittels physikalischer Methoden in Form dünner Schichten abgeschieden wurden [22-24].

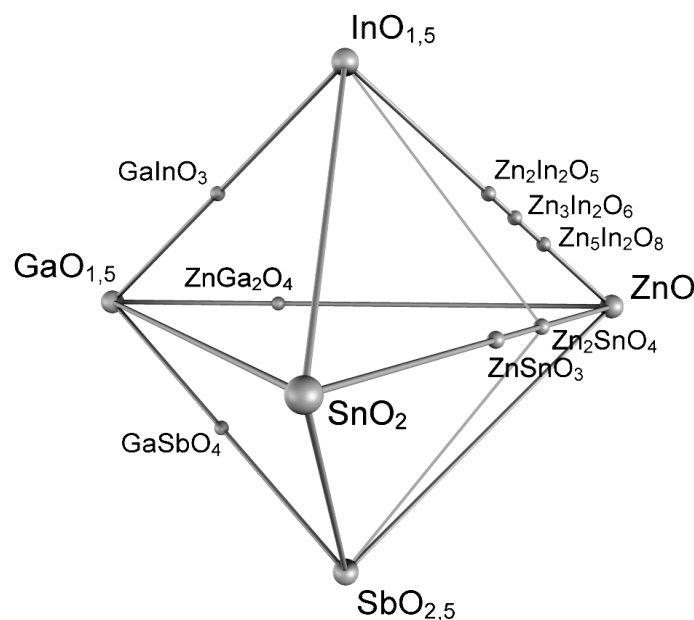


Abb. 1.3. Schematische Darstellung des multidimensionalen TCO-Phasenraumes (in Anlehnung an [25]).

Die Zusammensetzungen der im Rahmen der Arbeit hergestellten Schichten beschränken sich auf die Kanten bzw. Außenflächen des in Abb. 1.3 dargestellten Polyeders und basieren demzufolge auf folgenden Systemen:

- $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  ( $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ )
- $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  ( $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ ,  $k \geq 2$ )
- $\text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ )
- $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$  ( $\text{GaSbO}_4$ )
- $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 - \text{In}_2\text{O}_3$  bzw.  $- \text{Sb}_2\text{O}_5$

Auf die Herstellung des hier nicht dargestellten, ebenfalls vielversprechenden Materials Cadmiumstannat ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) wurde im Rahmen der Arbeit aufgrund der hohen Toxizität von Cd-Verbindungen verzichtet.

Die Herstellung von multinären Oxiden kann auf vielerlei Arten erfolgen [26], wobei die Abscheidung dünner Schichten nur durch wenige prinzipielle Techniken realisiert werden kann [27,28]. Die Flüssigfilmabscheidung auf der Basis der Sol-Gel Technik ermöglicht dabei im Gegensatz zu physikalischen Methoden die Herstellung von dünnen Schichten bei geringen Prozess- und Materialkosten, darüber hinaus lassen sich Schichteigenschaften oftmals schnell und einfach durch leichte Modifikation der Prozessführung maßschneidern [29]. Gerade im Bereich optischer und elektronischer Anwendungen erweist sich der Sol-Gel-Prozess als die Methode der Wahl als Basis zur Abscheidung von Schichten hoher optischer und morphologischer Qualität [30,31].

## Kapitel 2

# Grundlagen transparenter leitfähiger Schichten

*Dieses Kapitel soll einen Überblick über grundlegende physikalische Eigenschaften in transparenten leitfähigen Schichten geben (Kap. 2.1), gefolgt von einer Übersicht über etablierte Materialien (Kap. 2.2), die bereits in einem breiten Spektrum von elektronischen und optoelektronischen Anwendungen Verwendung finden (Kap. 2.3). Die sich aus den gängigen TCO-Materialien ergebenden Beeinträchtigungen bezüglich zukünftiger Technologien (Kap. 2.4) führt nun schon seit mehr als 20 Jahren zu einer intensiven Suche nach Wegen zu alternativen TCO-Systemen. Unterschiedliche Strategien, welche zu verbesserten Materialien führen könnten, werden in Kapitel 2.5 erläutert und bewertet. Ausgewählte vielversprechende multinäre Materialien werden in Kapitel 2.6 vorgestellt, in dem auch kurz auf das Potenzial von transparenten p-Halbleitermaterialien eingegangen wird. Abschließend werden in Kapitel 2.7 gängige Herstellungsverfahren dünner leitfähiger Schichten erläutert, wobei in Kapitel 2.8 auf den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sol-Gel Prozess näher eingegangen wird.*



## 2.1 Physikalische Grundlagen

Transparente leitfähige Oxide (*transparent conducting oxide(s)*, TCO(s)) sind Materialien, die in Form dünner Schichten eine hohe Transmission im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums ( $T > 80\%$ ), kombiniert mit elektrischer Leitfähigkeit ( $\rho < 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ), aufweisen.

Die heute üblicherweise zur Anwendung kommenden TCO-Materialien sind n-Typ-Halbleiter. Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten ebenfalls n-Leitung zeigten, sollen die physikalischen Grundlagen ausschließlich für diese Art der TCOs erläutert werden. Arbeiten neueren Datums zeigen jedoch, dass es auch möglich ist, p-Typ TCOs zu realisieren, auf welche in Kap. 2.6.2 (S. 56) näher eingegangen werden soll.

Die nahezu metallische Leitfähigkeit in TCOs beruht auf dem Vorhandensein von Fehlern und Störstellen, also einer Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Diese Abweichung wird zum einen hervorgerufen durch unbeabsichtigtes Einbringen von Defekten in das Kristallgitter (z.B. Sauerstofffehlstellen, Überschüsse von Metallkationen, Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess), zum anderen durch den (beabsichtigten) Einbau von Fremdatomen (Dotanden), die, abhängig von ihrer Funktion, entweder auf einem Sauerstoff- oder Metallkationplatz substituieren oder auf Zwischengitterplätzen eingelagert werden. Darüber hinaus lassen sich Sauerstofffehlstellen auch durch chemische Reduktion erzeugen.

Allen Verunreinigungen gemeinsam ist, sofern diese Donatorfunktion ausüben, dass hierdurch Energiezustände entstehen, die sich energetisch direkt unterhalb des Leitungsbandes des Wirtsmaterials befinden. Die Nähe dieser ‚flachen‘ Donator- bzw. Störstellenniveaus (*shallow donor states*) zum Leitungsbandminimum ermöglicht die thermische Anregung der sich darin befindlichen Elektronen in das Leitungsband des Wirtsmaterials schon bei Raumtemperatur. Bei genügend hoher Dotierung überlagern sich die diskreten Energiezustände dieser Störstellen zu einem Störstellenband, welches je nach Material vom Wirt-Leitungsband getrennt ist oder dieses überlagert. Dieses entartete Drude-artige Elektronengas ist dann für die elektrische Leitfähigkeit und die Reflexion im IR verantwortlich, während die Bandlücke des Wirtsmaterials bis auf eine *Burstein-Moss* Verschiebung [32,33] nahezu unverändert bleibt. Eben diese Bandlücke ist es, die das voll besetzte Valenzband von dem durch das Elektronengas teilweise gefüllten Leitungsband trennt und so die Transparenz im Sichtbaren gewährleistet.

Im Folgenden wird zunächst auf elektrische, dann auf optische Charakteristika eingegangen, um anschließend, aufgrund der engen Verknüpfung von elektrischen und optischen Eigenschaften von TCO-Materialien, in einem gesonderten Kapitel die Hauptkriterien für das kombinierte Auftreten von Transparenz und Leitfähigkeit zusammenzufassen (Kap. 2.1.3).

Bezüglich einer detaillierten theoretischen Betrachtung der Streumechanismen von Ladungsträgern in Halbleitern und Metallen, die in Kap. 2.1.1.3 Erwähnung finden, sei an dieser Stelle auf Fachliteratur verwiesen [34,35], da dies den Rahmen dieses Kapitels sprengen würde. So sollen im Folgenden lediglich qualitative Abhängigkeiten dargelegt werden.

## 2.1.1 Elektrische Eigenschaften

### 2.1.1.1 Bandstruktur

Die Wellennatur eines quasifreien Elektrons und dessen Wechselwirkung mit periodischen Strukturen eines Kristallgitters führt zu Energiezuständen  $E$ , bei denen die Abhängigkeit

$$E \propto k^2 \quad \text{mit} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.1)$$

aufgehoben ist. Für ganzzahlige Vielfache von  $\pi/a$  ( $a$ : Gitterkonstante des Raumgitters) des Wellenvektors bzw. Impulses  $k$  wird das Elektron am Potential periodischer Gitterbausteine gestreut. Die so entstehenden Bandlücken erstrecken sich über das gesamte Kristallgitter. Aufgrund der Periodizität genügt zur Beschreibung des Verlaufs von  $E(k)$  die Reduktion auf die 1. Brillouin-Zone, welche die primitive Wigner-Seitz Zelle des reziproken Gitters eines Kristalls darstellt.

Die Bandstruktur eines Materials gibt einen Überblick über die Energieeigenwerte der Ladungsträger in Abhängigkeit ihrer Wellenvektoren bzw. Impulse innerhalb der 1. Brillouin-Zone. Anhand dieser lassen sich wichtige Aussagen über die elektrischen Eigenschaften eines Materials treffen.

Die Einteilung der unterschiedlichen Materialgruppen kann mit Hilfe der *Fermi-Energie*  $E_F$ , also der Energie des energiereichsten Elektrons erfolgen. Bei Metallen liegt diese innerhalb des Leitungsbandes, bei Halbleitern und Isolatoren innerhalb der Bandlücke. Ist die Bandlücke groß im Vergleich zur thermischen Energie der Umgebung, handelt es sich um einen Isolator, andernfalls um einen Halbleiter (Abb. 2.1).

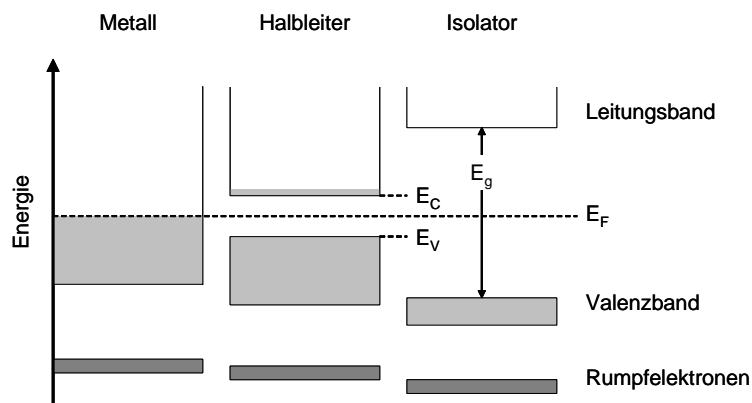


Abb. 2.1. Vereinfachtes Termschema von Metall, Halbleiter und Isolator. Grau schattierte Flächen stellen besetzte Energiezustände dar.  $E_V$ : Valenzbandmaximum,  $E_C$ : Leitungsbandminimum,  $E_F$ : Energie des Fermi-Niveaus,  $E_g$ : Bandlücke.

Transparente leitfähige Oxide sind Halbleiter mit Bandlücken von über 3 eV, also sog. *wide band gap*-Halbleiter. Eben diese Bandlücke gewährleistet einerseits die optische

Transparenz (s. Kap. 2.1.2), erfordert jedoch andererseits das Einbringen von Donatorstörstellen zur Erreichung von elektrischer Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Die Erzeugung dieser Störstellen kann dabei sowohl intrinsisch als auch extrinsisch, also durch beabsichtigtes Einbringen von Dotanden, erfolgen (s. Kap. 2.1.1.4). Experimentelle Untersuchungen an stark dotierten TCOs zeigten eine Abhängigkeit der Größe der Bandlücke von der Ladungsträgerdichte [36-40]. Der in diesem Zusammenhang oft zitierte *Burstein-Moss* Effekt, zum ersten Mal beobachtet von *Burstein* und *Moss* an dotiertem InSb [32,33], beruht auf einer teilweisen Besetzung des Leitungsbandes mit Ladungsträgern.

Abb. 2.2 zeigt schematisch die Vorgänge für ein Material mit intrinsischer Bandlücke  $E_{g0}$  bei steigender Ladungsträgerdichte. Im Falle einer n-Typ Dotierung besetzen Elektronen die untersten Energieniveaus des Leitungsbandes. Die zunächst beobachtete Aufweitung der Bandlücke beruht auf zwei Umständen. Erstens untersagt das Pauli-Prinzip die doppelte Besetzung von Elektronenzuständen und zweitens finden optisch erlaubte Übergänge nur vertikal unter Beibehaltung des *Fermi-Moments*  $k_F$  statt. Die Aufweitung der intrinsischen Bandlücke um den Energiebetrag

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_V^*} + \frac{1}{m_C^*} \right) (3\pi^2 N)^{2/3} \quad (2.2)$$

wird als *Burstein-Moss* Effekt bezeichnet (s. Abb. 2.2 (b)), wobei  $m_V^*$  und  $m_C^*$  die effektive Elektronenmasse am Valenzbandmaximum bzw. Leitungsbandminimum und  $N$  die Ladungsträgerdichte darstellen [41].

Neben dieser Vergrößerung kommt es bei höheren Dotierungen aufgrund von Elektron-Elektron- und Elektron-Störstellen-Streuung, sog. *many-body interactions*, zu einer Verkleinerung der Bandlücke [37,42-44]. Dies ist in Abb. 2.2 (c) veranschaulicht und wird im Folgenden näher erläutert.

Nach *Mott* kommt es ab einer bestimmten Ladungsträgerdichte  $N_c$  zu einem Übergang zwischen Isolator- / Halbleiter- und metallischen Eigenschaften (*Mott-Übergang*) [45], welcher auch in amorphen Systemen beobachtet werden kann [46]. Die Größenordnung von  $N_c$  lässt sich anhand von Gl. (2.3), dem sogenannten *Mott-Kriterium* bestimmen [47], wobei  $r_B$  den *Bohrschen Radius* darstellt und  $K$  je nach theoretischem Modell Werte zwischen 0,18 und 0,376 annimmt, üblicherweise mit 0,25 angegeben wird [48]. Experimentelle Befunde zeigten, dass der Übergang materialabhängig ist und gewöhnlich im Bereich  $N_c - 10 N_c$  liegt [49].

$$r_B \cdot N_c^{1/3} = K \quad \text{mit} \quad K \approx 0,25 \quad (2.3)$$

Der Halbleiter / Metall-Übergang für Ladungsträgerdichten  $N \gg N_c$  hat eine Verkleinerung der Bandlücke zur Folge. Die Donatorzustände sind dann völlig delokalisiert und das so entstandene Donator- bzw. Störstellenband überlappt mit dem Leitungsband.

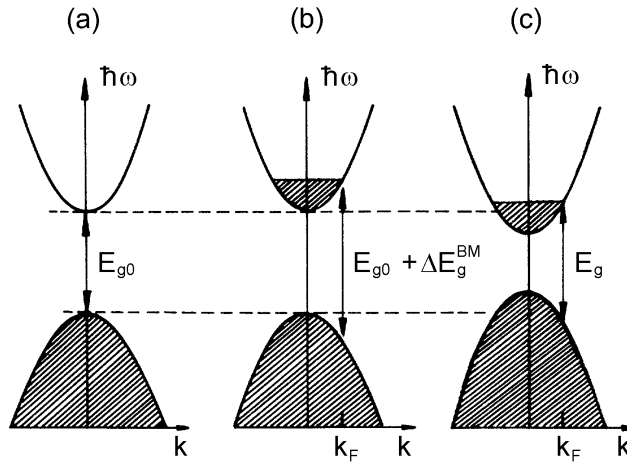


Abb. 2.2. (a) Schematische Bandstruktur eines Halbleiters mit parabolischem Verlauf von Valenz- und Leitungsband und intrinsischer Bandlücke  $E_{g0}$ . (b) Aufweitung der Bandlücke durch Besetzung der untersten Energieniveaus des Leitungsbandes um den Betrag  $\Delta E_g^{BM}$ . (c) Resultierende Bandlücke  $E_g$  unter Berücksichtigung von Elektron-Streuprozessen. Schattierte Flächen geben die besetzten Energiezustände an [39].

Die resultierende Bandlücke eines Halbleiters hoher Ladungsträgerdichte beträgt dann

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} - \Delta E_g^N \quad (2.4)$$

mit dem Beitrag  $\Delta E_g^N$  für die Bandlückenverkleinerung. Aufgrund der beiden gegenläufigen Effekte wird in der Praxis oft eine von der Ladungsträgerdichte unabhängige Bandlücke beobachtet [50,51].

Die effektive Masse der Ladungsträger im Kristallverbund unterscheidet sich aufgrund der Wechselwirkung mit dem periodischen Kristallgitter in der Regel deutlich von der Masse eines freien Elektrons, denn diese ist in der *Effektive-Masse-Näherung* gemäß

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (2.5)$$

und

$$m^* = f \cdot m_e \quad \text{mit} \quad 0 \leq |f| \leq 1 \quad (2.6)$$

umgekehrt proportional zur *Krümmung* des Valenz- bzw. Leitungsbandes und ist somit mit der Bandstruktur  $E(k)$  verknüpft. Bei starker Bandkrümmung ist diese klein, d. h. die Ladungsträger besitzen gemäß Gl. (2.9) eine hohe Mobilität. Ist die effektive Masse darüber hinaus abhängig von der Ladungsträgerdichte (bzw. Fermi-Energie  $E_F$ ), handelt es sich um ein nicht-parabolisches Leitungsband [52]. Diese Abhängigkeit wurde in der Praxis bereits für verschiedene Materialien bestätigt und sollte bei der Bestimmung der intrinsischen Bandlücke und sonstigen theoretischen Berechnungen berücksichtigt werden [39,53-57].

### 2.1.1.2 Elektrische Leitfähigkeit

In Metallen und stark entarteten Halbleitern erfolgt die elektrische Leitung aufgrund freier Elektronen, die sich im Leitungsband befinden. Wie bereits erwähnt, verursachen Störstellen im Kristallgitter eines TCOs durch die energetische Nähe des Störstellenbandes zum Leitungsband metallische Leitfähigkeit. Ist die Zahl der Donatorzustände genügend hoch, liegt das Fermi-Niveau sogar innerhalb des Leitungsbandes; TCOs sind also stark entartete Halbleiter, in denen die Leitungselektronen, analog zum Elektronengas in Metallen, unter Wirkung eines internen oder externen elektrischen Feldes frei beweglich sind.

Das *Ohm'sche Gesetz*

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (2.7)$$

verknüpft die Stromdichte  $\vec{j}$  mit der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  unter Einbeziehung eines Proportionalitätsfaktors, der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$ . Das bewährte Modell freier Elektronen nach der *Drude-Theorie* (s. a. Kap. 2.1.2) behandelt Leitungselektronen als ideales klassisches Gas, wobei sich diese zwischen zwei Stößen frei bewegen, also keine Wechselwirkung sowohl mit den Atomen des Festkörpers als auch untereinander eingehen [58,59]. Demgemäß ergibt sich für die spezifische Gleichstromleitfähigkeit eines Materials

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{\rho_{DC}} = e \cdot \mu \cdot N. \quad (2.8)$$

Der Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit,  $\rho$ , wird als spezifischer Widerstand bezeichnet, während  $e$  die Elementarladung,  $\mu$  die Mobilität und  $N$  die Ladungsträgerdichte symbolisieren. Die Mobilität der Ladungsträger ist von ihrer durchschnittlichen Relaxationszeit  $\tau$  und ihrer effektiven Masse  $m^*$  abhängig, die Relaxationszeit  $\tau$  wiederum von der mittleren freien Weglänge  $\bar{l}$  und der mittleren Driftgeschwindigkeit  $\bar{v}$  der Ladungsträger (s. Gl. (2.9)).

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{\bar{l}}{\bar{v}} \quad (2.9)$$

Besonders hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch Erhöhung sowohl der Ladungsträgerdichte als auch der Mobilität der Ladungsträger erreicht werden kann. Die Mobilität wiederum lässt sich sowohl durch eine Erhöhung der Relaxationszeit als auch durch eine Erniedrigung der effektiven Masse der Ladungsträger beeinflussen. Während eine lange Relaxationszeit, also die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Kollisionen der Ladungsträger mit Störstellen, defektarmes, hoch kristallines Material voraussetzt und somit einen externen Parameter darstellt, impliziert eine niedrige effektive Masse mobile Ladungsträger, die leicht durch eine Kraft bewegt werden können. Diese ist materialspezifisch (intrinsisch).

### 2.1.1.3 Streumechanismen

Die effektive Leitfähigkeit eines Materials ist das Ergebnis von Streueignissen der Ladungsträger. Nach *Bloch* erfolgt in einem perfekten Kristall keine Streuung, lediglich die Störung der Periodizität durch Störstellen und thermische Schwingungen sind die Ursache von Streueignissen [60]. Störstellen wie Kristalldefekte, Verunreinigungen und Korngrenzen stellen die am häufigsten beobachteten Quellen der Streuung von Ladungsträgern dar [18,25,56,61,62].

Reale TCO-Schichten weisen stets einen gewissen Anteil an Defekten auf. Die beobachtete Ladungsträgermobilität  $\mu_t$  in TCO-Schichten ist das Ergebnis von Streueignissen der Ladungsträger an Störstellen des Kristallgitters. Nach der *Matthiessen-Regel* ergibt sich bei Vorliegen von voneinander unabhängigen Streumechanismen mit den Beiträgen  $\mu_i$  für die Gesamtmobilität [63]

$$\frac{1}{\mu_t} = F + \sum_i \frac{1}{\mu_i}, \quad (2.10)$$

wobei der Beitrag  $F$  neben Einflüssen der Kristallstruktur auch Schichtdickeneinflüsse berücksichtigt. Jede Unterbrechung der Periodizität im Inneren des Kristallgitters stellt einen Fehler in der Kristallstruktur dar, an dem es zur Streuung von Ladungsträgern kommen kann. Je nach Art der Defekte unterscheidet man zwischen neutralen [64] und ionisierten Störstellen [65,66], wobei die letztgenannten im Falle von dotierten TCO-Schichten den größten Einfluss auf die Leitfähigkeit haben [67-69]. Theoretischen Berechnungen zufolge ergibt sich nach *Brooks et al.* [70] im Falle der Streuung an ionisierten Störstellen (SIS) in erster Näherung eine Abhängigkeit

$$\mu_{SIS} \propto \frac{T^{3/2}}{N_i}, \quad (2.11)$$

d. h. eine Zunahme der Mobilität  $\mu_{SIS}$  mit abnehmender Konzentration ionisierter Streuzentren  $N_i$  und steigender Temperatur  $T$ . Lediglich in stark entarteten Halbleitern ist die Temperaturabhängigkeit der Streuung an ionisierten Störstellen vernachlässigbar und es ergibt sich nach *Johnson et al.* eine Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität  $\mu_{SIS}$  von der Ladungsträgerdichte  $N$  [71]:

$$\mu_{SIS} \approx \frac{4 \cdot e}{h} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{1/3} N^{-2/3}. \quad (2.12)$$

Oft werden in TCO-Schichten mit hoher Ladungsträgerdichte höhere Mobilitäten beobachtet, als es die Theorie der Streuung durch ionisierte Störstellen zulässt. Diese Diskrepanz wird häufig dadurch erklärt, dass die hohe Zahl der Ladungsträger eine Ladungsabschirmung der ionisierten Störstellen bewirkt und damit die Anzahl der Streueignisse reduziert [72].

Neben den oben erwähnten punktuellen Störstellen haben auch Grenzflächen, wie z. B. Korngrenzen und die Schichtoberfläche selbst, einen negativen Einfluss auf die Mobilität der Ladungsträger. Vor allem in polykristallinem Schichtmaterial beeinflussen Korngrenzen den

Leitungsmechanismus eher als das Bulk-Material der Kristallite [73,74]. So kommt es aufgrund einer Variation der chemischen Zusammensetzung an den Korngrenzen zu einer Unterbrechung der Periodizität des Kristallgitters und somit zu einer großen Ansammlung von Haftstellen für Ladungsträger [75-77]. Diese Anhäufung von Ladungen führt zu einer Potentialbarriere für die übrigen freien Ladungsträger und erhöht so den Widerstand des Bereichs der Korngrenze. Mit steigender Ladungsträgerdichte nimmt auch die Zahl der an den Korngrenzen festgehaltenen Ladungen, und damit die Potentialbarriere, zu. Steigt die Ladungsträgerdichte weiter an, liegt das Fermi-Niveau über der Potentialbarriere, und verbleibende Ladungsträger vermögen diese nahezu ungehindert zu passieren [57]. Nach Erkenntnissen aus theoretischen Modellen kommt es gar zu einer Erniedrigung der Energie der Potentialbarriere mit steigender Ladungsträgerkonzentration [78].

Das am häufigsten verwandte theoretische Modell zur Beschreibung von Transportphänomenen in polykristallinen Schichten geht zurück auf *Petritz* [79], welches im Folgenden von *Seto* leicht abgewandelt wurde [80]. Demgemäß ergibt sich für die durch Korngrenzenstreuung (KGS) begrenzte Mobilität

$$\mu_{KGS} = \mu' \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \Phi_b}{k \cdot T}\right) \quad (2.13)$$

mit

$$\mu' = \sqrt{\frac{G^2 \cdot e^2}{2\pi \cdot m^* \cdot k \cdot T}} \quad (2.14)$$

und

$$\Phi_b = k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right). \quad (2.15)$$

Die beobachtete Mobilität  $\mu_{KGS}$  in polykristallinen Schichten ist demnach abhängig von der Temperatur, der Korngröße  $G$  und der Potentialbarriere  $\Phi_b$ , welche maßgeblich vom Verhältnis der Ladungsträgerdichten im Kristallit ( $N_1$ ) und in der Korngrenze ( $N_2$ ) bestimmt wird. Abb. 2.3 zeigt den nach Gl. (2.13) berechneten Verlauf der Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit der Potentialbarriere  $\Phi_b$  für unterschiedliche Korngrößen  $G$  bei einer Ladungsträgerdichte von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Besonders hervorzuheben ist die drastische Abnahme der Mobilität unter  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Kristallite von  $10 \text{ nm}$  bei einer Potentialbarriere von  $0,1 \text{ eV}$ . Zwar liegen typische Werte für  $\Phi_b$  in Schichten stark entarteter TCOs im Bereich von  $0,01 \text{ eV}$  [55] bis  $0,1 \text{ eV}$  [81], für Halbleitermaterialien mit geringer Ladungsträgerdichte wurden jedoch experimentelle Werte von  $0,1 \text{ eV}$  [82] bis zu  $1,5 \text{ eV}$  ermittelt [83].

Bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften kann man eine Potentialbarriere als zwei in Reihe geschaltete Schottky-Kontakte auffassen [84]. Der Leitungsmechanismus durch solche Korngrenzen ist somit stark temperaturabhängig. Während der Ladungstransport bei geringen Dotierungen bzw. hohen Temperaturen thermisch aktiviert ist (Schottky - Emission bzw. thermische Elektronenemission), wird der Transport bei tiefen Temperaturen bzw. einer schmalen und energetisch hohen Potentialbarriere als Tunneln der Ladungsträger durch die Potentialbarriere gedeutet [83].

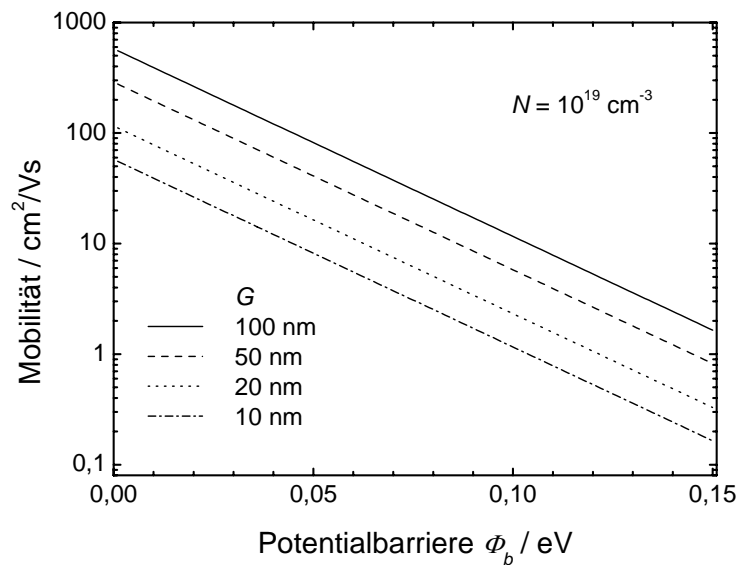


Abb. 2.3. Einfluss der Höhe der Potentialbarriere  $\Phi_b$  auf die Mobilität bei unterschiedlicher Kristallitgröße  $G$  (berechnet nach Gl. (2.13)) [85].

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Schichtmaterials lassen sich im Falle von TCO-Materialien drei prinzipielle Arten von Korngrenzen unterscheiden (bez. üblicher Modelle von Korngrenzen in Metallen bzw. Halbleitern s. [86]):

1. Bei weitgehend homogener Verteilung der Defekte (z. B. reines, undotiertes  $\text{SnO}_2$ , s. Kap. 2.2.2) stellen Korngrenzen lediglich eine Fehlordnung im Kristallgitter dar. Auch solche Fehlordnungen fungieren jedoch als Haftstellen für Ladungsträger, welche an den Korngrenzen immobilisiert werden und eine Potentialbarriere ausbilden. Der Einfluss dieser Art der Korngrenzenstreuung ist jedoch nur von Bedeutung, wenn die Kristallitgröße kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger, d. h. unter 10 nm. Die Breite solcher Korngrenzenbereiche wird in der Literatur häufig mit deutlich weniger als 1 nm angegeben [75].
2. Im Falle herkömmlicher TCO-Schichten, d. h. Zweikomponentensystemen mit geringem Gehalt einer Dotand-Komponente (z. B.  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , üblicherweise 6 Atom% Sn, s. Kap. 2.2.1), kann es an Korngrenzen zu einer Segregation von Dotandatomen kommen unter der Annahme, dass der Gehalt der Dotandatome in den Korngrenzen nicht deren Löslichkeitsgrenze in dem Wirtsmaterial übersteigt, d. h. es nicht zu einer Phasenseparation kommt. Diese Segregation hat zur Folge, dass das Bulk-Material der Kristallite an Dotand verarmt und das Material der Korngrenzen eine erhöhte Zahl an ionisierten Störstellen aufweist, was letztendlich zu einer Änderung der Ladungsdichteverteilung [86] und einer damit einhergehenden erhöhten Streuung der Ladungsträger in diesem Bereich führt [87]. Neben der Segregation beabsichtigt hinzugefügter Dotanden kann auch eine Variation des O-Gehaltes an der Oberfläche von Kristalliten die Ursache von Haftstellen für Ladungsträger darstellen [88]. Der Bereich der Korngrenzen kann in diesem Fall eine Breite von 1 nm deutlich überschreiten [89].



3. Handelt es sich bei dem Schichtmaterial um stöchiometrische Phasen ternärer Systeme (z. B.  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ , s. Kap. 2.2.4), kann es an den Korngrenzen nicht nur zu einer Segregation eines Metallkations kommen, sondern vielmehr zur Phasenseparation unter Ausscheidung einer thermodynamisch stabilen Zweitphase. Zusätzlich kann unterschieden werden, ob die ausgeschiedene Zweitphase amorph oder kristallin vorliegt. Der nun beobachtete Gesamtwiderstand ergibt sich dann als Summe der Einzelwiderstände von in Reihe geschalteten separierten Phasen. Ist eine der Phasen elektrisch isolierend und belegt zudem die Oberfläche von leitfähigen Kristalliten, ist die Leitfähigkeit durch die Schicht erheblich gestört. Die Breite dieser Art von Korngrenzen kann unter Umständen, je nach Kristallitgröße der Hauptphase, bis zu einigen 10 nm betragen.

Zumeist liegt in realen Systemen eine Mischung der drei oben beschriebenen Grenzfälle vor. In kommerziellen ZnO-Pulvern wurde beispielsweise eine Segregation erheblicher Mengen an Verunreinigungen gefunden, wobei sich die Ausdehnung der Korngrenzen auf einige Atome beschränkt [90] oder große Bereiche der Kristallitoberflächen mit einer meist amorphen Zweitphase belegt sind [91] (s. auch V in  $\text{ZrO}_2$  [92], Nd in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [93]). In Bezug auf TCO-Materialien existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen, in denen eine Segregation von Dotanden an die Korngrenzen bzw. die Ausscheidung von Fremdphasen beobachtet wird, was in der Regel eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften zur Folge hat [54,94-96]. Andererseits führt eine Ansammlung von Verunreinigungen an den Korngrenzen zu Kristalliten höherer Reinheit, wodurch die Anzahl der Streuereignisse innerhalb der Kristallite abnimmt und die Relaxationszeit bzw. die Mobilität der Ladungsträger lokal steigt [97]. Die beabsichtigt herbeigeführte Segregation von Dotanden zu bestimmten Bereichen (*zone-confining process*) kann auch dazu genutzt werden, die Anzahl der Defekte in Kristalliten zu minimieren und so die Ladungsträgermobilität durch schichtweise Abfolge von undotiertem und dotiertem Material um ein Vielfaches zu steigern [98]. Meist wird angenommen, dass bei genügend großen Kristalliten die Korngrenzenregionen vernachlässigbar klein sind, so dass Korngrenzenstreuung speziell für Schichten stark entarteter Halbleiter ( $N > 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) nur einen untergeordneten Einfluss auf die Gesamtmobilität der Ladungsträger ausüben kann [99]. Neueren Untersuchungen an heteroepitaktischen Al-dotierten ZnO-Schichten auf Saphir zufolge wird jedoch selbst in Schichtmaterial hoher kristalliner Qualität für Ladungsträgerkonzentrationen kleiner  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  der Ladungstransport durch Korngrenzeneffekte begrenzt [100], welche auf geladene Störstellen infolge einer Segregation von Dotandmaterial zurückgeführt werden. Eine absichtliche Herbeiführung der Segregation einer Fremdphase macht man sich beispielsweise bei Varistoren zu Nutze [101,102].

Neben stationären Defekten können auch temporäre Gitterschwingungen aufgrund von optischen und akustischen Phononen die Ursache von Streuereignissen sein [103,104]. Für diese ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit gemäß (PS: Streuung durch Phononen)

$$\mu_{PS} \propto T^{-\frac{3}{2}}. \quad (2.16)$$

Da reale TCO-Schichten jedoch in der Regel eine hohe Defektdichte besitzen und sich diese Mechanismen zudem nur bei hohen Temperaturen bemerkbar machen, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Ein Vergleich der beobachteten Transportphänomene in unterschiedlichen TCO-Materialien lässt Bereiche von Ladungsträgerdichten erkennen, in denen bestimmte Streumechanismen vorzuherrschen scheinen [14,105] (Abb. 2.4). Diese Bereiche sind bereits für unterschiedliche Materialien beobachtet worden, die genauen Werte der Ladungsträgerdichten können jedoch je nach Material und Herstellungsmethode variieren. So wird die Mobilität der Ladungsträger für Ladungsträgerdichten kleiner  $\sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  von Effekten der Korngrenzen bestimmt. Übersteigt  $N$  den Wert von  $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , bestimmen die Transporteigenschaften des Bulk-Materials die effektive Mobilität, wobei im Zwischenbereich beide Streuprozesse die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. In Schichten mit Ladungsträgerdichten über  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  wurde beobachtet, dass Leitungsmechanismen vor allem durch die Streuung der Ladungsträger an ionisierten Störstellen beeinflusst wird [106].

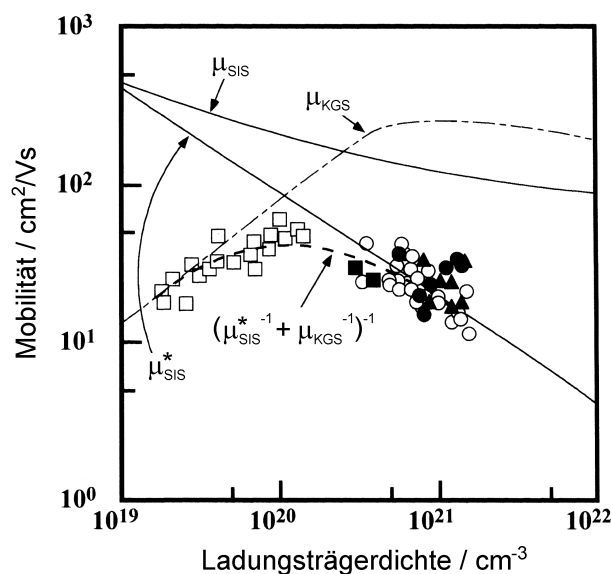


Abb. 2.4. Hall-Mobilität der Ladungsträger in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte in Schichten von undotiertem ZnO ( $\square$ ) bzw. ZnO:Al ( $\circ, \bullet$ ), ZnO:Ga ( $\blacktriangle$ ) und ZnO:B ( $\blacksquare$ ). Die durchgezogenen Linien  $\mu_{SIS}$  und  $\mu_{SIS}^*$  sind die anhand der Theorie nach Brooks [70] und Dingle [65] berechneten Abhängigkeiten der Mobilität von der Ladungsträgerdichte aufgrund der Streuung an ionisierten Störstellen ( $\mu_{SIS}^*$  unter Berücksichtigung eines nicht-parabolischen Leitungsbandes). Die gestrichelte Linie  $\mu_{KGS}$  repräsentiert die berechnete Abhängigkeit durch Korngrenzenstreuung [105].

Ein Vergleich elektrischer Eigenschaften dünner TCO-Schichten unterschiedlicher Kristallinität zeigt, dass polykristallines und epitaktisches Schichtmaterial mit einer Ladungsträgerdichte zwischen  $4 \times 10^{19}$  und  $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  praktisch gleiche Ladungsträgermobilität aufweisen [107,108], die Korngrenzen in diesem Bereich der Ladungsträgerdichte also eine untergeordnete Rolle spielen und die elektrischen Eigenschaften vielmehr von der Anzahl der Verunreinigungen dominiert werden. Andererseits kann mittels epitaktischen Wachstums oft eine höhere Homogenität der Dotierung beobachtet werden, ohne dass es zu einer merklichen Segregation an den Korngrenzen kommt. In diesem Fall ist die Mobilität aufgrund geringerer Korngrenzenstreuung sehr viel höher als in polykristallinem Material [109].

Die obigen Ausführungen bezüglich der Streuung von Ladungsträgern an Korngrenzen lassen vermuten, dass eine wünschenswert hohe elektrische Leitfähigkeit in jedem Fall eine hohe Kristallinität des Materials voraussetzt. Dies scheint zumindest für Metalle zuzutreffen, da deren spezifischer Widerstand in amorphem Material typischerweise um einen Faktor 100 höher ist als in kristallinem. Die Ursache hierfür liegt in der zum interatomaren Abstand vergleichbar großen Wellenlänge der Elektronen, welche aufgrund der fehlenden Fernordnung im amorphen Material stark gestreut werden. Im Falle von amorphem  $\text{In}_2\text{O}_3$  fanden *Bellingham et al.* einen nur um den Faktor 2 höheren spezifischen Widerstand im Vergleich zu polykristallinem Material [67,110,111]. Sie ermittelten eine mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen von 3 bis 6 nm, während der interatomare Abstand lediglich 0,2 nm betrug. In diesem Fall ändert sich das Störpotential, welches auf ein Elektron wirkt, sehr oft in der Größenordnung der freien Weglänge, während die resultierende Störung der Elektronen durch die Unordnung des amorphen Zustandes minimal ist.

#### 2.1.1.4 Defekte und Dotierung

Die Konzentration von Ladungsträgern im Leitungsband eines Festkörpers wird im Wesentlichen von dessen Bandlücke  $E_g$  in Abhängigkeit der Fermi-Energie  $E_F$  bestimmt. In einem perfekten stöchiometrischen Halbleiter mit großer Bandlücke ( $E_g > 3,1$  eV) liegt das Fermi-Niveau in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband, bei Raumtemperatur ist also keine elektrische Leitfähigkeit beobachtbar. Durch das Einbringen von Defekten in das Kristallgitter ist es jedoch möglich, Störstellenniveaus dergestalt zu erzeugen, dass diese entweder energetisch unmittelbar unterhalb des Leitungsbandes liegen oder sich in diesem befinden, bei hoher Konzentration gar ein Störstellenband ausbilden. Können sich die Elektronen in diesem Band frei bewegen, ist der Halbleiter *entartet* und zeigt eine den Metallen ähnliche elektrische Leitfähigkeit, auch bei Raumtemperatur.

Der Einfluss der Dotierung auf die Bandstruktur des Wirtsmaterials ist in Abb. 2.5 schematisch am Beispiel des  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (bzw.  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}/\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ) dargestellt [112]. Sowohl Sauerstofffehlstellen als auch die Substitution von  $\text{In}^{3+}$  durch  $\text{Sn}^{4+}$  generieren für kleine  $x$  Donatorniveaus direkt unterhalb des Leitungsbandes, das Fermi-Niveau  $E_F$  liegt also noch innerhalb der Bandlücke. Durch die geringe Aktivierungsenergie von  $\sim 0,03$  eV befindet sich auch bei Raumtemperatur eine geringe Zahl von Ladungsträgern im Leitungsband. Für große  $x$  überlappen einzelne Störstellenniveaus zu einem Störstellenband und die steigende Ladungsträgerdichte hebt das Fermi-Niveau in das Leitungsband. Der Halbleiter ist nun stark entartet und zeigt metallisches Verhalten.

In polykristallinem Material ist die maximal erreichbare Ladungsträgerdichte durch die Löslichkeit der Störstellen im Wirtsmaterial begrenzt. Wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, segregieren Dotanden bzw. Defekte an den Korngrenzen und können u. U. Fremdphasen bilden. Der Begriff *Störstelle* umfasst jegliche Art von Defekten, die im Kristall bzw. in polykristallinem Material vorliegen und können im Falle *intrinsischer Störstellen* auf intrinsische Verunreinigungen des Materials bzw. eine Abweichung der Stöchiometrie zurückgeführt werden. Demgegenüber versteht man unter *extrinsischen Störstellen* das Einbringen von Fremdatomen in das Wirtsmaterial, was sowohl beabsichtigt als auch unbeabsichtigt geschehen kann.

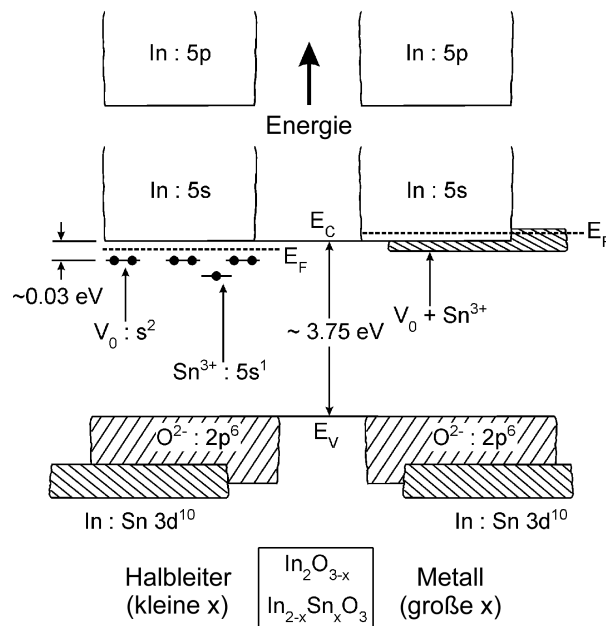


Abb. 2.5. Schematische Darstellung des Einflusses von Störstellen auf die Bandstruktur von  $\text{In}_2\text{O}_3$  bei unterschiedlichem Gehalt an Sn-Dotand und Sauerstofffehlstellen [62,112].

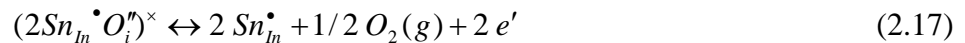
Die in üblicherweise zur Verwendung kommenden n-typ TCO-Materialien (bezüglich spezifischer Dotanden herkömmlicher TCOs s. Kap. 2.2) ablaufenden Mechanismen der Ladungsträgergenerierung umfassen zum einen die Dotierung mit im Vergleich zum Wirtsmaterial höherwertigen Kationen bzw. Anionen und zum anderen die Generierung einer Unterstöchiometrie bezüglich des Sauerstoffs. Bei der Substitution eines Kations des Wirtsmaterials durch ein um eins höherwertigen andersartigen Kation wird zur Beibehaltung der Ladungsneutralität ein Elektron an das Kristallgitter abgegeben. Analog erfolgt die Elektronenabgabe bei der Substitution eines Sauerstoffatoms durch negativ einwertige Atome (Halogen). Entscheidend für die Aktivität der Dotanden ist dabei deren effektiver bzw. störungsarmer Einbau in das Kristallgitter des Wirtsmaterials. So wurde beobachtet, dass Dotanden nur in kristallinem Material aktiv zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte beitragen, in amorphem Material hingegen lediglich als neutrale bzw. ionisierte Störstellen fungieren und elektrisch inaktiv bleiben [110,113]. Der Einbau eines Dotandatoms in einen Kristallgitterplatz des Wirtsmaterials ist also eine Voraussetzung für dessen elektrische Aktivität im Gesamtsystem. In ternären Materialien wie z. B.  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  ist es zudem möglich, dass es bei leichter Abweichung von der Idealstöchiometrie und der Belegung eines Cd-Platzes durch ein Sn-Atom zu einer *Selbstdotierung* des Materials kommt [114].

Zusätzlich zu dem einfachen Modell der Substitution wurde auch vielfach über die je nach Dotierungsgrad vorliegende Bildung neutraler Komplexe bestehend aus Dotand und Sauerstoff spekuliert, welche u. U. nur nach Reduktion in ionisierter Form vorliegen und zur Leitfähigkeit beitragen können [106,115,116].

Generell sind die elektrischen Eigenschaften abgeschiedener TCO-Schichten stark von der während der Schichtausbildung vorhandenen bzw. während einer Nachbehandlung eingesetzten Atmosphäre abhängig. Durch eine Abscheidung von TCO-Schichten bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck oder durch eine nachträgliche Behandlung in reduzierender Atmosphäre wird auch im Falle undotierter TCO-Schichten eine elektrische Leitfähigkeit

beobachtet, wobei die Reduktion die Kristallinität der Schicht nicht beeinflussen und möglichst nicht bis zu den Elementen führen sollte. Diese Sensibilität der elektrischen Eigenschaften auf den Sauerstoffgehalt der Schicht beruht auf einer Unterstöchiometrie bezüglich des Gehaltes an Gittersauerstoff und wird häufig auf das Vorliegen von Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter zurückgeführt [117-120]. Als Folge der Behandlung einer TCO-Schicht unter reduzierenden Bedingungen (z. B. CO/CO<sub>2</sub> [106], N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) sind jedoch auch andere Reaktionen denkbar (in Kröger-Vink-Notation):

1. Aktivierung von neutralen Komplexen (hier am Beispiel von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn [106])



2. Erzeugung von Sauerstofffehlstellen  $V_o^{\bullet\bullet}$  aus Gittersauerstoff  $O_o$



3. Einlagerung von H<sub>2</sub> bzw. atomarem H in das Kristallgitter [121]
4. Entfernung von Lösungsmittelresten aus Poren [122]
5. Entfernung von an den Korngrenzen chemisorbiertem Sauerstoff bzw. Wasser [88]

Die anhand von Gleichung (2.18) erwartete Dotierungseffizienz von zwei Elektronen pro Sauerstofffehlstelle konnte in der Praxis nicht bestätigt werden. *Bellingham et al.* beobachteten in ITO-Schichten, dass nur etwa 10% der Sauerstofffehlstellen in der Lage sind, zwei Elektronen an das Leitungsband abzugeben [123] und auch in anderen Systemen ist die Ladungsträgerdichte oft höher als die Anzahl der Sauerstofffehlstellen [124]. Darüber hinaus handelt es sich bei Sauerstofffehlstellen nach theoretischen Berechnungen um Störstellen mit tiefliegenden Donatorniveaus (*deep donors*) [125,126].

Das Phänomen der intrinsischen n-Typ Leitfähigkeit undotierter Oxide z. B. der Metalle Zn, Sn, In und Cd wurde meist natürlichen Defekten, wie beispielsweise im Falle des ZnO Sauerstoff- oder Zinkfehlstellen, bzw. Sauerstoff- und Zink-Zwischengitteratomen, zugeschrieben [127]. Nach theoretischen Berechnungen [128] scheinen natürliche Defekte in ZnO, die durch den unbeabsichtigten Einbau von Verunreinigungen verursacht werden, jedoch nicht in dem bisher angenommenen Maße für die beobachtete Leitfähigkeit verantwortlich zu sein. Gerade durch Behandlung unter Formiergas kann es, analog zu einer H<sub>2</sub>-Plasmabehandlung [129], zu einer Einlagerung von H<sub>2</sub> in das Schichtmaterial kommen. Von vielen Verbindungshalbleitern (z. B. ZnSe, GaN) ist bekannt, dass ein Einbau von Wasserstoff zu einer Kompensierung der Leitfähigkeit führt, da der Donator-/Akzeptorübergang von atomarem Wasserstoff in diesen Materialien inmitten der Bandlücke liegt [130]. Die Entdeckung, dass dieser Übergang auf einer absoluten Energieskala in unterschiedlichen Materialien eine universell gültige energetische Lage einnimmt [131], macht die Funktion des Wasserstoffs abhängig von der Bandstruktur des Wirtsmaterials.

In Oxiden mit hoher Elektronenaffinität wie ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [121,132], TiO<sub>2</sub> [133] und PbTiO<sub>3</sub> [134] liegt das durch Wasserstoff erzeugte Störstellenniveau über dem Leitungsbandminimum und fungiert demgemäß als flacher Donator. Gerade für PbTiO<sub>3</sub> zeigten Berechnungen, dass der Einbau von Wasserstoff durch Anbindung eines Protons an Gittersauerstoff unter Ausbildung einer Hydroxylgruppe realisiert wird [134], was auch anhand von FTIR-Messungen an SrTiO<sub>3</sub> [135] und durch Experimente an ähnlichen

Materialien bestätigt werden konnte [136,137]. Bereits in den 1950er Jahren wurde in ZnO eine Steigerung der Leitfähigkeit mit zunehmendem H<sub>2</sub>-Gehalt beobachtet [138,139] und vor allem neuere Arbeiten konnten die Funktion als flacher Donator von in ZnO und andere Verbindungen eingelagertem Wasserstoff sowohl theoretisch voraussagen [133] als auch in der Praxis bestätigen [132,140,141]. So liegt die Vermutung nahe, dass eine Leitfähigkeitserhöhung nach Formiergasbehandlung nicht nur auf die Generierung von Sauerstofffehlstellen, sondern die Ladungsträgergenerierung vielmehr auf eine Einlagerung von Wasserstoff im Sinne einer Wasserstoff-Dotierung unter Bildung von Komplexen der Form  $(O_oH_i)^\bullet$  zurückzuführen ist [142]. Diese Vermutung konnte u. a. durch Elektronenspinresonanz-Messungen an H-dotierten ZnO-Schichten bestätigt werden [143]. Wie Untersuchungen von Diffusionsprozessen in ZnO zeigten, weisen diese OH-Ionen geringe Ionisierungsenergien auf [144]. Eine weitere mögliche Funktion von Wasserstoff in ZnO ist die Passivierung von Akzeptorzentren [145]. Erhöhte Wasserstoffkonzentrationen wurden demgemäß bereits in zahlreichen gesputterten TCO-Schichten anderer Materialien beobachtet.

Abschließend bleibt noch zu erwähnen, dass Defekte in Halbleitern quantenmechanisch betrachtet die Struktur des Bandlückenbereichs beeinflussen. Dieser Umstand macht sich insbesondere bezüglich des optischen Verhaltens in der Nähe der Bandkante durch Phänomene bemerkbar, wie sie in Kap. 2.1.2.3 beschrieben werden. Die elektrische Leitung in amorphen Halbleitern bzw. in solchen eingeschränkter Kristallinität verbunden mit hoher Störstellendichte erfolgt gemäß *Mott* aufgrund der hohen Zustandsdichte am Fermi-Niveau nach einem Hüpfmechanismus der Ladungsträger [146]. Bei diesem sog. *variable-range hopping* der Ladungsträger von einem lokalisierten Zustand in der Nähe des Fermi-Niveaus zum nächsten handelt es sich um ein quantenmechanisches Tunneln, welches durch Phononen unterstützt wird [147]. Die räumliche und energetische Reichweite der Tunnelprozesse ist stark temperaturabhängig und demgemäß ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit in diesem Falle die Abhängigkeit

$$\sigma(T) \propto \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right), \quad (2.19)$$

wobei  $A$  eine Konstante darstellt. Die starke Lokalisierung der Ladungsträger innerhalb der *Mobilitätslücke* (für weitere Ausführungen s. Kap. 2.1.2.3) macht sich durch deren hohe effektive Masse und der damit einhergehenden geringen Mobilität in diesem Bereich bemerkbar. Die nach einem Modell von *Singh* berechneten effektiven Elektronenmassen beispielsweise für wasserstoffdotiertes amorphes Silicium (a-Si:H) liegen im Bereich von  $m_{ber}^* \approx 6,3 - 7,1 m_0$  [148] (vgl.  $m_{ber}^* \approx 0,3 m_0$  im Falle des degenerierten Elektronengases in kristallinem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, ITO [50]).

### 2.1.1.5 Austrittsarbeit

Durch die Störung der kristallografischen Symmetrie an der Oberfläche eines Festkörpers treten dort elektronische Zustände auf, die eine veränderte Dichte und demzufolge eine veränderte Ladung oberflächennaher Schichtanteile zur Folge haben [149]. Aufgrund der dadurch ausgebildeten Raumladungsrandschicht (*Dipolschicht*) der Oberfläche kommt es zu einer Krümmung des Potentials der Oberflächenzustände (*Bandverbiegung*) und es bedarf der Überwindung einer zusätzlichen Energieschwelle, um ein Elektron vom Festkörperinneren

über die Oberfläche nach außen abzuführen. Diese charakteristische Leistung wird als *Austrittsarbeit* ( $\phi$ ) bezeichnet, deren Ermittlung wichtige Erkenntnisse über den elektronischen Zustand von Oberflächen liefern kann.

Die Austrittsarbeit wird im Allgemeinen definiert als die Differenz zwischen Fermienergie an der Oberfläche und der Energie des Vakuums. In Metallen und stark entarteten Halbleitern hoher Ladungsträgerkonzentration gilt

$$\phi = E_{\text{vak}} - E_F. \quad (2.20)$$

Im Falle typischer Halbleiter befinden sich im Bereich des Fermi-Niveaus normalerweise keine Zustände. Zur Definition der Austrittsarbeit werden zu diesem Zweck die Größen Elektronenaffinität ( $\chi$ , Abstand zwischen Leitungsbandkante und Vakuumniveau) und Ionisierungsenergie ( $I$ , Abstand zwischen Valenzbandkante und Vakuumniveau) eingeführt. Werden zusätzlich die oben erwähnte Bandverbiegung  $e\Delta V_S$  und die Energie der Bandkanten  $E_C$  und  $E_V$  im Inneren des Festkörpers (Index  $i$ ) berücksichtigt, folgt für die Austrittsarbeit (s. Abb. 2.6 [150])

$$\phi = E_{\text{vak}} - E_F = \chi + (E_C - E_F)_i + e\Delta V_S \quad (2.21)$$

bzw.

$$\phi = I - (E_F - E_V)_i + e\Delta V_S. \quad (2.22)$$

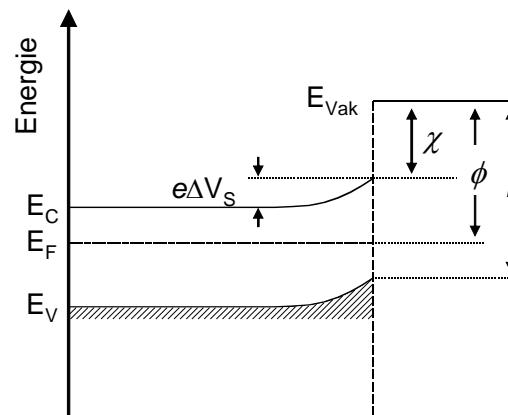


Abb. 2.6. Schematische Darstellung des Potentialverlaufs im Oberflächenbereich von Halbleitern mit Verdeutlichung der Bandverbiegung aufgrund der Ausbildung einer Dipolschicht in Oberflächennähe. Zur Erklärung der Zeichen siehe Text (nach [150]).

Demgemäß lässt sich eine Änderung der Austrittsarbeit aufteilen in Anteile der Dipolbelegung der Oberfläche, also eine Änderung von  $\chi$  bzw.  $I$ , Anteile der Bandverbiegung, beschrieben durch  $e\Delta V_S$  und Anteile der Lagen von Valenz- und Leitungsband relativ zum Fermi-Niveau des Festkörperinneren, beschrieben durch  $(E_C - E_F)_i$  bzw.  $(E_F - E_V)_i$ . Während die beiden erstgenannten Anteile vor allem durch eine Änderung der chemischen bzw. kristallografischen Beschaffenheit der Oberfläche, wie z. B. adsorbierte Spezies, Gitterstörungen, kristalline Orientierung und Verunreinigungen

beeinflusst werden, ist der letztgenannte Anteil im Wesentlichen von der Zusammensetzung des Festkörpers abhängig.

## 2.1.2 Optische Eigenschaften

Die Transparenz im sichtbaren Spektralbereich ist neben der elektrischen Leitfähigkeit die namensgebende Eigenschaft von TCOs. Analog zu den elektrischen Eigenschaften von TCO-Schichten (s. Kap. 2.1.1.2) werden auch die optischen Eigenschaften von Parametern wie der Ladungsträgerdichte, der effektiven Masse der Ladungsträger und deren Relaxationszeit maßgeblich beeinflusst.

Abb. 2.7 zeigt ein typisches Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektrum einer TCO-Schicht auf Glas. Bei näherer Betrachtung der Spektren lassen sich fünf Hauptmerkmale (A bis E in Abb. 2.7) der optischen Charakteristik erkennen.

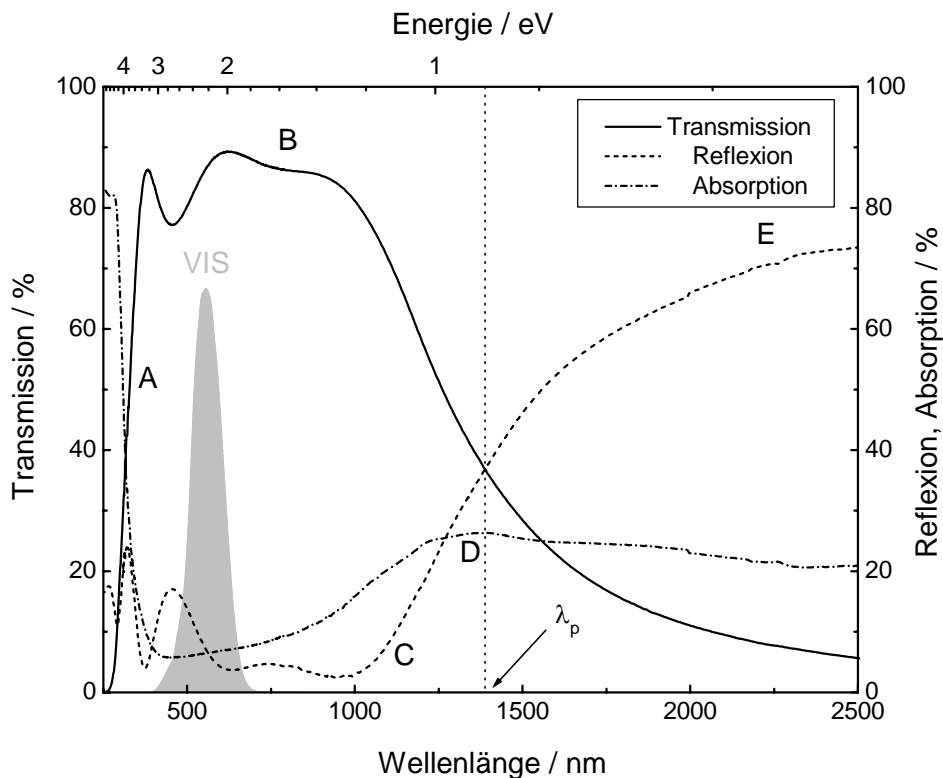


Abb. 2.7. Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektrum einer ITO-Schicht auf Glas.  $\lambda_p$ : Plasmawellenlänge, A: Fundamentale Absorption, B: Plasmawellenlänge, C: Absorption, D: Reflexion, E: Transmission (Dielektrikum, Erläuterungen siehe Text).

Für Wellenlängen unter 500 nm bzw. Energien über 2,5 eV macht sich die fundamentale Absorption an der optischen Bandlücke des TCO-Materials durch drastische Zunahme der Absorption bzw. Abnahme der Transmission bemerkbar (Punkt A). Beim Übergang zu Punkt B verhält sich der Halbleiter wie ein Dielektrikum und besitzt in diesem Bereich



aufgrund eines geringen Wertes des Absorptionskoeffizienten eine hohe Transmission. Schichtdickenabhängige Interferenzen führen zu Oszillationen im Transmissions- und Reflexionsspektrum. Während die Transmission mit steigender Wellenlänge abnimmt, kommt es ab Punkt C zu einem Anstieg der Reflexion und Absorption. Die Lage des Maximums der Absorption in Punkt D ist gleichzeitig die Wellenlänge des Schnittpunkts von Transmissions- und Reflexionskurve und wird als *Plasmawellenlänge*  $\lambda_p$  bzw. *Plasmakante* bezeichnet. Diese tritt auf, wenn die Frequenz des einfallenden Lichtes mit der Resonanzfrequenz des sich im Leitungsband befindlichen Elektronengases (*Plasma*) übereinstimmt. Bei dieser Wellenlänge ist der Energietransfer zwischen der elektromagnetischen Strahlung und dem Elektronengas am größten, die Absorption ist hier maximal. Für längere Wellenlängen bis in den IR-Bereich (Punkt E) wird das optische Verhalten von TCO-Schichten weitgehend von den Eigenschaften der freien Leitungselektronen beeinflusst, die Schichten zeigen analog zu Metallen eine hohe Reflexion. Demgemäß ist der transparente Bereich einer TCO-Schicht zum UV-Bereich hin durch die optische Bandlücke und gegenüber dem IR-Bereich durch die Plasmakante begrenzt.

Zur mathematischen Simulation der oben erwähnten Vorgänge ist es je nach Energiebereich notwendig, unterschiedliche Modelle heranzuziehen. Während das Verhalten im Bereich des IR bis hin zum Sichtbaren von freien Elektronen geprägt wird und demnach das *Drude-Modell* des freien Elektronengases herangezogen werden kann, erfolgt die Beschreibung der Vorgänge an der Bandlücke unter Einbeziehung der Quantenmechanik. TCOs repräsentieren also eine Gruppe von Materialien, für deren Beschreibung sowohl das klassische Teilchenmodell als auch quantenmechanische Vorgänge berücksichtigt werden müssen.

Im Folgenden soll nun genauer auf die einzelnen Bereiche in Abb. 2.7 eingegangen werden, die Einflüsse einzelner elektrischer Parameter auf das optische Verhalten von TCO-Schichten werden in Kap. 2.1.3 näher behandelt. Die hier aufgeführten Gleichungen sollen allgemeine Zusammenhänge der spezifischen Größen verdeutlichen, für ausführliche Herleitungen sei auf entsprechende Literatur verwiesen [152].

### 2.1.2.1 Einfluss des freien Elektronengases

Im Bereich großer Wellenlängen (sichtbar bis IR) erfolgt die Beschreibung der optischen Eigenschaften von TCO-Schichten analog zu denen der Metalle zweckmäßigerweise mittels des *Drude-Modells* [58]. In diesem klassischen Modell werden Elektronen als ein *Gas* von ununterscheidbaren Partikeln angenommen, die untereinander elastische Stöße ohne weitreichende Coulomb-Wechselwirkung ausüben. Die Elektronen befinden sich vor und nach einem Stoß im thermischen Gleichgewicht, die Relaxationszeit  $\tau$  beschreibt die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen. Die Atomrümpfe des Kristallgitters werden als stationär angenommen; ihre positive Ladung kompensiert die der Elektronen.

Die Wirkungsweise eines elektromagnetischen Feldes auf einen Festkörper wird durch dessen Permittivität beschrieben und gehorcht den *Maxwell-Gleichungen* für

elektromagnetische Strahlung. Die Lösung der sich aus diesen Beziehungen ergebenden Wellengleichung unter Berücksichtigung der Dispersion von Permittivität und Brechungsindex eines Materials führt zu <sup>1</sup>

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad \text{und} \quad \hat{n}(\omega) = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (2.23)$$

für die komplexe Permittivität  $\hat{\varepsilon}(\omega)$  (mit  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  als Real- und Imaginärteil der Permittivität) und den komplexen Brechungsindex  $\hat{n}(\omega)$  eines Materials (mit  $n$  und  $\kappa$  als Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten) mit der Kreisfrequenz  $\omega$  der einfallenden Strahlung <sup>2</sup>. Der Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der Permittivität ist ein dimensionsloses Maß der Absorption und am ehesten mit den mikroskopischen optischen Eigenschaften eines Festkörpers verknüpft. Der Extinktionskoeffizient ist ein Maß für die Schwächung, die eine einfallende Welle bei der Durchdringung durch ein Material erfährt. Diese ist gemäß den Gl. (2.24) und (2.25) frequenzabhängig.

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (2.24)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.25)$$

In der Praxis ist es möglich,  $n$  und  $\kappa$  anhand der aus den *Fresnelschen Gleichungen* abgeleiteten Gl. (2.26) durch Messung der Reflexion und Transmission zu berechnen. Diese Beziehungen gelten unter senkrechtem Einfall auf eine planparallele Platte mit zwei identischen Grenzflächen.

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}, \quad T = \frac{4n}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (2.26)$$

Der Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes auf ein freies Elektronengas führt gemäß *Drude* zu der Beziehung

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^* [\omega^2 - (i\omega/\tau)]} \quad (2.27)$$

für die komplexe Permittivität und

---

<sup>1</sup> Das Symbol  $\kappa$  wird üblicherweise als Absorptionsindex bezeichnet und der Absorptionskoeffizient (üblicherweise  $k$ ) beträgt dann  $k = n\kappa$ . Im Folgenden dient die Verwendung des Symbols  $\kappa$  für den Absorptionskoeffizienten lediglich der besseren Unterscheidung vom bereits eingeführten Wellenvektor  $k$  aus Kap. 2.1.1.1.

<sup>2</sup> Für die Frequenz gilt

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{Ne^2\tau}{m^*(1-i\omega\tau)} = \sigma_{DC} \cdot \frac{1+i\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (2.28)$$

für die frequenzabhängige spezifische Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}(\omega)$ . Hierbei ist  $\sigma_{DC}$  die bereits in Kap. 2.1.1.2 eingeführte spezifische Gleichstromleitfähigkeit. Im Bereich hoher Frequenzen, d. h. für  $\omega\tau \gg 1$ , gilt folgende Näherung:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{Ne^2}{m^*\omega^2\tau} + i\frac{Ne^2}{m^*\omega}. \quad (2.29)$$

Hier wird deutlich, dass die frequenzabhängige Leitfähigkeit für  $\omega\tau \gg 1$  durch den Imaginärteil bestimmt wird und somit beinahe unabhängig von der Relaxationszeit ist. In diesem Fall ist es sinnvoll, die Ergebnisse nicht durch die komplexe Leitfähigkeit sondern anhand der komplexen Permittivität darzustellen. Unter Berücksichtigung einer Polarisation des Elektronengases durch das Wechselfeld der elektromagnetischen Strahlung folgt dann für die komplexe Permittivität

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{4\pi \cdot Ne^2 / m^*}{(\omega^2 + i\omega/\tau)}. \quad (2.30)$$

Aus Gl. (2.30) ist ersichtlich, dass der Realteil der Permittivität als Funktion der Frequenz einen Nulldurchgang hat. Ist der Realteil der komplexen Permittivität eines Materials negativ, folgt gemäß der Dispersionsrelation für elektromagnetische Wellen ( $\omega^2 \epsilon(\omega) = c^2 k^2$ ) eine imaginäre Wellenzahl  $k$  und damit ein exponentielles Abklingen der Wellen im Medium. Folglich kommt es so zu einer Totalreflexion der Strahlung. Erfüllt die Frequenz der einfallenden Strahlung die Bedingung

$$\omega^2 > \frac{4\pi \cdot Ne^2}{m^*} \quad (2.31)$$

mit  $\tau \rightarrow \infty$ , ist die Permittivität positiv und reell und die Leitungselektronen können der hochfrequenten elektromagnetischen Strahlung nicht folgen. Das Material erscheint bei der entsprechenden Wellenlänge transparent und verhält sich wie ein Dielektrikum (Abb. 2.7, Bereich B).

Im Bereich kleinerer Frequenzen wechselt der Realteil der Permittivität bei einer charakteristischen Frequenz  $\omega_p$  das Vorzeichen. Diese Nullstelle ist bekannt als *Plasmafrequenz* bzw. *Plasmawellenlänge* und beträgt

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{4\pi \cdot Ne^2}{m^*}}. \quad (2.32)$$

Bei dieser Frequenz der klassischen, ungedämpften Oszillation eines Plasmas kommt es zu einem Übergang vom Bereich hoher Transmission zu dem hoher Reflexion (Abb. 2.7, Bereich D). Übersteigt die Frequenz der einfallenden elektromagnetischen Strahlung die Plasmafrequenz, ist die TCO-Schicht transparent ( $\epsilon_1 > 0$ ), für  $\omega < \omega_p$  bzw.  $\lambda > \lambda_p$  zeigt sie eine hohe Reflexion ( $\epsilon_1 < 0$ ).

### 2.1.2.2 Optische Bandlücke

Wie in Abb. 2.7 zu erkennen ist, nimmt die Absorption für Wellenlängen im Bereich A stark zu. Dieser sprunghafte Anstieg der Absorption ist auf einen elektronischen Übergang vom Valenz- in das Leitungsband zurückzuführen. Die energetische Größe  $E_g$  dieser *optischen Bandlücke* beeinflusst die Lage der Absorptionskante bei Wellenlängen des nahen UV-Bereichs. Um eine ausreichende Transmission im Sichtbaren zu gewährleisten, sollte diese daher mindestens 3,1 eV ( $\cong 400$  nm) betragen.

Neben der Größe der Bandlücke (s. Kap. 2.1.1.1) ist auch die relative Lage von Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum in Richtung des  $k$ -Vektors für das optische Verhalten eines Materials von Bedeutung. Prinzipiell unterscheidet man zwischen *direkter* und *indirekter Bandlücke*. Trifft elektromagnetische Strahlung mit genügend hoher Energie auf einen Festkörper, werden Elektronen vom Valenzband in höhere freie Energiezustände des Leitungsbandes angeregt. Im Wellenlängenbereich des optischen Spektrums ist der Impuls bzw. der Wellenvektor  $k$  eines Photons sehr viel kleiner als der Wellenzahlenbereich der ersten Brillouin-Zone. Quantenmechanisch erlaubte optische Übergänge finden gemäß der sich aus den *Blochfunktionen* ergebenden *k-Auswahlregeln* ausschließlich unter Impulserhaltung statt (*vertikaler* bzw. *direkter Übergang*), bei einer direkten Bandlücke befinden sich also Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum bei gleichem  $k$ -Wert (s. Abb. 2.8, (a)).

Ist bei dem optischen Übergang zusätzlich ein *Phonon* (Quant der Gitterschwingung) beteiligt, kann es zu einem *indirekten Übergang* (Abb. 2.8, (b)) unter Änderung des  $k$ -Vektors kommen. Ein Phonon absorbiert nur sehr kleine Energien, kann aber einen dem Elektron vergleichbaren Impuls absorbieren. Dieser Überschussimpuls wird während des Übergangs an das Gitter übertragen bzw. von diesem absorbiert. Da indirekte Übergänge aufgrund der Phonon-Abhängigkeit stark temperaturabhängig sind, sind sie bei tiefen Temperaturen nicht zu beobachten.

Übersteigt die Energie der auf ein Material einfallenden elektromagnetischen Strahlung der Frequenz  $\omega_g$  den Grenzwert von  $E_g = \hbar\omega_g$ , kommt es zu einer kontinuierlichen optischen Absorption. Unter der Annahme einer isotropen parabolischen Bandkrümmung nahe der Grenze der Brillouin-Zone besteht die Möglichkeit, den Imaginär- (bzw. Absorptions-) teil der Permittivität  $\varepsilon_2$  gemäß

$$\omega^2 \varepsilon_2(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^x \quad (2.33)$$

anzunähern [34,151]. Dabei ist der Exponent  $x$  abhängig von der Art des Übergangs. Entsprechend den *k-Auswahlregeln* ergibt sich im Falle eines direkten Übergangs ein Exponent von  $x = 1/2$ , im Falle eines indirekten Übergangs beträgt  $x = 3/2$  [152].

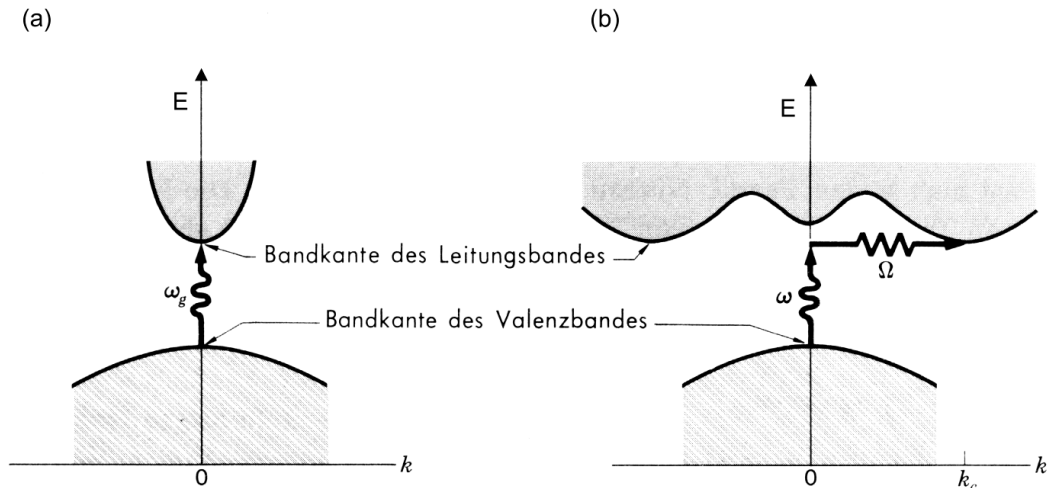


Abb. 2.8. Schematische Darstellung von (a) direktem und (b) indirektem Übergang in einem Halbleiter. Die Frequenz  $\omega_g$  bestimmt die Energielücke  $E_g$  des direkten Übergangs, der indirekte Übergang findet unter Beteiligung eines Phonons mit der Frequenz  $\Omega$  und dem Wellenvektor  $k_c$  statt [35].

### 2.1.2.3 Optische Übergänge in Materialien hoher Störstellendichte

Bisher wurde davon ausgegangen, dass Licht mit hochkristallinem Material wechselwirkt. Im Falle kristalliner Festkörper sind die Bandkanten aufgrund der Translationsperiodizität des Kristalls scharf abgegrenzt, innerhalb der Bandlücke existieren keine elektronischen Zustände (Abb. 2.9 (a)). Ist die Periodizität der Gitteratome eines Kristalls jedoch aufgrund von Verunreinigungen oder geringer Kristallinität gestört, existiert nach *Anderson* [153] eine hohe Zahl lokalisierter Bandausläuferzustände, die über das gesamte Material ausgedehnt sind und somit die Ladungsträgermobilität einschränken. Diese sog. *Anderson-Lokalisierung* [154] hat zur Folge, dass das Valenzband durch eine sog. *Mobilitätslücke (mobility gap)* vom Leitungsband getrennt ist, während sich innerhalb der Lücke elektronische Zustände befinden, die einerseits in der Lücke lokalisiert sind (*localized states*), andererseits ausgehend vom Valenz- und Leitungsband in die Lücke auslaufen (*tail states*) und als Haftstellen für Ladungsträger fungieren (Zustände in Valenz- und Leitungsband werden in diesem Kontext auch als *extended states* bezeichnet) [155]. Diese Zustände innerhalb der Mobilitätslücke haben ihren Ursprung in strukturellen und Koordinations-Störstellen, die sich aufgrund der gestörten Struktur ergeben und typischerweise auf sog. *dangling bonds*, also freie Bindungen, zurückgeführt werden können (Abb. 2.9 (b)). Die Leitfähigkeit erfolgt hier, analog zu den Ausführungen in Kap. 2.1.1.4, nach thermischer oder optischer Anregung der Ladungsträger in das Leitungsband bzw. durch einen Hüpfmechanismus der Ladungsträger zwischen lokalisierten Zuständen (*variable range hopping*). Aufgrund der Vielzahl der elektronischen Zustände im Bereich der Bandlücke existiert im Vergleich zu geordnetem Material eine höhere Zahl möglicher Übergänge. So kommt es neben Band-Band-Übergängen auch zu Übergängen von bzw. zu *tail states* bzw. *localized states*.

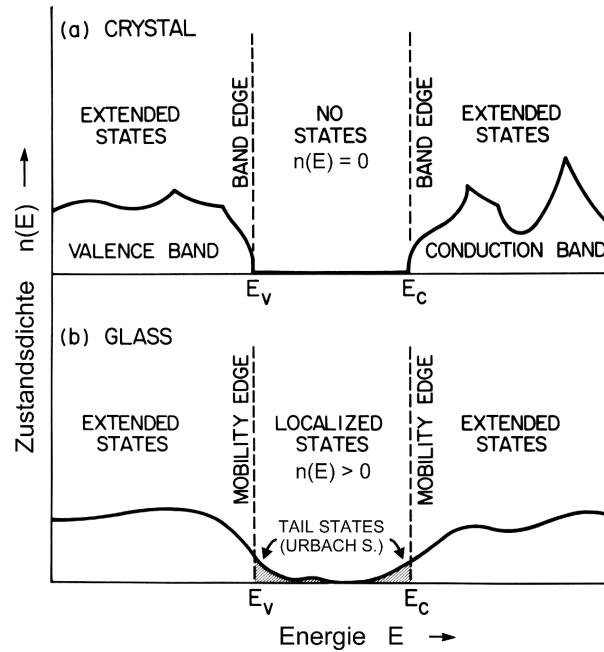


Abb. 2.9. Schematische Diagramme der Zustandsdichten  $n(E)$  in einem (a) kristallinen und (b) amorphen Halbleiter in der Umgebung des Fermi-Niveaus. Innerhalb der Bandlücke gilt im Falle kristallinen Materials  $n(E) = 0$ , im Falle amorphen Materials  $n(E) > 0$ . Leicht modifiziert nach [60].

Die energetische Größe der Mobilitätslücke ist von der Zustandsdichte abhängig, wodurch es möglich ist, eine optische Bandlücke anhand der Absorption zu bestimmen. Die Auswirkung des Effektes der durch ein Fehlen von Ordnung hervorgerufenen Lokalisierung von elektronischen Zuständen auf das optische Verhalten strukturell gestörter Halbleiter lässt sich empirisch analog zu Gl. (2.33) annähern. Das Verhalten des Absorptionskoeffizienten in diesem Bereich (*Tauc-Bereich*) beruht hauptsächlich auf Übergängen zwischen ausgedehnten Valenz- und Leitungsbändern. *Tauc* machte die Beobachtung, dass der Absorptionskoeffizient in diesem Fall der Beziehung

$$\alpha(\omega) \propto \frac{1}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{g,a})^x \quad (2.34)$$

gehört und eine Auftragung von  $(\alpha\hbar\omega)^{1/x}$  gegen  $\hbar\omega$  mit  $1/x \leq 1/2$  eine lineare Anpassung der Messdaten ermöglicht [156]. Diese gilt für den Fall eines Band-Band-Übergangs. Die Extrapolation des linearen Bereichs liefert für  $(\alpha\hbar\omega)^{1/x} = 0$  den Wert  $E_{g,a}$ , also die optische Bandlücke des amorphen Halbleiters, die sog. *Tauc-Lücke* [157].

Für Übergänge von *tail* zu *extended states*, also von lokalisierten Zuständen in ausgedehnte Bänder (und umgekehrt) trifft obige Beziehung aufgrund der exponentiellen Abnahme der Zustandsdichte der *tail states* nicht mehr zu. In diesem Fall gilt die Beziehung

$$\alpha(\omega) \propto \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_U}\right), \quad (2.35)$$

wobei die Größe  $E_U$  als *Urbach Energie, tail states* auch als *Urbach tails* bezeichnet werden [158]. Die Größe der *Urbach Energie* kann dabei als die energetische Breite der *Urbach tails* angesehen und aus einer Auftragung von  $\ln\alpha(\omega)$  gegen  $\hbar\omega$  bestimmt werden. Nach *Wood* und *Tauc* [159] beträgt die Zustandsdichte innerhalb der Mobilitätslücke im Falle amorpher Chalcogenid-Gläser  $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , also ein Wert, der zwei bis drei Größenordnungen unter der üblicherweise vorliegenden Störstellendichte liegt.

Aktuelle Theorien über das optische Verhalten amorpher Halbleiter in der Nähe der Bandkante umfassen Modelle nach *Campi et al.* [160] und *O'Leary et al.* [161], bezüglich der expliziten Formalismen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.

### 2.1.3 Voraussetzungen für Transparenz und Leitfähigkeit

Die bereits in den Kap. 2.1.1 und 2.1.2 angedeutete gegenseitige Wechselwirkung zwischen elektrischen und optischen Eigenschaften hat zur Folge, dass die Erzielung einer gewünschten Charakteristik von TCO-Materialien in der Regel mit dem Eingehen von Kompromissen verbunden ist. Die grundlegende Voraussetzung optischer Transparenz im sichtbaren Spektralbereich in Richtung des UVs ist die energetische Größe der Bandlücke, denn diese bestimmt die einsetzende Absorption im UV-Bereich. Eine minimale Größe von 3,1 eV ist allgemein akzeptiert, obwohl die zugehörige Wellenlänge schon im unteren Bereich sichtbaren Lichts liegt ( $\sim 400 \text{ nm}$ ).

Wie in Kap. 2.1.1.2 erwähnt, kann eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch Erhöhung sowohl der Ladungsträgerdichte als auch der -mobilität erzielt werden (Gl. (2.8)). Während eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte gemäß der Drude-Theorie eine Verschiebung der Plasmafrequenz (Gl. (2.32)) zu kürzeren Wellenlängen zur Folge hat und somit die Transmission im Sichtbaren gefährdet, beeinflusst die Mobilität im Wesentlichen die Intensität der Absorption durch freie Ladungsträger. Abb. 2.10 (a) und (b) zeigt die anhand der Drude-Theorie berechnete Abhängigkeit der Transmission, Reflexion und Absorption von der Ladungsträgerdichte. Aus Abb. 2.10 (a) ist ersichtlich, dass es mit steigender Ladungsträgerdichte bei einer Wellenlänge von 500 nm ab einem Wert von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  zu einem abrupten Anstieg der Absorption und einem damit verbundenen Wechsel von transparentem zu reflektierendem Verhalten der Schicht kommt. Abb. 2.10 (b) zeigt, dass sich die Plasmakante mit zunehmender Ladungsträgerdichte in Richtung des sichtbaren Bereichs verschiebt. Demzufolge sollte zur Aufrechterhaltung der Transmission eine maximale Ladungsträgerdichte nicht überschritten werden, die Leitfähigkeit ließe sich dann nur noch durch Erhöhung der Ladungsträgermobilität weiter steigern [62].

Nach Gl. (2.9) hängt die Mobilität wiederum sowohl von der Relaxationszeit als auch von der effektiven Masse der Ladungsträger ab. Simulationen zeigten, dass eine Erniedrigung der effektiven Masse den Peak der Absorption intensiviert und zu kürzeren Wellenlängen verschiebt, also einen der Ladungsträgerdichte vergleichbaren Einfluss zeigt und demnach einen Grenzwert nicht unterschreiten sollte. Die Relaxationszeit der Ladungsträger befindet sich nach Gl. (2.30) im Imaginärteil der komplexen Permittivität  $\hat{\epsilon}(\omega)$  und beeinflusst folglich die Absorption. So hat lediglich eine Erhöhung der Relaxationszeit positiven Einfluss auf die optischen Eigenschaften von TCO-Schichten, da der Anstieg der Plasmakante steiler

wird und die Absorption an Intensität verliert. Die Folge dieser Erkenntnis bezüglich der Entwicklung neuer TCO-Materialien wird in Kap. 2.5 (S. 47) diskutiert.

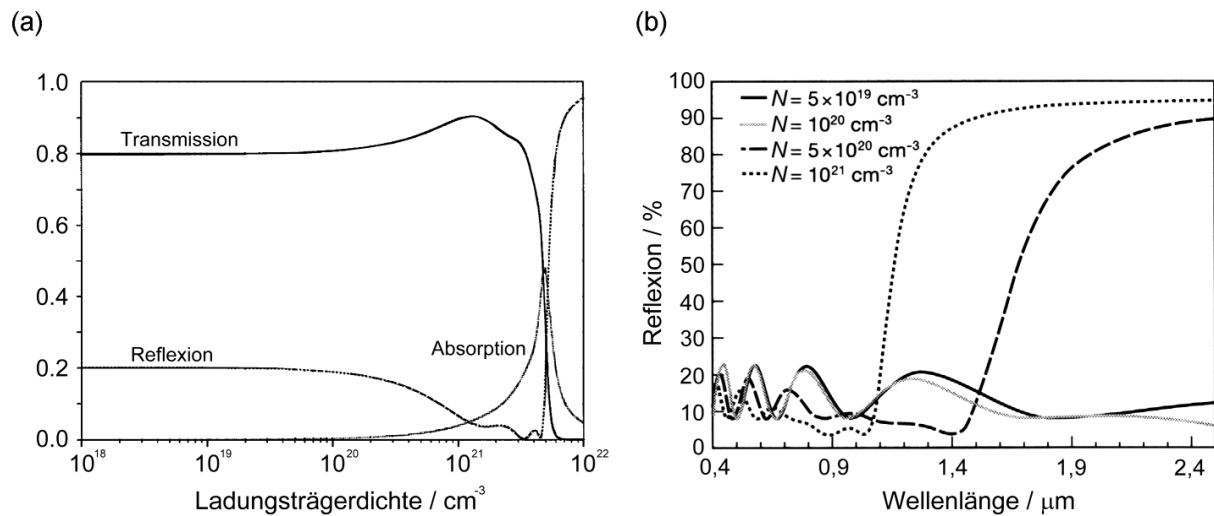


Abb. 2.10. (a) Nach der Drude-Theorie berechnete Transmission, Reflexion und Absorption bei einer Wellenlänge von 500 nm in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte für eine 300 nm dicke ITO-Schicht mit einer Mobilität von 50 cm<sup>2</sup>/Vs [162]. (b) Nach der Drude-Theorie berechnete Reflexion von TCO-Schichten in Abhängigkeit der Wellenlänge für verschiedene Ladungsträgerdichten  $N$  (Dicke 500 nm,  $\mu = 100$  cm<sup>2</sup>/Vs,  $\epsilon_\infty = 4$ ,  $m^* = 0,3 m_0$ ) [25].

Auch quantenmechanisch betrachtet lässt sich nach *Mryasov et al.* anhand von Bandstrukturberechnungen eine Aussage über festkörperphysikalische Voraussetzungen für TCO-Eigenschaften treffen [163]. Die bereits oben erwähnte notwendige hohe Mobilität der Ladungsträger erfordert demgemäß ein *s*-artiges Band hoher Dispersion am Leitungsbandminimum und zudem sollte zur Erhöhung der Transparenz die Struktur des Leitungsbandes sicherstellen, dass die Plasmafrequenz unter der des sichtbaren Lichtes bleibt. Dies wird dadurch erreicht, dass sich das zweite Leitungsband in genügend großer Entfernung zu dem untersten Leitungsband befindet, oder im Falle von Spinell-Verbindungen beispielsweise die Energiedifferenz der *s*-Orbitale zwischen Kationen auf Oktaeder- und Tetraederplätzen möglichst hoch ist [164].

Galten die bisherigen Ausführungen für ‚herkömmliche‘ TCO-Materialien mit kontinuierlicher Kristallstruktur, weisen Verbindungen der Gruppe der *Festkörperelektriden*<sup>3</sup> strukturelle Kavitäten und Kanäle auf [165]. Als Beispiel sei hier die Verbindung Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> (12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mayenit) genannt, für die kürzlich nach Wasserstoffdotierung und UV-Bestrahlung ein Isolator-Metall-Übergang beobachtet wurde [166], wobei die Leitfähigkeit Bandstrukturberechnungen zufolge auf einen Hüpfmechanismus der Elektronen

<sup>3</sup> Unter Festkörperelektriden versteht man kristalline Festkörper, in denen durch Kavitäten komplexierte Alkalimetallkationen (oder andere einwertig geladene Kationen) vorliegen. Der Ladungsausgleich erfolgt durch ebenfalls in den Kavitäten lokalisierte Elektronen.



zwischen den in Kavitäten eingeschlossenen Störstellen ( $H^0$  und  $OH$ ) zurückgeführt werden kann [167]. Im Gegensatz zu herkömmlichen TCOs, bei denen aufgrund von Bandübergängen innerhalb des partiell gefüllten Leitungsbandes eine Transmission von 100% nicht erreicht werden kann, sollte dies nach *Medvedeva et al.* für Elektride unter bestimmten Voraussetzungen möglich sein [168]. Abb. 2.11 gibt einen schematischen Überblick über die anhand von Berechnungen hergeleitete Bandstruktur eines ‚idealen‘ TCOs basierend auf der Struktur des Mayenits. Entscheidend für eine Transparenz im sichtbaren Spektralbereich sind Energiedifferenzen der einzelnen Bänder kleiner 1,8 eV und größer 3,1 eV, um optische Übergänge im Energiebereich sichtbaren Lichts zu vermeiden.

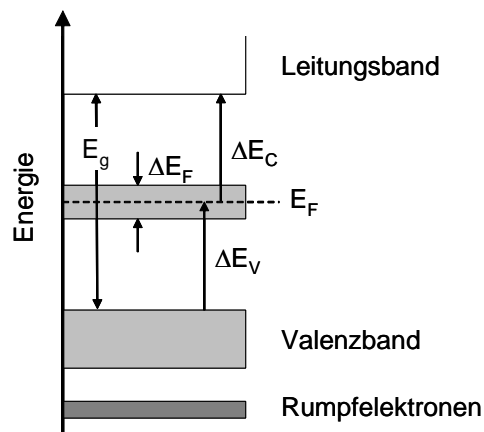


Abb. 2.11. Schematische Darstellung der Bandstruktur eines ‚idealen‘ TCOs. Folgende Werte gewährleisten eine Transparenz von 100% im sichtbaren Spektralbereich:  $\Delta E_F < 1,8$  eV,  $\Delta E_V > 3,1$  eV,  $\Delta E_C > 3,1$  eV (in Anlehnung an [168]).

## 2.2 Etablierte Materialien

Aus Gründen der Effizienz und Wirtschaftlichkeit haben sich vor allem Einzelmetall-Oxide in kommerziellen Anwendungen etabliert (s. Kap. 2.3). Zu dieser Gruppe gehören die Oxide der Metalle Indium, Zinn und Zink, deren Erforschung im Hinblick auf die Verwendung als TCO-Materialien nun schon seit mehr als 50 Jahren erfolgt. Neben diesen einfachen Metalloxiden ist Cadmiumstannat ( $Cd_2SnO_4$ ) das am längsten bekannte binäre Oxid, das die Charakteristika eines TCOs aufweist und daher auch im Rahmen dieses Kapitels vorgestellt werden soll.

Tab. 2.1 gibt einen Überblick über Eigenschaften der erwähnten Materialien. Dabei sollen in den folgenden Kapiteln vor allem deren kristallografische Struktur und elektrische bzw. optische Eigenschaften beschrieben werden. Da die praktisch hergestellten Schichten dieser Verbindungen nie völlig stöchiometrisch vorliegen, sondern je nach Herstellungsverfahren immer einen gewissen Anteil an Sauerstofffehlstellen aufweisen, sind diese bereits in undotierter Form mehr oder weniger elektrisch leitend. Durch das Einbringen extrinsischer Defekte ist es zudem möglich, die Ladungsträgerdichte derart zu erhöhen, dass nahezu metallische Leitung erreicht werden kann.

Tab. 2.1. Übersicht über fundamentale Eigenschaften der etablierten TCO-Materialien [14].

Material	Kristallstruktur	Dotanden	Spez. Widerstand $\Omega\text{cm}$	Opt. Bandlücke eV	Brechungsindex	Bezeichnung
$\text{In}_2\text{O}_3$	Bixbyit	Sn, Mo	$\sim 7 \times 10^{-5}$	$> 3,75$	1,8 - 2,1	ITO, IMO
$\text{SnO}_2$	Rutil	Sb, F	$\sim 3 \times 10^{-4}$	$> 3,8$	1,8 - 2,2	ATO, FTO
$\text{ZnO}$	Wurtzit	Al, In, Ga	$\sim 1 \times 10^{-4}$	$> 3,3$	1,8 - 1,9	AZO, IZO, GZO
$\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	Spinell $\text{\textcircled{D}}$	Sb, In, Y	$\sim 1 \times 10^{-4}$	$> 2,7$	2,0 - 2,1	CTO (:Sb, :In, :Y)

$\text{\textcircled{D}}$ : In Form dünner Schichten [169,170], thermodynamisch stabile Struktur von Bulk-Material unter Normalbedingungen:  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ -Typ [171].

Neben der Art der Dotierung hat vor allem das Herstellungsverfahren erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Schichtmaterialien. Einen Überblick gibt Tab. 2.8 in Kapitel 2.7.

Aus Gründen der Platzersparnis soll im Folgenden nur auf wesentliche Charakteristika der Materialien eingegangen werden, jedoch existieren für weiterführende Informationen zahlreiche Abhandlungen über transparente leitfähige Schichten in Form von Übersichtsartikeln [9,172-178] und Büchern [7,14].

### 2.2.1 Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )

Indiumoxid, in dotierter Form der wichtigste Vertreter in der Gruppe der transparenten leitfähigen Oxide (s. u.), kristallisiert, neben einer trigonalen Hochdruckmodifikation (Korund-Struktur, [179]), als thermodynamisch stabilere Form im kubischen Kristallsystem (Bixbyit-, bzw. Lanthanoxid-C-Struktur [180]) mit der Raumgruppe  $\text{Ia}\bar{3}$  (Nr. 206 in [181]) und besitzt 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle (80 Atome). Die Gitterkonstante beträgt  $10,117 \text{ \AA}$  und die kristallografische Dichte berechnet sich zu  $7,12 \text{ gcm}^{-3}$  [182]. Die Anordnung der Indiumatome kann man als nahezu kubisch-dichteste Packung ansehen, in welcher diese sechsfach von Sauerstoff koordiniert sind. Die Sauerstoffatome liegen dabei auf den Eckpunkten von stark verzerrten Oktaedern. Wegen des Vorliegens unterschiedlicher Indium-Sauerstoff-Bindungslängen besetzen die Indiumatome zwei kristallografisch unterschiedliche Positionen (8b und 24d nach Wyckoff), welche in Abb. 2.12 durch jeweils einen Koordinationspolyeder verdeutlicht sind.

Aufgrund der hohen Zahl von Atomen pro Elementarzelle, zwei nichtäquivalenter Indiumplätze und der daraus resultierenden komplizierten Kristallstruktur, erweist sich die theoretische Berechnung der Bandstruktur als äußerst schwierig. So ist es nicht verwunderlich, dass erst Ende der neunziger Jahre erste theoretische Berechnungen veröffentlicht wurden [183]. Abb. 2.13 zeigt die mittels der *Linear-Muffin-Tin-Orbital Methode* (LMTO) berechnete Bandstruktur von reinem  $\text{In}_2\text{O}_3$  [163]. Die Autoren fanden, dass das Valenzband hauptsächlich von Elektronen der  $\text{O}2p$ -, das Leitungsband der  $\text{In}5s$ -Orbitale besetzt ist. Die hohe Dispersion des Leitungsbandes führt zu einer niedrigen effektiven Elektronenmasse und einer damit verbundenen hohen elektrischen Leitfähigkeit. So beträgt die aus theoretischen Berechnungen abgeleitete effektive Elektronenmasse  $m_{ber}^* = 0,34 m_0$  [184], während sich ein

experimenteller Wert von  $m_{exp}^* = 0,3 m_0$  ergibt [52]. Aufgrund der bereits erwähnten komplizierten Kristallstruktur führt die theoretische Berechnung der Bandlücke zu einem Unterbefund. Die aus optischen Experimenten bestimmten Bandlücken betragen 3,75 eV für den direkten bzw. 2,62 eV für den indirekten Übergang [185].

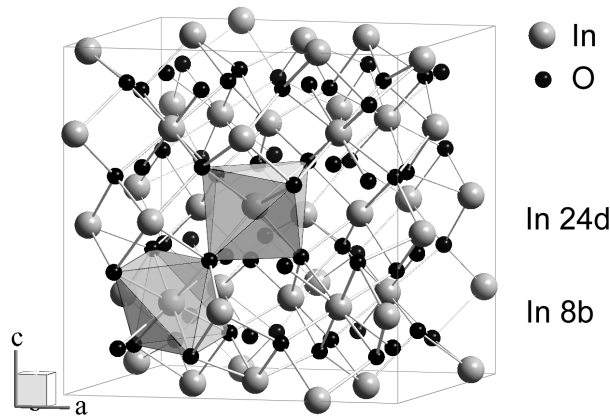


Abb. 2.12. Kristallstruktur von kubischem  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Zur Verdeutlichung sind die Koordinationspolyeder der beiden unterschiedlichen Indiumpositionen hervorgehoben.

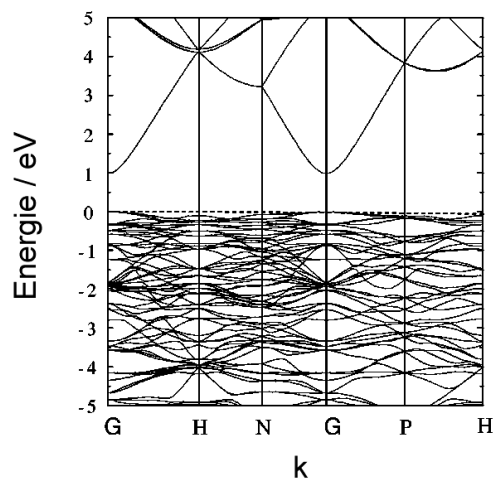


Abb. 2.13. Berechnete Bandstruktur von undotiertem  $\text{In}_2\text{O}_3$  [163].

$\text{In}_2\text{O}_3$  besitzt bereits ohne extrinsische Dotierung eine gewisse elektrische Leitfähigkeit, welche neben den kristallografischen Voraussetzungen in der Regel auf das Vorliegen von Sauerstofffehlstellen zurückgeführt wird [106,120]. Diese erzeugen Donator-Niveaus direkt unterhalb des Leitungsbandes, wodurch Elektronen leichter zur Leitung beitragen können. Bei der Entstehung dieser Unterstöchiometrie spielt neben dem Herstellungsprozess (meist unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck, siehe Kapitel 2.7) vor allem die Nachbehandlung der Schichten in reduzierender Atmosphäre eine wichtige Rolle, wobei die Existenz von O-Fehlstellen einen Einfluss auf die Bandstruktur zeigt [186].

Zusätzlich zu Sauerstofffehlstellen kann durch Dotierung mit  $\text{Sn}^{4+}$  die Leitfähigkeit um einige Größenordnungen erhöht werden (s. Kap. 2.1.1). In dem so entstehenden Zinn-

dotierten Indiumoxid (*indium tin oxide*, ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) kommt es zu einer teilweisen Substitution von  $\text{In}^{3+}$  durch  $\text{Sn}^{4+}$  im Kristallgitter, wodurch theoretisch für jedes inkorporierte Sn-Atom ein Elektron an das Leitungsband abgegeben wird, tatsächlich jedoch nicht alle Sn-Atome elektrisch aktiv sind [187]. Neben dieser Substitution im Kationen-Gitter kann es bei hohen Dotiergraden zur Ausbildung von neutralen Sn-O Komplexen kommen, die dann nur noch teilweise ionisierbar sind, d.h. zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen können, oder gar als Streu- bzw. Haftzentren für Leitungselektronen fungieren [106,115]. So findet man i. d. R. für einen Sn-Gehalt von ca. 6% die höchste Leitfähigkeit, einem Wert, der auch gleichzeitig die, oftmals nach dem *Vegard-Gesetz* [188] bestimmte, Löslichkeitsgrenze von  $\text{SnO}_2$  in dünnen Schichten von  $\text{In}_2\text{O}_3$  [106] und in Bulk-Material [189] darstellt. Bei hohen Temperaturen ( $1450^\circ\text{C}$ ) wurde in Pulverproben gar eine Löslichkeitsgrenze von bis zu 15 mol% beobachtet [190]. Für höhere Gehalte kommt es demgemäß zu einer Segregation von  $\text{In}_2\text{SnO}_5$  [191],  $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [190],  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  [192] bzw.  $\text{SnO}_2$ . Neben der Änderung der elektrischen Eigenschaften hat die Dotierung mit Zinn auch eine Aufweitung des Kristallgitters um bis zu 0,05% zur Folge [192].

Neueren Veröffentlichungen zufolge scheinen auch Ti [193] und Mo [194,195] geeignete Dotanden für  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ , ITiO bzw.  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ , IMO) zu sein, da mit ITO vergleichbare elektrische Eigenschaften erreicht werden konnten. Darüber hinaus können durch den gleichzeitigen Einbau von  $\text{Sn}^{4+}$  und  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}$  oder  $\text{Ca}$ ) in  $\text{In}_2\text{O}_3$  hohe Leitfähigkeiten auch ohne Nachbehandlung unter reduzierenden Bedingungen erzielt werden [196].

Wie schon erwähnt ist ITO aus kommerzieller Sicht einer der wichtigsten Vertreter in der Gruppe der TCOs [172]. Dieser Umstand wird durch die immense Zahl an Veröffentlichungen zusätzlich bestätigt. Da es vor allem als transparente Elektroden in Display-Anwendungen Verwendung findet, erfolgt die Abscheidung zumeist mittels physikalischer Methoden wie dem Sputtern, da hierdurch eine besonders hohe Homogenität und Reproduzierbarkeit der Schichten bei hohem Durchsatz erreicht werden kann (näheres siehe Kap. 2.3). Vor allem die zunehmende Knappheit des Rohstoffes Indium und der damit einhergehende steigende Preis stellt einen Beweggrund der Industrie dar, auf alternative TCO-Materialien auszuweichen.

### 2.2.2 Zinndioxid ( $\text{SnO}_2$ )

Zinndioxid kristallisiert neben einer orthorhombischen Modifikation [197] üblicherweise in der thermodynamisch stabilen tetragonalen Rutilstruktur (Raumgruppe  $P4_2/mnm$  [198], Nr. 136 in [181]). Die Elementarzelle besteht aus 2 Formeleinheiten mit den Gitterkonstanten  $a = b = 4,737 \text{ \AA}$  und  $c = 3,186 \text{ \AA}$ , die kristallografische Dichte beträgt demzufolge  $7,00 \text{ gcm}^{-3}$  [199]. Jedes Sn-Atom liegt in der Mitte von entlang der c-Achse kantenverknüpften fast regelmäßigen O-Oktaedern, wohingegen die O-Atome nahezu in Form eines gleichschenkligen Dreiecks trigonal planar von drei Sn-Atomen koordiniert sind (s. Abb. 2.14).

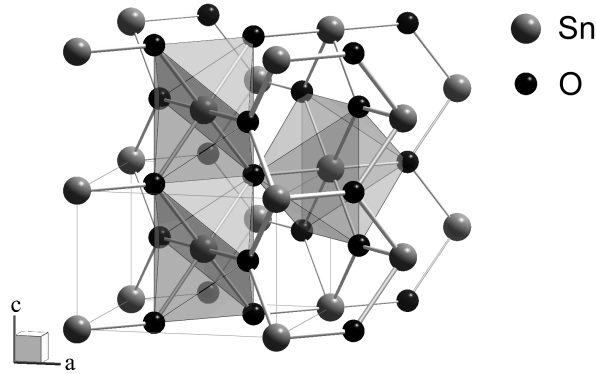


Abb. 2.14. Kristallstruktur von tetragonalem SnO<sub>2</sub> mit Verdeutlichung der O-Koordinationspolyeder.

Aufgrund der einfachen Kristallstruktur von SnO<sub>2</sub> im Vergleich zu In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen über theoretische Berechnungen zur elektronischen Struktur (siehe z. B. in [200-202]). Abb. 2.15 (a) zeigt die Bandstruktur von SnO<sub>2</sub>, berechnet nach der Methode von *Tight-Binding-Hamiltonoperatoren*, wobei sowohl Sn-O als auch O-O Wechselwirkungen berücksichtigt wurden. Die aus diesen Berechnungen ermittelte Bandlücke von 3,6 eV stimmt gut mit experimentell ermittelten Werten überein [14]. Aufgrund der ähnlich großen Dispersion des Leitungsbandes im Vergleich zu In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergibt sich für dotiertes SnO<sub>2</sub> eine nahezu gleiche effektive Masse der Ladungsträger ( $m_{ber}^* = 0,26 m_0$  [184],  $m_{exp}^* = 0,30 m_0$  [203]), wobei diese aufgrund des nicht-parabolischen Leitungsbandes von der Ladungsträgerdichte abhängt [206]. Das Leitungsband selbst besteht dabei zu 90% aus Sn-5s-Orbitalen (s. Abb. 2.15 (b) [200]).

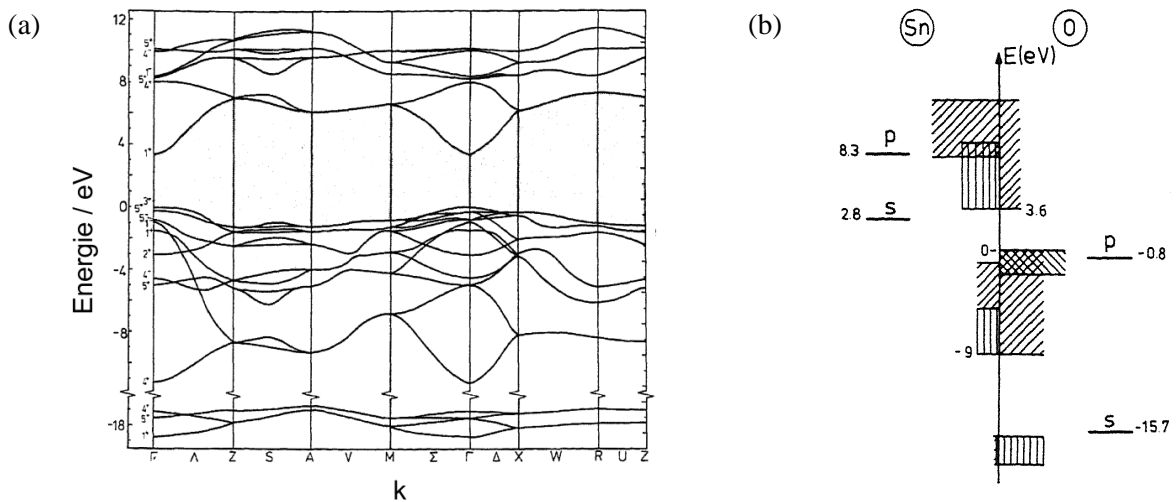


Abb. 2.15. (a) Theoretisch berechnete Bandstruktur von SnO<sub>2</sub> [201]. (b) Schematische Darstellung der Orbitalbeiträge von Sn und O zu Valenz- und Leitungsband in SnO<sub>2</sub> [200].

Während, wie allgemein angenommen, die Anzahl von Sauerstofffehlstellen im Falle des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat, ist SnO<sub>2</sub> weniger sensibel auf Behandlungen in reduzierender Atmosphäre. Vielmehr liegt die Hauptursache für die

Unterstöchiometrie und der damit einhergehenden intrinsischen Leitfähigkeit von undotiertem SnO<sub>2</sub> Berechnungen zufolge in der Multivalenz des Zinns, d.h. im Vorliegen von Zinnatomen auf Zwischengitterplätzen (*interstitials*, Sn<sub>i</sub>) [204]. Das Auftreten dieser Sn<sub>i</sub> führt einerseits zur Ausbildung von SnO-Strukturelementen innerhalb des SnO<sub>2</sub>-Gitters (effektive Oxidationsstufe Sn<sup>II</sup>), andererseits wird dadurch die Bildung von Sauerstofffehlstellen in der Defektstruktur gefördert. Effektiver im Hinblick auf eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte gestaltet sich jedoch die Dotierung mit Fremdatomen wie Sb<sup>5+</sup> (*antimony doped tin oxide*, ATO, SnO<sub>2</sub>:Sb), Ta<sup>5+</sup> [205] oder F<sup>-</sup>. Der Einbau von Kationen erfolgt dabei analog zum ITO durch die Substitution von Sn-Atomen im Kristallgitter [206], während F<sup>-</sup> substitutiv einen O-Platz einnimmt (s. Kap. 2.1.1). In der Regel liegt jedoch für SnO<sub>2</sub>-Schichten die maximal erreichbare Ladungsträgerdichte unterhalb derjenigen von ITO-Schichten [7], demgemäß ist auch die maximal erreichbare Leitfähigkeit geringer.

Als einer der ältesten Vertreter der systematisch untersuchten TCO-Schichten auf Flachglas [207] findet SnO<sub>2</sub> vor allem in F<sup>-</sup>-dotierter Form (*fluorine doped tin oxide*, FTO, SnO<sub>2</sub>:F) heute vorwiegend als wärmedämmende Schicht in Isoliergläsern für Gebäudeverglasungen (*low-E*-, bzw. *K-Glas*), zur Erhöhung der Effizienz auch in Verbindung mit Metallschichten (z. B. Ag) Verwendung. Hierzu erfolgt die Schichtaufbringung unmittelbar nach dem Herstellungsprozess des Floatglases, welches in noch heißem Zustand mittels eines CVD-Prozesses unter Normaldruck beschichtet werden kann. Durch diese Art der Schichtaufbringung zeigen die FTO-Schichten eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität, wodurch sie auch auf Flächen zur Anwendung kommen, die der Außenbewitterung ausgesetzt sind. Während die so erreichte optische Qualität für Architekturanwendungen ausreicht, ist sie ungenügend für optoelektronische Anwendungen. Die hohe thermische und chemische Beständigkeit undotierten SnO<sub>2</sub> ermöglicht darüber hinaus dessen Einsatz in Gassensoren [208].

### 2.2.3 Zinkoxid (ZnO)

Zinkoxid kristallisiert vorzugsweise in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (Raumgruppe P6<sub>3</sub>mc [209], Nr. 186 in [181]), jedoch existiert auch eine Hochdruckmodifikation (kubisch [210]). Die Elementarzelle des Wurtzits umfasst zwei Formeleinheiten mit den Gitterkonstanten  $a = b = 3,253 \text{ \AA}$  und  $c = 5,213 \text{ \AA}$ , die kristallografische Dichte beträgt  $5,66 \text{ gcm}^{-3}$  [211]. Sowohl die Zn- als auch die O-Atome bilden hexagonal dichteste Teilgitter, wobei jedes Zn-Atom nahezu tetraedrisch von vier O-Atomen koordiniert ist (s. Abb. 2.16).

Ähnlich dem SnO<sub>2</sub> existieren auch für ZnO zahlreiche Veröffentlichungen bezüglich Bandstrukturberechnungen [184,212,213]. Abb. 2.17 (a) zeigt die nach der Methode von *Tight-Binding-Hamiltonoperatoren* [213] berechnete Bandstruktur von ZnO. Während das Valenzband im Gegensatz zu In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SnO<sub>2</sub> von Zn3d-Elektronen, die nicht zur Bindung beitragen, beeinflusst wird, besteht der untere Teil des Leitungsbandes im Wesentlichen aus Zn4s-Orbitalen (s. Abb. 2.17 (b)), und die energetisch höher liegenden Zustände besitzen nahezu metallischen Charakter. Berechnete Bandlücken von 3,3 eV [213] stimmen mit experimentell bestimmten Werten überein. Bezüglich der effektiven Elektronenmassen gibt es in der Literatur jedoch Diskrepanzen. So finden sich Angaben für experimentell bestimmte Werte von  $m_{exp}^* = 0,23 m_0$  [214] bzw.  $m_{exp}^* = 0,47 m_0$  [57], berechnete Werte erstrecken sich jedoch über einen Bereich von  $m_{ber}^* = 0,24 m_0$  [214] bis zu  $m_{ber}^* = 0,60 m_0$  [184]. Allem

Anschein nach ergibt sich jedoch für das Leitungsband von ZnO eine nicht-parabolische Form und damit eine Abhängigkeit der effektiven Elektronenmasse von der Ladungsträgerdichte [57,61]. Dies könnte die erwähnte Streuung der Literaturangaben erklären.

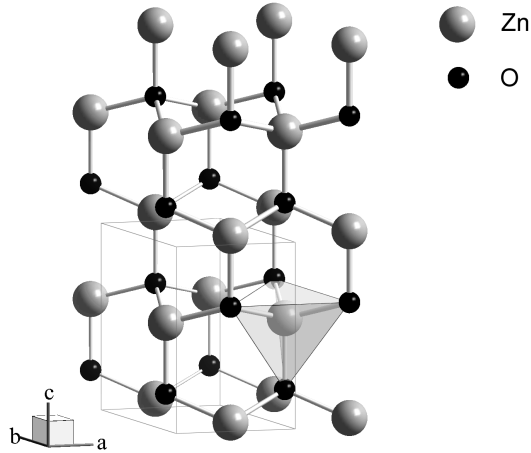


Abb. 2.16. Kristallstruktur von hexagonalem ZnO. Die tetraedrische Koordination der Zink- durch Sauerstoffatome ist hervorgehoben.

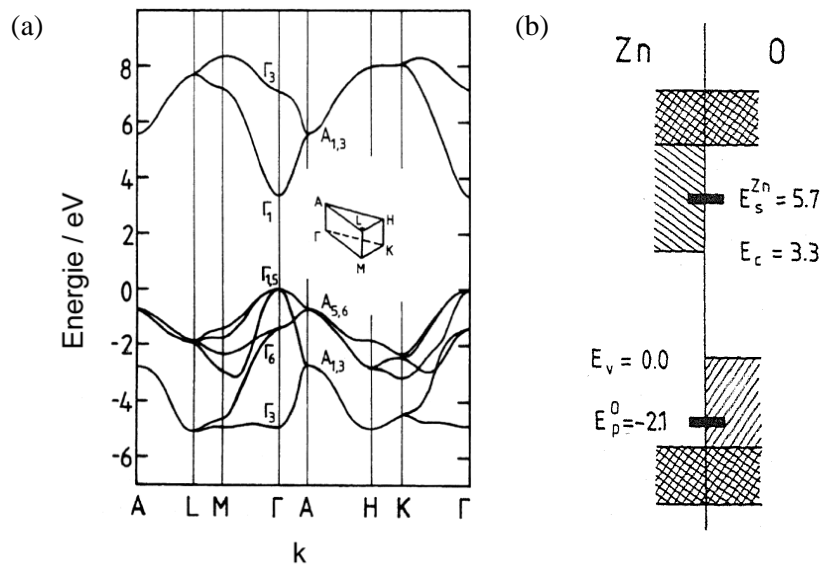


Abb. 2.17. (a) Berechnete Bandstruktur von ZnO mit dargestellter Brillouin-Zone [213]. (b) Schematische Darstellung der Orbitalbeiträge von Zn und O zu Valenz- und Leitungsband in ZnO, leicht modifiziert von [213].

ZnO zeigt analog zu  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  auch in undotiertem Zustand bereits eine gewisse Leitfähigkeit, die ähnlich zum  $\text{SnO}_2$  vor allem auf  $\text{Zn}_i$  und  $\text{O}_v$  zurückzuführen ist [215],

während Defekte wie einfach negativ geladene Zn-Fehlstellen und  $O_i$  Akzeptorfunktion ausüben [216-218].

Des Weiteren zeigen die elektrischen Eigenschaften von ZnO-Schichten, vergleichbar mit  $In_2O_3$ , eine hohe Sensibilität auf Temperaturbehandlungen in  $H_2$ -haltiger Atmosphäre. Während die Reduktion zum Metall im Gegensatz zu  $In_2O_3$  und  $SnO_2$  erst bei hohen Temperaturen  $> 500^\circ C$  einsetzt, kommt es bei niedrigeren Temperaturen neben der Reduktion von adsorbiertem Sauerstoff an den Korngrenzen und der Erzeugung von Sauerstofffehlstellen auch zu einem Eindiffundieren von Wasserstoff in das Kristallgitter [129]. Alle diese Vorgänge tragen zur Erhöhung der Leitfähigkeit bei, denn neueren Ergebnissen zufolge fungiert Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen in ZnO, wie bereits in Kap. 2.1.1.4 erläutert, immer als Donator, wohingegen dieser z. B. in GaN sowohl Donator als auch Akzeptorfunktion übernimmt und somit keinen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von GaN ausübt [131].

Geeignete Dotanden für ZnO sind vor allem Elemente der 3. Hauptgruppe ( $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ), wobei anscheinend unter anderem die Elektronegativität des Dotandatoms eine entscheidende Rolle bei der Effektivität der Leitfähigkeitserhöhung ( $Ga > Al > B$ ) spielt, was Ionenimplantationsexperimente an undotiertem ZnO zeigten [219]. In Al-dotiertem ZnO (*aluminium doped zinc oxide*, AZO, ZnO:Al) kann mit einem Al-Gehalt von ca. 0,6 - 1 mol% die höchste Ladungsträgerdichte und somit die höchste elektrische Leitfähigkeit erzielt werden [14,94], im Falle einer Ga-Dotierung liegt das Minimum bei ca. 2 mol% [220]. So sind nach heutigem Stand der Technik AZO-Schichten in Hinblick auf deren elektrische Leitfähigkeit zwischen FTO- und ITO-Schichten anzusiedeln.

Die physikalischen Eigenschaften von ZnO ermöglichen eine große Bandbreite an Einsatzgebieten [221] und speziell AZO findet zunehmend Bedeutung als kostengünstige Alternative zu TCO-Schichten auf Indiumoxid-Basis [222]. So kommt es vor allem wegen seiner hohen Stabilität in  $H_2$ -haltiger Atmosphäre [223], wie sie bei der Herstellung von a-Si Verwendung findet, und dem höheren Transmissionsgrad im Sichtbaren im Vergleich zu ITO und ATO als Frontelektroden in amorphen Silizium-Solarzellen zum Einsatz [224-226]. Zur Steigerung des Wirkungsgrades werden die Schichten zweckmäßig mittels der LPCVD-Technik (s. Kap. 2.7) abgeschieden, um eine gewisse Texturierung und somit erhöhte Lichtstreuung (*light-trapping*) innerhalb der TCO-Frontschicht zu erreichen.

## 2.2.4 Cadmiumstannat ( $Cd_2SnO_4$ )

Im System  $CdO - SnO_2$  existieren zwei ternäre Phasen, und zwar  $CdSnO_3$  und  $Cd_2SnO_4$ . Während Cadmiummetastannat ( $CdSnO_3$ ) in drei Modifikationen vorkommt (Spinell- [227], Ilmenit- [228] und verzerrte Perovskitstruktur [229]) und keine TCO-Charakteristika aufweist, bildet Cadmiumorthostannat ( $Cd_2SnO_4$ ) zwei Strukturen und zeigt, je nach Herstellungsverfahren, hervorragende TCO-Eigenschaften. Daher soll an dieser Stelle nur auf  $Cd_2SnO_4$  (im weiteren Cadmiumstannat) näher eingegangen werden.

Ein- und polykristallines  $Cd_2SnO_4$ -Bulkmaterial besitzt orthorhombische Struktur vom  $Sr_2PbO_4$ -Typ (Raumgruppe  $Pbam$ , Nr. 55 in [181]), welche zugleich die thermodynamisch stabilste Form darstellt. Die Elementarzelle umfasst 2 Formeleinheiten mit den



Gitterkonstanten  $a = 5,546 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,888 \text{ \AA}$  und  $c = 3,193 \text{ \AA}$  [171]. Die daraus berechnete Dichte beträgt  $7,73 \text{ gcm}^{-3}$ .

Zahlreiche Arbeiten zeigen aber, dass dünne  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ -Schichten inverse Spinellstruktur aufweisen [169,170,230], welche für Bulk-Material nur unter hohen Temperaturen und Drücken erhalten werden kann [231]. Die beobachtete Spinellstruktur (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227 in [181]) zeigt eine Gitterkonstante von  $9,174 \text{ \AA}$  mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle und die Dichte beträgt  $7,01 \text{ gcm}^{-3}$ . Während sich die normale Spinellstruktur [232] mit der allgemeinen Formel  $\text{AB}_2\text{O}_4$  durch eine nahezu kubisch flächenzentrierte dichteste Packung des Anionenteilgitters auszeichnet, in der 1/8 der O-Tetraederlücken vom A-Kation und die Hälfte der O-Oktaederlücken vom B-Kation besetzt sind (s. Abb. 2.18 (a)), besetzen die B-Kationen in der inversen Variante O-Tetraederlücken, während die O-Oktaederlücken sowohl von A- als auch von B-Kationen eingenommen werden [233]. Der Grad dieser Inversion lässt sich am einfachsten durch den Inversions-Parameter  $x$  in der Formel  $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)[\text{A}_x\text{B}_{2-x}]\text{O}_4$  verdeutlichen, wobei die Kationen in runden Klammern Tetraeder-, die Kationen in eckigen Klammern Oktaederlücken besetzen. Im Falle der Spinellform des  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  werden für  $x$  Werte zwischen 0,65 (Mössbauer-Untersuchungen [234]) und 1,0 (experimentell [235] und berechnet [236]) gefunden. Somit sollte  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  zumindest teilweise (mind. 65%) in inverser Spinellstruktur vorliegen. Nach neueren Erkenntnissen begünstigt eine Kantenverknüpfung der O-Oktaeder den Transport von Ladungsträgern (s. Kap. 2.5, S. 47), die Spinellstruktur stellt damit eine geeignete Kristallstruktur für TCO-Materialien dar.

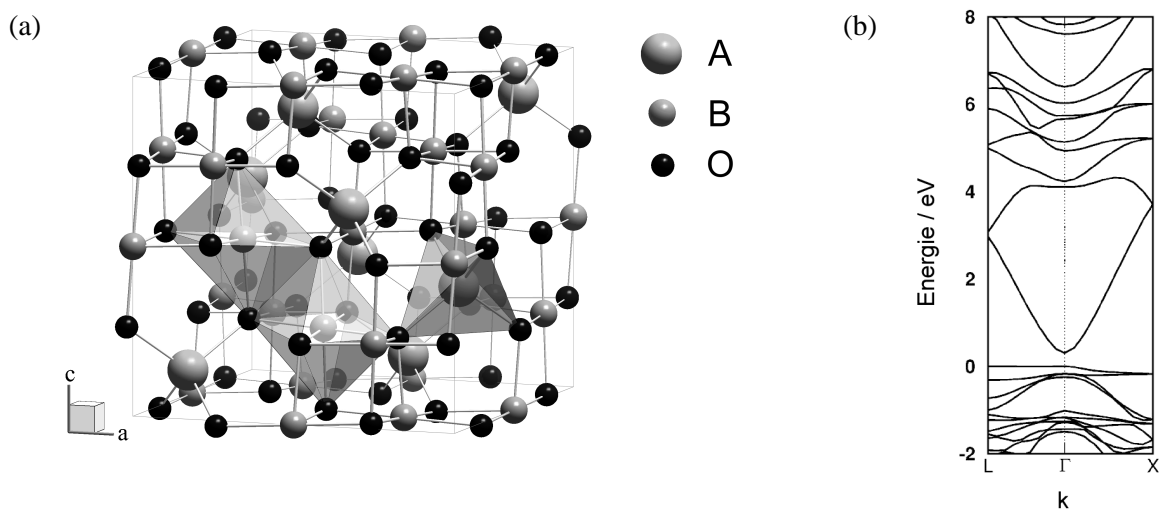


Abb. 2.18. (a) Normale Spinell-Struktur der allgemeinen Formel  $\text{AB}_2\text{O}_4$  mit verdeutlichten Tetraeder- und Oktaederlücken im O-Teilgitter. (b) Nach der lokalen Dichte-Näherung berechnete Bandstruktur von  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  in der inversen Spinellstruktur [164].

Theoretische Berechnungen der Bandstruktur von  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  zeigen ein den übrigen TCO-Materialien ähnliches Bild einer hohen Dispersion des Leitungsbandes (s. Abb. 2.18 (b) [164]). Die energieabhängige Analyse der Zustandsdichte zeigt, dass das Leitungsband ausschließlich auf Sn-s- und O-p-Orbitale zurückzuführen ist. Detaillierte Messungen der elektrischen Eigenschaften dünner Schichten lassen auf eine effektive Masse der

Ladungsträger von  $m_{exp}^* = 0,25 - 0,3 m_0$  schließen [57], theoretischen Berechnungen zufolge ergibt sich je nach Ladungsträgerdichte ein Wert von  $m_{ber}^* = 0,2 - 0,35 m_0$ , was eine Nicht-Parabolizität des Leitungsbandes vermuten lässt. Eine der herausragenden Eigenschaften von  $Cd_2SnO_4$ -Schichten ist deren nahezu defektfreie hohe kristalline Qualität und die daraus resultierende hohe Relaxationszeit der Ladungsträger. Als dominierender Streumechanismus stellte sich aufgrund der hohen kristallinen Qualität des Schichtmaterials die Streuung der Ladungsträger durch optische Phononen heraus, während z. B. in ZnO hauptsächlich Streuung an ionisierten Störstellen auftritt [57,114].

Mössbauer-Studien zufolge liegt Sn in  $Cd_2SnO_4$ , im Gegensatz zu unterstöchiometrischem  $SnO_2$  [204], ausschließlich in der Oxidationsstufe IV vor [170]. Die intrinsische Leitfähigkeit und damit verbundene hohe Ladungsträgerkonzentration im Falle des Cadmiumstannats sind also weniger auf Zwischengitter-Sn, sondern offenbar auf das oft angenommene, durch den Herstellungsprozess bedingte Vorliegen von O-Fehlstellen zurückzuführen. Des Weiteren führt die vielfach beobachtete Cadmiumdefizienz, kombiniert mit der inversen Spinellstruktur (Cd und Sn in Oktaederlücken), zu der sog. *Selbstdotierung* (*self-doping*), also einer partiellen Besetzung von Cd-Plätzen durch Sn, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration beiträgt [237]. Nach *Zhang et al.* [238] ist der letztgenannte Mechanismus alleine für die beobachtete n-Typ Leitfähigkeit von undotiertem  $Cd_2SnO_4$  verantwortlich, da Berechnungen zufolge O-Fehlstellen energetisch tiefliegende Donatorzentren (*deep donors*) darstellen.

Die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration durch Zugabe von Fremdatomen ist auch im Falle des Cadmiumstannats möglich. Neben  $Sb^V$  [239,240] zeigen auch  $Y^{III}$  [241] und  $Pb^{IV}$  [242] einen positiven Effekt auf die Leitfähigkeit der Schichten.

Aufgrund der geringen Absorption durch freie Ladungsträger im sichtbaren Spektralbereich, welche vor allem auf die bereits erwähnte längere Relaxationszeit und damit die höhere Mobilität der Ladungsträger (üblicherweise  $30 - 60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [169,243]) zurückzuführen ist, eignet sich  $Cd_2SnO_4$  in Form dünner Schichten als Frontkontakt in CdTe-Solarzellen [243-245] und stellt damit eine Alternative zu FTO und ITO dar.

## 2.3 Anwendungen

Die einzigartige Kombination von Transparenz im Sichtbaren und elektrischer Leitfähigkeit eröffnet TCO-Materialien eine Vielzahl von Anwendungsfeldern [174]. So waren 1999 über 90% der beschichteten Flachglasprodukte mit TCO-Schichten ausgestattet [246]. Die Funktionsweise dieser Schichten beruht i. A. auf dem Vorhandensein freier Elektronen. Eine Unterscheidung der Anwendungsgebiete erfolgt zweckmäßigerweise nach aktiver und passiver Funktionsart, also elektrischer Leitung der Elektronen einerseits und deren Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung andererseits. Die Anforderung an das TCO-Material ist von der Art der Anwendung abhängig, wobei neben den physikalischen Eigenschaften vor allem wirtschaftliche Kriterien für den kommerziellen Einsatz von Bedeutung sind. Tab. 2.2 gibt einen Überblick über Hauptanwendungsgebiete, spezifische Anforderungen und Materialien, die in den jeweiligen Feldern üblicherweise zur Verwendung kommen [13,176]. Erste Anwendung fanden TCO-Schichten auf  $SnO_2$ -Basis während des 2. Weltkrieges als enteisende Schichten auf Windschutzscheiben von Flugzeugen [13], während

die heute bezüglich des Umsatzes dominierenden Märkte für TCO-Schichten der Architekturbereich und diverse Displayanwendungen sind [9].

Tab. 2.2. Übersicht über Hauptanwendungsgebiete von TCO-Materialien.

Wirkungsart	Anwendung	Anforderungen	Material ①
<b>Aktiv</b>	Elektroden in Displays (LCD, OLED, ...)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hohe Leitfähigkeit</li> <li>• Hohe Transmission</li> <li>• Leichte Strukturierbarkeit</li> </ul>	<b>ITO</b>
	Elektroden in Solarzellen und elektrochromen Fenstern	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hohe Leitfähigkeit</li> <li>• Niedrige Absorption</li> <li>• Leichte Ätzbarkeit</li> <li>• Hohe Lichtstreuung</li> <li>• Stabilität in H<sub>2</sub>-Plasma (a-Si Solarz.)</li> </ul>	<b>AZO</b> , ITO, FTO
	Elektroden in Touch-Panel-Displays	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Moderate Leitfähigkeit</li> <li>• Hohe Transmission</li> <li>• Mechanische Beständigkeit</li> </ul>	FTO
	Enteisungsschichten für Luftfahrt, Automobile	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hohe Leitfähigkeit</li> <li>• Optische Transparenz</li> </ul>	FTO, ITO
	Anti-Statik-Schichten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Moderate Leitfähigkeit</li> <li>• Optische Transparenz</li> </ul>	ITO, FTO, ATO
<b>Passiv</b>	Gassensoren	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hohe Porosität</li> </ul>	<b>SnO<sub>2</sub></b> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	IR-Schutzschichten im Architekturbereich ( <i>low-E</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hohe Reflexion im IR- Bereich</li> <li>• Optische Transparenz</li> <li>• Hohe mechanische Beständigkeit</li> </ul>	<b>FTO</b> , SnO <sub>2</sub> , ZnO
	Elektromagnetische Abschirmung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hohe Leitfähigkeit</li> <li>• Hohe Transmission</li> </ul>	ITO

①: Näheres zu einzelnen Verbindungen siehe Kap. 2.2.

Im Architekturbereich wird das von TCOs niedrige Emissionsvermögen für Wärmestrahlen (*low emissivity*, *low-E*) genutzt, um Wärmeschutzgläser, sog. *low-E* Gläser, zur Einsparung von Heiz- und Klimatisierungsenergie herzustellen [247]. Eine Veranschaulichung der Funktionsweise einer idealisierten *low-E* TCO-Schicht gibt Abb. 2.19. Entscheidend für die Wirkungsweise ist demgemäß eine Plasmafrequenz, durch die eine hohe Reflexion von Wärme- bzw. IR-Strahlung erfolgen kann, ohne den sichtbaren Spektralbereich negativ zu beeinflussen. Zur Anwendung kommen vor allem Schichtsysteme auf der Basis von FTO, SnO<sub>2</sub> und ZnO, z. T. in Verbindung mit dünnen Metallschichten (Ag) und hochbrechenden Materialien (TiO<sub>x</sub>, BiO<sub>x</sub>) [246,248]. Gerade die im Dezember 2002 verabschiedete EU-Richtlinie über die Gesamtenergieeffizienz von Gebäuden [249], welche von den EU-Mitgliedstaaten bis Januar 2006 in nationales Recht umgesetzt werden musste,

wird den Jahresbedarf an Wärmeschutzverglasung voraussichtlich von 60 Mio. m<sup>2</sup> auf 100 Mio. m<sup>2</sup> steigern [250].

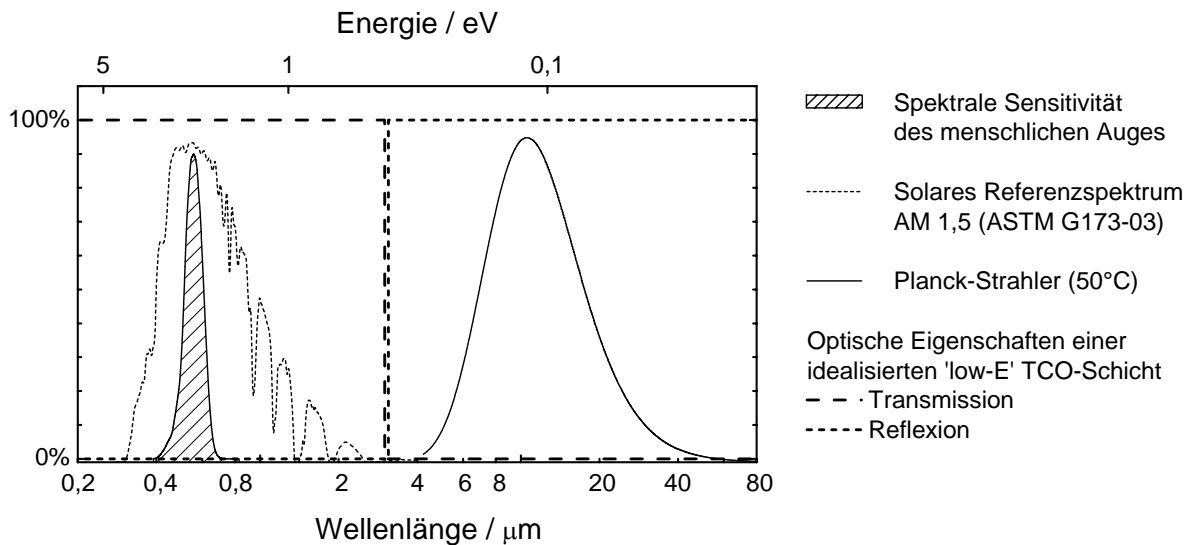


Abb. 2.19. Vergleich der spektralen Lagen der Sensitivität des menschlichen Auges, des Sonnenspektrums (AM 1,5) und eines Planck-Strahlers bei 50°C. Zusätzlich ist das schematische Transmissions- und Reflexionsspektrum einer idealisierten ‚low-E‘ TCO-Schicht angegeben (in Anlehnung an [152]).

Neben dem zu erwartenden Anstieg des Bedarfs an TCO-Schichten im Architekturbereich ist auch auf dem Displaymarkt nach Schätzungen von Marktforschungsinstituten eine hohe Steigerung des Umsatzvolumens zu erwarten (s. [9] und Analysen von DisplaySearch bzw. iSuppli / Stanford Resources). Wie aus Abb. 1.2 (S. 4) ersichtlich ist, übersteigen die Stückzahlen der verkauften Flachbildschirme (*flat panel displays*, FPD) die der Kathodenstrahlröhren (*cathode ray tubes*, CRT) voraussichtlich im Jahr 2007. Bereits im Jahr 2000 wurden die Umsätze der CRT von denen der FPD übertroffen; vor allem fallende Preise bei LC- (*liquid crystal*) und Plasma-Displays sowie neue Technologien wie z. B. OLED-Displays (*organic light emitting diode*) [251] werden diese Entwicklung weiter beschleunigen (s. Abb. 2.20) [252]. Allein im TV-Bereich betrug der Umsatz für Flachdisplays im Jahr 2004 etwa ein Drittel aller TV Geräte [253]. Vor allem elektrolumineszenten [254] und OLED-Displays wird ein großes Zukunftspotenzial zugeschrieben, zudem zielen neuere Bestrebungen auf die Entwicklung flexibler Ausführungen [251,255]. Verwendung finden großformatige FPDs vor allem als Anzeigetafeln auf Messen, Flughäfen und Bahnhöfen, aber auch im PC-Bereich als Desktopmonitor und als TV-Display, während der nicht zu unterschätzende Markt der kleinformigen FPDs mobile Anwendungen wie Mobiltelefone, Automobildisplays und Anzeigen in Haushaltsgeräten beinhaltet. Unabhängig von der Funktionsweise ist allen Display-Anwendungen der Bedarf einer transparenten Frontelektrode gemeinsam. Als TCO-Material kommt aufgrund herausragender elektrischer und optischer Eigenschaften ausschließlich ITO zum Einsatz, welches mittels Sputterverfahren großflächig sowohl auf dünne Gläser (aktuell Generation 7: 2,1 × 1,8 m<sup>2</sup>) als auch auf Kunststoff aufgebracht werden kann. Größere Formate, höhere Auflösungen und kürzere Schaltzeiten verlangen nach

TCO-Materialien mit minimalem spezifischem Widerstand bei hoher Transmission in Verbindung mit speziellen Eigenschaften, wie z. B. hoher Austrittsarbeit und definierter Oberflächenbasizität [256], und so wird die Suche nach neuen Materialien vor allem durch den Bedarf der Display-Industrie vorangetrieben.

Während die Austrittsarbeit von TCO-Schichten (s. Kap. 2.1.1.5, S. 21) in üblichen Anwendungen kaum praktische Bedeutung erlangt, sind es insbesondere neue Display-Technologien, bei denen sich TCO-Schichten in direktem Kontakt mit organischen Materialien befinden, welche den Bedarf nach TCO-Materialien mit besonders hoher Austrittsarbeit von bis zu 6 eV wecken. Eine hohe Austrittsarbeit gewährleistet z. B. in OLED-Bauteilen eine geringe Energiebarriere für den Übergang eines Ladungsträgers aus der TCO-Schicht in das höchstbesetzte Molekülorbital der organischen Verbindung der Nachbarschicht und somit eine gesteigerte Effizienz des gesamten Systems.

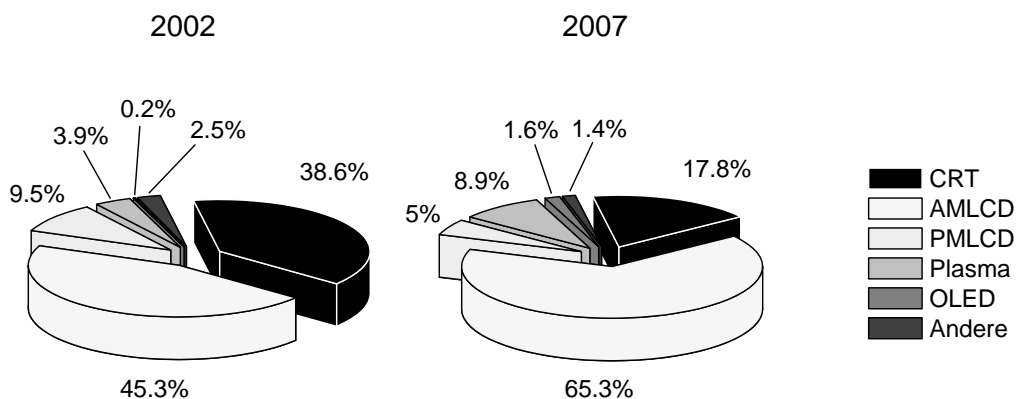


Abb. 2.20. Prognostizierte Entwicklung der Marktanteile von Kathodenstrahlröhren (CRT) und diversen Flachdisplayanwendungen (AM/PMLCD: active matrix/passive matrix liquid crystal display, OLED: organic light emitting diode) [21].

Auch im Bereich der Photovoltaik (PV) und der elektrochromen Fenster (bzw. ähnlichen Produkten, den sog. *smart windows*) ist aufgrund der zukünftigen Entwicklung des Weltenergiehaushaltes mit einem starken Bedarfsanstieg zu rechnen [257]. Alleine in den USA beispielsweise stieg die Zahl der Lieferungen von Solarzellen und -modulen im Zeitraum von 1994 bis 2003 bezogen auf die Maximalleistung im Durchschnitt um 24% pro Jahr (s. Tab. 2.3) [258]. Die Wirkungsweise der verwandten TCOs beruht bei den oben erwähnten Systemen auf aktivem Stromtransport, wobei sich im Falle der PV das zu verwendende TCO-Material nach dem Material der Solarzelle richtet. An dieser Stelle soll lediglich auf Solarzellen näher eingegangen werden, bezüglich elektrochromer Systeme sei auf die Literatur verwiesen [259,260]. Prinzipielle Anforderungen an die Frontelektrode in Solarzellen sind eine hohe Transmission, hohe elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Streuung des einfallenden Lichts, darüber hinaus sollte das TCO-Material während des Herstellungsprozesses des Solarmoduls keine Reaktionen mit der Atmosphäre (Abscheidung von Si durch H<sub>2</sub>-Plasma) bzw. mit bereits abgeschiedenen Schichten eingehen. Die herkömmliche Technologie auf der Basis ein- und polykristallinen Siliziums (c-Si) von mehreren hundert µm Dicke nutzt, abhängig von der Art der Herstellung, alle auf Flachglas kommerziell erhältlichen TCOs als transparente Frontelektrode. Im Falle von Dünnschichtsolarzellen wie CdTe/CdS, CIGS (CuInGaSe<sub>2</sub>) und Systemen basierend auf

wasserstoffdotiertem amorphem Silizium (a-Si:H), die bislang nur etwa 12% des weltweiten Photovoltaikmarktes ausmachen [261], werden vor allem SnO<sub>2</sub> bzw. FTO oder ITO eingesetzt, wobei FTO in Bezug auf thermische und chemische Stabilität ITO vorzuziehen ist [245,262]. Neuere Untersuchungen bei der Herstellung von a-Si:H- und CIGS-Solarzellen führten zu der Erkenntnis, dass insbesondere AZO eine hohe Beständigkeit in H<sub>2</sub>-Plasma aufweist, während es bei der Verwendung von SnO<sub>2</sub>-basierten TCOs, wie bereits in Kap. 2.2.2 (S. 35) erwähnt, zu einer teilweisen Reduktion zu metallischem Zinn kommen kann. Darüber hinaus ermöglicht die Verwendung von ZnO aufgrund einer leichteren chemischen bzw. physikalischen Ätzbarkeit eine höhere Lichtstreuung und damit eine höhere Quantenausbeute innerhalb der Absorberschicht [263].

Tab. 2.3. Jährliche Auslieferungen von PV-Systemen in den USA (Inland), angegeben in kW peak ② [258].

Jahr	Solarzellen und -module kW peak ②	Wert im Vergleich zum Vorjahr %
1994	8.363	-
1995	11.188	133,8
1996	13.016	116,3
1997	12.561	96,5
1998	15.069	120,0
1999	21.225	140,9
2000	19.839	93,5
2001	36.310	183,0
2002	45.313	124,8
2003 ①	48.664	107,4
Summe	231.548	Mittel 124,0

①: vorläufiger Wert, ②: Maßeinheit für die genormte Leistung (Nennleistung) einer Solarzelle bzw. eines Photovoltaikmoduls unter Standardbedingungen.

Speziell in CdTe/CdS-Dünnschicht solarzellen führt die Verwendung einer Doppelschicht aus nieder- und hochohmigem Material als Frontelektrode zu einer Unterdrückung von sog. *Shunt*-Widerständen, wodurch höhere Effizienzen und höhere Lebensdauern erzielt werden können [245,262]. Niederohmige Materialien umfassen dabei die bereits erwähnten herkömmlichen TCOs zuzüglich Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, zu etablierten hochohmigen Verbindungen zählen die jeweils undotierten Oxide [264]. Vor allem die Verwendung von Zinkstannat (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) erwies sich aufgrund seiner hohen Transparenz als vorteilhaft [265,266].

Wegen der bei Sol-Gel Schichten oft vorliegenden Porosität des Schichtmaterials und der damit einhergehenden nanokristallinen Morphologie werden die elektrischen Eigenschaften stark vom Partialdruck umgebender Gase beeinflusst. So kann es, je nach Lageratmosphäre der hergestellten Schicht, zu einem Eindiffundieren in Poren und Korngrenzen kommen, was u. U. physikalische und chemische Reaktionen der Gasphase mit dem Schichtmaterial zur Folge hat und den Leitungsmechanismus nachhaltig beeinflussen kann. Während solche Vorgänge in TCO-Schichten normalerweise unerwünscht sind, können diese in Gassensoren als Vorteil genutzt werden [88,267,268].

## 2.4 Allgemeine Grenzen von TCOs

Steigende Ansprüche in technologischen Anwendungen erfordern elektronische Komponenten mit ebenso steigenden Qualitäten. Die Leistungsgrenzen von ‚herkömmlichen‘ TCO-Materialien (ITO, AZO, ATO) beruhen dabei im Wesentlichen auf den intrinsischen Eigenschaften der ihnen zu Grunde liegenden binären Oxide.

Heute ist ein Punkt erreicht, an dem Leistungsverbesserungen von TCO-Schichten nur noch durch Erhöhung der Kristallinität infolge von Modifikationen der Herstellungsverfahren realisiert werden können. Die intrinsischen Grenzen der Materialien sind schon häufig durch Herstellungsverfahren im Labormaßstab (z.B. *pulsed laser deposition*, s. Kap. 2.7.1.3) erreicht worden, und nur durch die Erforschung neuer Systeme wird es langfristig möglich sein, den steigenden technischen Ansprüchen zu genügen [62,176]. Speziell im Hinblick auf die Verwendung von TCOs in Solarzellen ist der leicht erreichbare Flächenwiderstand von  $10 \Omega_{\square}$  bei einer Transmission von 80% im Sichtbaren heute noch ausreichend, die durch die erforderliche Schichtdicke hervorgerufenen Interferenzmuster der Schicht können jedoch für zukünftige Technologien störend wirken [269].

Die beobachtete Grenze der Leitfähigkeit ist vor allem auf Streumechanismen der Ladungsträger zurückzuführen (s. Kap. 2.1.1.3). Diese können je nach Ursprung als materialspezifisch klassifiziert und deren Kenntnis so zur Verbesserung von TCO-Materialien genutzt werden. Als intrinsische Mechanismen gelten z.B. Phononstreuung und Streuung an ionisierten Störstellen [176]. Des weiteren ist die Mobilität der Ladungsträger je nach Herstellungsverfahren (also extrinsisch) zumeist begrenzt durch mehr oder weniger stark ausgeprägte Korngrenzenstreuung, verursacht durch eine Variation der chemischen Zusammensetzung an den Korngrenzen bzw. unzureichende Kristallinität des Schichtmaterials.

*Bellingham et al.* [18] errechnen nach einem simplen Modell den praktisch erreichbaren minimalen spezifischen Widerstand für TCO-Schichten, unabhängig vom Material, zu  $4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ . Als Ursache dieser Begrenzung geben sie die Streuung der Ladungsträger an ionisierten Störstellen an, die ihren Berechnungen zufolge insbesondere deren Mobilität auf einen Wert von  $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  limitieren soll. Demgemäß kann eine Erhöhung der Leitfähigkeit nur durch eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte erfolgen, welche jedoch wiederum nachhaltigen Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben wird. Da ein degeneriertes Elektronengas unterhalb der Plasmafrequenz elektromagnetische Strahlung reflektiert und sich die Lage dieser Frequenz mit steigender Ladungsträgerdichte zu kleineren Wellenlängen verschiebt, reflektieren die Schichten dann schon im Sichtbaren.

Auch *Chen et al.* [85] führen als den die Leitfähigkeit einschränkenden dominierenden Streumechanismus die Streuung der Ladungsträger an ionisierten Störstellen an. Sowohl die Berücksichtigung der durch die Ladungsträgerdichte veränderten effektiven Masse der Ladungsträger als auch der Zunahme der ionisierten Streuzentren lässt sich durch einen Vergleich mit zahlreichen Literaturangaben auf empirische Formeln reduzieren. Die Bestimmung solcher Formeln und ein Vergleich mit experimentellen Werten erlaubt eine schnelle Simulation bzw. Beurteilung der Leistung eines TCO-Materials in Hinsicht auf die Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Mobilität und dem spezifischen Widerstand.

## 2.5 Strategien im Hinblick auf neue TCO-Materialien

Wie bereits in den Kap. 2.1.1.2 und 2.1.3 erwähnt, sollte eine Erhöhung der Leitfähigkeit eines TCOs vorzugsweise durch eine Erhöhung der Ladungsträgermobilität erfolgen. Das Erreichen dieses Ziels kann dabei sowohl durch die Optimierung materialintrinsischer (effektive Masse der Ladungsträger) als auch -extrinsischer Faktoren (Relaxationszeit) realisiert werden [114,173], wovon neuere Arbeiten zeigten, dass die intrinsischen Grenzen herkömmlicher TCO-Materialien schon vielfach erreicht sind (s. Kap. 2.4), eine Erhöhung der Relaxationszeit also der einzige Ausweg zu sein scheint (s. Kap. 2.1.3, S. 30). Die sich daraus ergebende Notwendigkeit der Suche nach alternativen Materialien ist bereits allgemein akzeptiert [270], zahlreiche Strategien werden aktuell verfolgt [16,20].

Fortschritte in der apparativen Technik der Schichtherstellung bestärkten die Motivation, die Kristallinität bestehender Systeme mit dem Ziel einkristallinen Schichtmaterials zu optimieren (z. B. bei ITO [109,271]), wodurch man sich verspricht, die die Leitfähigkeit limitierenden Streumechanismen (s. Kap. 2.1.1.3, S. 13) auf ein Minimum zu reduzieren. Für heteroepitaktische ITO-Schichten konnte so mittels *gepulster Laser-Abscheidung* (PLD, *pulsed laser deposition*) eine Leitfähigkeit von  $7,7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  erzielt werden [109], drastische Verbesserungen sind jedoch langfristig aufgrund der materialspezifischen Grenzen unwahrscheinlich [176]. Andere Ansätze erreichen eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch eine Kombination von TCOs mit anderen Materialien, so z. B. ITO in Verbindung mit Ag-Schichten [272,273]. Eine ähnliche Herangehensweise liegt dem sogenannten *zone-confining Prozess* zu Grunde, bei dem eine wechselnde Abfolge von TCO-Schichten hoher Ladungsträgerdichte und hoher Ladungsträgermobilität realisiert durch inhomogene Dotierung zu einem Schichtsystem hoher Leitfähigkeit führt. Dies konnte sowohl für ITO [98,274], als auch für AZO [275] durch Erreichen von Widerständen im Bereich von  $7 \times 10^{-5}$  bis  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  gezeigt werden. Neueren theoretischen Modellen einer optimierten Mikrostruktur von Schichten zufolge können in einem Schichtsystem, welches aus Oxiden unterschiedlicher Elektronenaffinität besteht, durch die Realisierung sogenannter *Quantentopf-Strukturen* (*quantum wells*) spezifische Widerstände von  $2,4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  unterschritten werden. Für die Einzelschichten wäre zur Überwindung der intrinsischen Grenzen der einzelnen Materialien eine maximale Schichtdicke von  $< 5 \text{ nm}$  bei hoher Kristallinität und hoher Qualität der Grenzflächen notwendig [276].

Neben der Optimierung bzw. Modifizierung bekannter Systeme ist auf lange Sicht die Entwicklung bzw. Untersuchung multinärer Materialien mit komplexen Kristallstrukturen unumgänglich [178]. Bei der Fülle von Veröffentlichungen, die dieses Ziel verfolgen, steht oftmals die aus theoretischen Bandstrukturberechnungen ermittelte, ‚ideale‘ Kristallstruktur im Vordergrund [12,62,164]. So zeigten bisher insbesondere Materialien mit Spinell- [277] (z. B.  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  [278],  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$  [279,280]) und Rutilstruktur ( $\text{InSbO}_4$  [281]) vielversprechende Eigenschaften und auch durch kombinatorische Festkörpersynthesen in Phasenräumen herkömmlicher TCOs konnten zahlreiche vielversprechende Verbindungen, darunter feste Lösungen, identifiziert werden [20,282-284].

Das Unterscheidungskriterium der Verknüpfung der O-Oktaeder innerhalb des oxidischen Teilgitters führte zu keinem nennenswerten Erfolg, wobei nach bisherigen Erkenntnissen zu urteilen eine Kantenverknüpfung (z. B. in Spinell, Rutil und Ilmenit



[285,286]) eckenverknüpften Oktaedern (z. B. in Perovskit, Pyrochlor [287]) in Hinblick auf elektrische Leitfähigkeit vorzuziehen sind. Andere Ansätze korrelieren die Dichte von oktaedrisch koordinierten Metallkationen mit der elektrischen Leitfähigkeit [288] und legen den Schluss nahe, dass ‚einfacher vielfach besser‘ ist [289]. So weist beispielsweise die NaCl-Struktur die höchste Dichte an Oktaederkoordinierung auf; dementsprechend zeigt CdO außerordentlich gute TCO-Eigenschaften.

Aufgrund des hohen Zukunftspotenzials transparenter Dioden [290,291] finden transparente p-typ Halbleitermaterialien, welche meist Delafossitstruktur [292] aufweisen, zunehmend an Bedeutung. Prominentester Vertreter dieser Klasse von Verbindungen ist  $\text{CuAlO}_2$  [293,294] (weitere Beispiele s. nächstes Kapitel). Die Art der Ladungsträgergenerierung unterscheidet sich grundlegend von der in herkömmlichen TCOs, die maximal erreichbare Ladungsträgermobilität liegt nach *Ingram et al.* bei  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [167].

Sind die meisten Untersuchungen bestrebt, möglichst hochkristallines Schichtmaterial herzustellen, zeigen zahlreiche Arbeiten, dass auch im amorphen Zustand hohe Leitfähigkeiten erzielt werden können. So zeigt beispielsweise amorphes Indiumoxid eine mit ITO vergleichbare Leitfähigkeit [67] und selbst Verbindungen, die Elemente enthalten, welche üblicherweise nicht mit TCO-Materialien in Verbindung gebracht werden (Pb, Ge), zeigen im amorphen Zustand elektrische Leitfähigkeit [295].

Aus industrieller Sichtweise sind die wichtigsten Kriterien bezüglich der Suche nach neuen Materialien im Wesentlichen die Umweltverträglichkeit bzw. Giftigkeit der Verbindung und die Strukturierbarkeit der abgeschiedenen Schicht [269]. Während ersteres Kriterium wenig Bedeutung für den Endverbraucher (Display-, Solarzellenhersteller) der TCO-Schicht hat und vor allem zu höheren Kosten für zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen während des Beschichtungsprozesses bzw. der Targetherstellung führt, hat die Ätzbarkeit der abgeschiedenen Schicht unmittelbaren Einfluss auf den Weiterverarbeitungsprozess, in dem diese Schichten zur Anwendung kommen. Als Beispielerbindungen, die eine der beiden Anforderungen nicht erfüllen, seien an dieser Stelle CdO und  $\text{SnO}_2$  erwähnt. Während das erstere exzellente Leitfähigkeit zeigt, jedoch hoch toxisch ist und zudem eine kleine Bandlücke aufweist (2,3 bis 2,8 eV [296,297]), beschränkt sich die Verwendung von dotiertem  $\text{SnO}_2$  aufgrund der schlechten Ätzbarkeit auf die Herstellung unstrukturierter, flächiger Schichten bzw. Elektroden.

## 2.6 Vielversprechende multinäre Materialien

In den folgenden Unterkapiteln erfolgt eine Übersicht über Materialien aus der Literatur mit vielversprechenden TCO-Eigenschaften, eingeteilt nach der Art der Ladungsträger (Kap. 2.6.1: n-Typ, Kap. 2.6.2: p-Typ), wobei neben multinären Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzungen (Tab. 2.4) aufgrund des Schwerpunktes der vorliegenden Arbeit vor allem solche der Systeme ZnO - SnO<sub>2</sub> (Tab. 2.5) und ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tab. 2.6) vorgestellt werden.

### 2.6.1 n-Typ Materialien

Auf der Suche nach neuen n-typ TCO-Materialien (s. vorheriges Kapitel) ist der Übergang zu multinären Verbindungen aufgrund der intrinsischen Grenzen ‚herkömmlicher‘ TCO-Verbindungen (s. Kap. 2.4, S. 46) auf lange Sicht unumgänglich. Vielversprechende Resultate lieferten bis heute stöchiometrische Verbindungen bzw. feste Lösungen, welche aus den Wirtsmaterialien herkömmlicher TCO-Verbindungen zusammengesetzt sind (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO) und auch die Einbeziehung anderer Oxide mit d<sup>10</sup>-Elektronenkonfiguration wie z. B. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO führen teilweise zu Materialien mit TCO-Eigenschaften.

Die Untersuchung dieser multidimensionalen Phasenräume erfolgt dabei sowohl anhand von konventionellen Festkörpersynthesen als auch mit Methoden zur Dünnschichtherstellung (CVD, Sputtern), während nasschemische Verfahren kaum Verwendung finden. Die durch gezielte Synthesen stöchiometrischer binärer Oxide gefundenen vielversprechendsten Verbindungen sind Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (s. Kap. 2.2.4, S. 39), Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> und Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> (k ≥ 2). Weitere nennenswerte Materialien sind ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Einen Überblick über bekannte Materialien der Literatur gibt Tab. 2.4, Tab. 2.5 bzw. Tab. 2.6 fassen die wichtigsten Ergebnisse von Schichten und Festkörperproben der Systeme ZnO - SnO<sub>2</sub> bzw. ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen, welchen im Rahmen der Arbeit besonderes Interesse galt.

Forschungsergebnisse der Arbeitsgruppe um *Coutts* belegten das Zukunftspotenzial gesputterter Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>- und Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten in Hinblick auf deren Anwendung im Photovoltaikbereich anhand detaillierter elektronischer Charakterisierungsmethoden [114]. *Minami et al.* gelang die Herstellung von gesputterten, oftmals jedoch röntgenamorphen Schichten u. a. der Verbindungen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> [298], MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [24], Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [302] und In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [299], wobei auch feste Lösungen dieser Materialien in Form dünner Schichten abgeschieden wurden und z. B. für die Zusammensetzung MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·GaInO<sub>3</sub> eine Austrittsarbeit von nahezu 5,5 eV beobachtet werden konnte [300]. Im Falle von isolierendem MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konnte durch Li-Ionen Implantierung eine Ladungsträgergenerierung erzielt werden [301]. Eine Vorhersage des Vorliegens von festen Lösungen von Spinellen unterschiedlicher Zusammensetzung ist beispielsweise aus kalorimetrischen Messungen ableitbar [302] und legt den Schluss nahe, dass einige der von *Minami* abgeschiedenen Schichtmaterialien nanokristalline Phasengemische bzw. metastabile Lösungen darstellen.

Durch die simultane Abscheidung dünner Schichten mittels CVD- oder Sputter-Techniken aus mehreren unabhängigen Quellen lassen sich kombinatorische

Bibliotheken herstellen, die eine graduelle Variation der Zusammensetzung aufweisen. Die Arbeiten von *Perkins*, *Ginley* und *Coutts* zeigten, dass so mittels Sputtern [303,304] bzw. CVD [305] auf einfachem Wege eine große Anzahl von Zusammensetzungen hergestellt und anschließend durch meist optische Charakterisierungsmethoden [306] zur Identifikation geeigneter TCO-Verbindungen analysiert werden kann. Auf diese Weise konnten insbesondere für die Systeme ZnO - SnO<sub>2</sub> [303] und ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [304] Bereiche der Zusammensetzung ausfindig gemacht werden, für die vielversprechende TCO-Eigenschaften zu beobachten sind. So zeigten vor allem röntgenamorphe Schichten der Stöchiometrie Zn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>y</sub> mit x = 0,55 bis 0,75 geringe spez. Widerstände von bis zu  $4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , und auch ZnSnO<sub>3</sub> bzw. kristallines Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> wiesen erhöhte Leitfähigkeiten auf.

Neben der kombinatorischen Abscheidung von Schichten ermöglicht die Herstellung diskreter Festkörperproben die Untersuchung multidimensionaler Phasenräume auch in Hinsicht auf die Existenz thermodynamisch stabiler multinärer Phasen. So zeigten insbesondere Arbeiten von *Poepelmeier et al.* mittels kombinatorischer Festkörpersynthesen in den Systemen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SnO<sub>2</sub> - ZnO [307], CdO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SnO<sub>2</sub> [308] und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SnO<sub>2</sub> [309] die Existenz komplexer Kristallstrukturen und potenzieller TCO-Kandidaten. Ausgewählte Beispiele der Literatur sind in Tab. 2.4 angegeben.

Besondere Erwähnung finden sollte an dieser Stelle die bereits in Kap. 2.1.3 (S. 30) erwähnte Verbindungsklasse der Elektriden. Durch geeignete Nachbehandlung kann z. B. in Mayenit (12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ein Isolator-Metall-Übergang induziert und mittels geeigneter Dotanden die Konzentration freier Elektronen beeinflusst werden [310]. Diese Materialien könnten die Basis zur Realisierung dreidimensionaler Schaltkreise mittels Laseranregung darstellen [311].

Als Alternative zu dem toxischen Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> gilt die isostrukturelle Verbindung Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, für die jedoch bisher nicht annähernd die Ladungsträgermobilität von herkömmlichen TCOs erzielt werden konnte [312]. Da Zink zwar die gleiche Wertigkeit, jedoch einen im Vergleich zu Cadmium unterschiedlichen Ionenradius besitzt (Zn: 74 pm, Cd: 92 pm für tetraedrische Koordinierung [234]), sollte im Falle der inversen Spinellstruktur des Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> [313] im Vergleich zu der des Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (s. Kap. 2.2.4, S. 39) eine Verzerrung des Kristallgitters aufgrund einer Verdrehung der oktaedrisch koordinierten Zn- und Sn-Plätze zu erwarten sein [314]. Die Auswirkungen dieser strukturellen Begebenheit stört die Kantenverknüpfung der Oktaeder und demgemäß den Ladungsträgertransport innerhalb des kristallinen Materials.

Tab. 2.4. Übersicht über Schichten bzw. Bulkproben (F.k.) multinärer TCO-Materialien der Literatur bezüglich deren elektrischen und optischen Eigenschaften ( $\rho$ : spez. Widerstand,  $\mu$ : Ladungsträgermobilität,  $N$ : Ladungsträgerkonzentration,  $E_g$ : optische Bandlücke). Siehe Tab. 2.5 und Tab. 2.6 für Materialien der Systeme ZnO - SnO<sub>2</sub> bzw. ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Material	Herstellung	$\rho / \Omega\text{cm}$	$\mu / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$N / \text{cm}^{-3}$	$E_g / \text{eV}$	Ref.
12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H	PLD	0,1 (UV Bel.)	0,1	$1 \times 10^{21}$	5,9	[166,310, 315,316]
2CdO·GeO <sub>2</sub> :X (X = H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> )	RF Sput. (+ Ionenimpl.)	$7,7 \times 10^{-2}$ (Li <sup>+</sup> ) $1,7 \times 10^{-1}$ (H <sup>+</sup> )	6 (X = Li <sup>+</sup> ) 4 (X = H <sup>+</sup> )	$1 \times 10^{19}$ (Li <sup>+</sup> ) $7 \times 10^{18}$ (H <sup>+</sup> )	3,4	[317]
2CdO·PbO <sub>x</sub>	RF Sput.	$2,5 \times 10^{-3}$	10	$1 \times 10^{20}$	1,58	[318]
AgInO <sub>2</sub> :Sn (5% Sn)	PLD	$1,37 \times 10^{-2}$ $- 5,56 \times 10^{-2}$	0,51-1,4	$2,3 - 3,3 \times 10^{20}$	4,1	[319]
AgInO <sub>2</sub> :Sn (5% Sn)	RF Sput.	$1,7 \times 10^{-1}$	0,47	$2,7 \times 10^{19}$	4,2 - 4,4	[320]
AgSbO <sub>3</sub>	RF Sput.	$2,5 \times 10^{-1}$ - 3,33	8	$3 \times 10^{17}$ $- 3 \times 10^{18}$	2,3 - 2,5	[295,321-323]
Cd <sub>1+x</sub> In <sub>2-2x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>4</sub> (x = 0-0,75)	RF Sput.	$2,4 \times 10^{-4}$ $- 2,9 \times 10^{-4}$	$\leq 56$	-	3.1 - 3.71	[20,51,324-326]
Cd <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (x = 0 - 0,05)	F.k.	$3,7 \times 10^{-1}$ - 7,14	-	-	> 4,1	[327]
Cd <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (x = 0 - 0,05)	RF Sput.	$2,44 \times 10^{-2}$ (x = 0,05)	1,9 (x = 0,05)	$1,3 \times 10^{20}$ (x = 0,05)	> 3,8	[328]
Cd <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> :X (X = Li <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> )	RF Sput.	$7,7 \times 10^{-2}$ (Li <sup>+</sup> ) $1,7 \times 10^{-1}$ (H <sup>+</sup> )	6 (Li <sup>+</sup> ) 4 (H <sup>+</sup> )	$10^{19}$ (Li <sup>+</sup> ) $7 \times 10^{18}$ (H <sup>+</sup> )	3,4	[295,323]
Cd <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	RF Sput.	$2,6 \times 10^{-3}$	12	$2 \times 10^{20}$	1,8	[295,323]
CdGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	F.k.	$1 \times 10^{-2}$	-	-	3,5	[329]
CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DC Sput.	$1 \times 10^{-3}$	53	$4 \times 10^{20}$	2,23 (i) 3,2 (d)	[330,331]
CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	RF Sput.	$4,7 \times 10^{-4}$	43,7	$3,04 \times 10^{20}$	3,25	[332]
CuInO <sub>2</sub> :Sn	PLD	263	-	-	3,9	[333]
Ga <sub>0,08</sub> In <sub>1,28</sub> Sn <sub>0,64</sub> O <sub>3</sub>	MOCVD	$3 \times 10^{-4}$	-	-	5,4	[334]
Ga <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> InO <sub>3</sub> (x = 0-0,2)	F.k.	$3 - 5 \times 10^{-3}$	-	$1 \times 10^{19}$	3,3	[22]
Ga <sub>3-x</sub> In <sub>5+x</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	F.k.	$2,67 \times 10^{-3}$	-	-	-	[20,119]
GaIn <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x = 0,05-0,2)	PLD Sput.	$3 \times 10^{-3}$	-	$1 \times 10^{19}$ $- 4 \times 10^{20}$	3,3	[22,335,336]
Ga <sub>x</sub> In <sub>2-x</sub> O <sub>3</sub>	MOCVD	$7,7 \times 10^{-4}$ $- 1,4 \times 10^{-3}$	68 (x = 0,6-0,7)	$1,2 \times 10^{20}$ (x = 0,6-0,7)	5,2	[334,337]
Ga <sub>x</sub> In <sub>2-x</sub> O <sub>3</sub> (x = 0-1,2)	DC Sput.	$5,8 \times 10^{-4}$	50	$5 \times 10^{20}$	3,4 (x = 1)	[338,339]
In <sub>1-x</sub> Ga <sub>1+x</sub> O <sub>3</sub> (ZnO) <sub>k</sub> (k = 1,2,3)	F.k.	$4 \times 10^{-3}$ (k = 3)	-	-	-	[309]
In <sub>2-2x</sub> Cd <sub>x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x = 0-0,34)	F.k.	$5,6 \times 10^{-4}$	-	-	3.3	[20,284]

$\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{Zn}_x\text{O}_{3-6}$ ( $x = 0-0.4$ )	F.k.	$1,8 \times 10^{-3}$ ( $x = 0,2$ )	15	$10^{18} - 10^{20}$	2,8 - 3,1	[20,340-342]
$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$	DC Sput.	$2 \times 10^{-4}$	20	$10^{21}$	-	[299]
$\text{In}_5\text{SnSbO}_{12}$	F.k.	$2,8 \times 10^{-3}$	-	-	-	[343]
$\text{In}_6\text{WO}_{12}$	Sol-Gel	70 - 720	-	-	3,8	[344]
$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ( $m \leq 4$ , ganzzahlig)	PLD	$2,5 - 5,9 \times 10^{-3}$	12 - 20	$1 \times 10^{20}$	2,8 - 3	[345-347]
$\text{InSbO}_4:\text{Sn}$	RF Sput.	$3,3 \times 10^{-3}$	5,4	$4,1 \times 10^{20}$	-	[348]
$\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ ( $x = 0-0,12$ )	MOCVD	$6 \times 10^{-5}$ ( $x = 0,05$ )	69,2	$1,51 \times 10^{21}$	3,1	[349]
$\text{LaNiO}_3$	R.b.	$2 \times 10^{-2}$	-	-	-	[350]
$\text{MgBi}_2\text{O}_6$	H.t.	100	-	$\sim 4 \times 10^{19}$	1,8	[351]
$\text{MgIn}_2\text{O}_4$	PLD	$2,2 \times 10^{-4}$	14	$2,1 \times 10^{21}$	4,3	[352]
$\text{MgIn}_2\text{O}_4$	DC Sput.	$7,8 \times 10^{-4}$ (84 mol% In)	20-30	$4 \times 10^{20}$	-	[339]
$\text{MgIn}_2\text{O}_4:\text{X}$ ( $\text{X} = \text{H}^+, \text{Li}^+$ )	RF Sput. (+ Ionenimpl.)	12,5 (w.a.) $1,4 \times 10^{-2}$ ( $\text{H}^+$ )	3 ( $\text{H}^+$ ) 1,1 ( $\text{Li}^+$ )	$10^{20}$ ( $\text{H}^+$ ) $4 \times 10^{19}$ ( $\text{Li}^+$ )	3,8	[279,301, 353,354]
$\text{MgIn}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$	RF Sput.	$2 \times 10^{-3}$ $- 3,9 \times 10^{-4}$	18 - 28	$10^{20} - 4 \times 10^{20}$	-	[355]
$\text{MgIn}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$	F.k.	$> 10^3$ ( $x = 2$ ) $1,4 \times 10^{-2}$	-	-	3,5 ( $x = 0$ )	[356]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$	Sol-Gel (R.b.)	$6 \times 10^{-2}$	-	-	-	[357]
$\text{Zn}_{0,45}\text{In}_{0,88}\text{Sn}_{0,66}\text{O}_3$	MOCVD	$4,37 \times 10^{-4}$	-	-	6,1	[334]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:(\text{Al},\text{In})$	Sput.	$2 \times 10^{-2}$ ( $x = 0,2$ )	7	$4 \times 10^{19}$	3,76	[358]
$\text{ZnBi}_2\text{O}_6$	H.t.	2,5	-	$\sim 4 \times 10^{19}$	1,7	[351]
$\text{ZnGa}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$	F.k.	$6,67 \times 10^8$	-	-	-	[359]
$\text{Zn}_x\text{In}_{2-y}\text{Sn}_y\text{O}_{3+x-6}$	PLD Sput.	$4 \times 10^{-4}$ ( $x=1,2; y=0,1$ )	46	$3,4 \times 10^{20}$	3	[360]

F.k.: Festkörpersynthese (Pulver), EBE: Electron Beam Evaporation, RF: radio frequency, DC: direct current, mag.: magnetron, Sput.: sputtering, PLD: pulsed laser deposition, L.A.: Laser Ablation, Ionenimpl.: Ionenimplantation, Pyr.: Pyrolyse, PE / MOCVD: plasma enhanced / metal organic chemical vapor deposition, H.t.: Hydrothermalsynthese, Verd.: Verdampfung, R.b.: Rotationsbeschichtung, UV Bel.: nach Belichtung mit UV-Licht, w.a.: wie abgeschieden, n.b.: nachbehandelt (ohne Angabe der Atmosphäre), red.: reduziert, d: direkte bzw. i: indirekte Bandlücke, a: amorphes Schichtmaterial, G. S.: Verwendung als Gas-Sensor.

Tab. 2.5 fasst bisherige Arbeiten über  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  bzw. Verbindungen des Systems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  bezüglich einer Anwendung als transparente leitfähige Schichten zusammen. Daneben finden Materialien des Systems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  zumeist in Form von Phasengemischen insbesondere aufgrund mäßiger Leitfähigkeit Verwendung als Gas-Sensoren [313,361-363], Anoden in Li-Ionen-Batterien [364] und photolumineszente Materialien [369] und zeigen darüber hinaus in Form von kristallinem nanoskaligem  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  photokatalytische Eigenschaften [365]. So verlangt insbesondere das erstgenannte Anwendungsgebiet zur Erzielung zufrieden stellender TCO-Eigenschaften nach einer Abscheidung des Schichtmaterials durch physikalische Methoden. So abgeschiedene Schichten kristallinen

Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> zeigen typischerweise einen spezifischen Widerstand im Bereich von 10<sup>-2</sup> Ωcm und eine Ladungsträgermobilität bzw. -konzentration von 19,0 cm<sup>2</sup>/Vs bzw. 3 × 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> [314], amorphes Schichtmaterial der Zusammensetzung ZnSnO<sub>3</sub> zeigt neben einer hohen Austrittsarbeit von 5,3 eV [300] einen spezifischen Widerstand von 4 × 10<sup>-3</sup> Ωcm [298]. Die Existenz kristallinen ZnSnO<sub>3</sub> bleibt aufgrund mangelnder Schichtcharakterisierungen fragwürdig, weitere Ausführungen sind in Kap. 4.2 (S. 110) zu finden. Neuere Arbeiten zielen auf die Herstellung niederdimensionaler Strukturen, bestehend aus einkristallinem Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> [366,367], in der Hoffnung, neue Eigenschaften und Anwendungsgebiete des Materials aufzudecken.

Tab. 2.5. Übersicht über Schichten bzw. Bulkproben (F.k.) der Literatur des Systems ZnO - SnO<sub>2</sub> bezüglich deren elektrischen und optischen Eigenschaften ( $\rho$ : spez. Widerstand,  $\mu$ : Ladungsträgermobilität,  $N$ : Ladungsträgerkonzentration,  $E_g$ : optische Bandlücke).

Material	Herstellung	$\rho / \Omega\text{cm}$	$\mu / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$N / \text{cm}^{-3}$	$E_g / \text{eV}$	Ref.
SnO <sub>2</sub> / ZnO	Sprüh-Pyr.	3 × 10 <sup>-2</sup> - 25	-	10 <sup>15</sup> - 3 × 10 <sup>17</sup>	-	[368]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	PLD	5,9 × 10 <sup>-2</sup>	15	7 × 10 <sup>18</sup>	-	[303,369]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	RF Sput.	4,1 × 10 <sup>-2</sup>	18	8,5 × 10 <sup>18</sup>	4,1	[370]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	RF Sput.	3,2 × 10 <sup>-2</sup>	-	-	-	[371]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	RF Sput.	9 × 10 <sup>-3</sup>	12 - 26	1 × 10 <sup>19</sup>	3,8	[312,314,372,373]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	RF Sput.	1,7 × 10 <sup>-2</sup>	-	-	-	[23]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	F.k.	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>2</sup>	-	-	-	[374,375]
ZnSnO <sub>3</sub> (a)	PLD	1,9 × 10 <sup>-2</sup>	35	3,5 × 10 <sup>19</sup>	-	[303,369]
ZnSnO <sub>3</sub> (a)	RF Sput.	4 × 10 <sup>-3</sup>	~ 15	10 <sup>20</sup>	-	[298,376]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> (a)	RF Sput.	6 × 10 <sup>-3</sup>	32	3 × 10 <sup>19</sup>	-	[266]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> (a)	RF Sput.	-	10 - 15	2 × 10 <sup>19</sup>	3,6	[114]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> (a)	RF Sput.	1,3 × 10 <sup>-2</sup>	12,4	4,1 × 10 <sup>19</sup>	-	[377]
ZnSnO <sub>3</sub> / SnO <sub>2</sub> (a)	DC Sput.	3,6 × 10 <sup>-2</sup>	10	8 × 10 <sup>19</sup>	3,3 - 3,6	[378,379]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> :In	F.k.	0,33 (17 mol% In)	-	-	3,4	[380]

F.k.: Festkörpersynthese (Pulver), RF: radio frequency, DC: direct current, Sput.: sputtering, a: amorphes Schichtmaterial.

Der folgende Überblick zum System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschränkt sich neben röntgenamorphen Schichtmaterialien auf phasenreine Schichten der in diesem System existierenden ternären Verbindungen der allgemeinen Summenformel Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> und auf Phasengemische von ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>. In-dotiertes ZnO soll an dieser Stelle nicht eingehend behandelt werden, ein Überblick über bisherige Forschungsergebnisse dieser Verbindung und deren Verwendung in optoelektronischen Bauteilen ist beispielsweise in [381] zu finden.

Im Gegensatz zum System ZnO - SnO<sub>2</sub> existieren im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Vielzahl ternärer Phasen der allgemeinen Zusammensetzung Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> [382,383]. Die beobachteten Strukturen sind mit denen des Systems Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> vergleichbar [384] und weisen eine schichtweise Abfolge von InO<sub>3/2</sub>, InZnO<sub>5/2</sub> und ZnO entlang der *c*-Achse des hexagonalen Systems auf, wobei der Abstand zweier aufeinander folgender InO<sub>3/2</sub>-Lagen mit

zunehmendem  $k$  ansteigt. Anhand einer elektrischen Charakterisierung von  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ -Einkristallen konnte eine Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit von ca. zwei Zehnerpotenzen und damit die Auswirkung der Kristallstruktur auf den Ladungsträgertransport festgestellt werden [385], welche im Falle polykristalliner Festkörper mit statistischer Kristallorientierung nicht zu beobachten ist [386]. Analoge polytypoide Strukturen finden sich auch im System  $\text{Zn}_k\text{InGaO}_{k+3}$  [387].

Zahlreiche Arbeiten zeigen, dass die chemische Zusammensetzung des Schichtmaterials (im Folgenden ausgedrückt durch den prozentualen molaren Zn-Gehalt) großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten ausübt, zudem variiert die Lage der optimalen Zusammensetzung abhängig von der Art des Beschichtungsverfahrens und der Höhe der Temperaturbehandlung. Mittels der Sol-Gel Technik (Rotationsbeschichtung) hergestellte teilkristalline Schichten zeigen für einen Zn-Gehalt von 50 mol% ein Minimum des spezifischen Widerstands bzw. Maximum der Ladungsträgerkonzentration, während die Mobilität der Ladungsträger über den untersuchten Bereich der Zusammensetzung nahezu unverändert bleibt [388]. Andere Verfahren führen zu minimalen spezifischen Widerständen für Zn-Gehalte von 25 mol% (APCVD, teilkristallin [389]), 30 bis 40 mol% (DC Sputtern, amorph [304]) und 40 bis 50 mol% (PLD, kristallin [390]), wobei Ladungsträgerkonzentration und -mobilität einen uneinheitlichen Verlauf zeigen. So sind die beobachteten minimalen Widerstände teils auf ein Maximum der Ladungsträgerdichte [388], teils auf ein Maximum der Mobilität [304,391] zurückzuführen und fallen für die Randverbindungen ( $\text{ZnO}$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) oftmals ab. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen zeigen amorphe Sol-Gel Schichten nach *Kim* einen kontinuierlichen Anstieg des Widerstandes bzw. eine Abnahme der Ladungsträgermobilität mit zunehmendem Zn-Gehalt [392].

Die in Tab. 2.6 aufgeführten Verbindungen, insbesondere Schichten der Zusammensetzung  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , sind häufig unzureichend strukturell charakterisiert, die Erzielung optimaler elektrischer Eigenschaften steht bei den meisten Arbeiten im Vordergrund. Aufgrund der mittels Sputtertechniken leicht zu realisierenden Abscheidung thermodynamisch metastabiler Zusammensetzungen bei niedrigen Temperaturen ( $< 300^\circ\text{C}$ ) ist bei der Mehrzahl der Arbeiten von amorphen Schichtmaterialien auszugehen. Dies trifft insbesondere für Materialien niedrigen Zn-Gehalts zu.

Tab. 2.6. Übersicht über Schichten bzw. Bulkproben (F.k.) der Literatur des Systems ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezüglich deren elektrischen und optischen Eigenschaften ( $\rho$ : spez. Widerstand,  $\mu$ : Ladungsträgermobilität,  $N$ : Ladungsträgerkonzentration,  $E_g$ : optische Bandlücke).

Material	Herstellung	$\rho / \Omega\text{cm}$	$\mu / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$N / \text{cm}^{-3}$	$E_g / \text{eV}$	Ref.
Zn <sub>0,5</sub> In <sub>1,5</sub> O <sub>3</sub>	MOCVD	$9,7 \times 10^{-4}$	-	-	5,2	[334]
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	DC Sput.	$5,3 \times 10^{-4}$	7	$2 \times 10^{21}$	-	[393]
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a)	DC Sput.	$2,9 \times 10^{-4}$	30	$5 \times 10^{20}$	3	[394,395]
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5-x</sub>	RF Sput.	$4 \times 10^{-4}$	5,7	$3,33 \times 10^{21}$	-	[396]
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RF Sput.	$3,9 \times 10^{-4}$	30	$5 \times 10^{20}$	2,9	[24,105,397]
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PLD	$6,6 \times 10^{-4}$	27	$3,4 \times 10^{20}$	3,5	[391,398]
Zn <sub>5</sub> In <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Einkr.)	Fluxm.	$5 \times 10^{-5}$	-	-	2,7	[385]
Zn <sub>20</sub> In <sub>2</sub> O <sub>23</sub>	RF Sput.	$5,5 \times 10^{-4}$	14	$7,6 \times 10^{20}$	-	[399]
Zn <sub>x</sub> In <sub>y</sub> O <sub>x+3</sub> (x = ung., 3-15)	F.k.	$3,7 \times 10^{-3}$ (Zn <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	25,1	$6,63 \times 10^{19}$	2,8	[307,337,400,401]
Zn <sub>x</sub> In <sub>y</sub> O <sub>x+1.5y</sub> (x/y = 0,08-12)	MOCVD	$1 \times 10^{-3}$ (x/y = 0,33)	18,6	$3,7 \times 10^{20}$	-	[337,402,403]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) (Zn/In+Zn) = 0,33	Sol-Gel (Spin)	$4,5 \times 10^{-2}$	25,5	$3,8 \times 10^{18}$	-	[392]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Zn/In+Zn) = 0,5	Sol-Gel (Spin)	$1,5 \times 10^{-3}$	15	$3 \times 10^{20}$	-	[388]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) (Zn/In+Zn) = 0,4	Sprüh-Pyr.	$2,1 \times 10^{-3}$	-	-	3,15	[404]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Zn/In+Zn) = 0,25	APCVD	$4 \times 10^{-4}$	20	$2 \times 10^{20}$	3	[389]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a)	DC Sput.	$4 \times 10^{-4}$	20	$1,5 \times 10^{21}$	3,4	[405]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) (Zn/In+Zn) = 0,22	DC Sput.	$2,3 \times 10^{-4}$	20	$1,2 \times 10^{21}$	3,6	[406-408]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) (Zn/In+Zn) = 0,68	DC Sput. (Komb.)	$3,3 \times 10^{-4}$	30	$8 \times 10^{20}$	-	[304,409]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) (Zn/In+Zn) = 0,05	RF Sput.	$4,5 \times 10^{-4}$	-	-	-	[410]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Zn/In+Zn) = 0,75	RF Sput.	-	11	$3,9 \times 10^{19}$	3,1	[411]
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (:Sn) (5 Gew% Sn)	RF Sput.	$4 \times 10^{-4}$ $3,4 \times 10^{-4}$ (Sn)	30 40 (Sn)	$6 \times 10^{20}$	2,9	[412]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) (Zn/In+Zn) = 0,33	RF Sput.	$3,8 \times 10^{-4}$	40	$4 \times 10^{20}$	-	[413]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) (Zn/In+Zn) = 0,2	PLD	$2,65 \times 10^{-4}$	50	$4 \times 10^{20}$	-	[390]
ZnO - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) (Zn/In+Zn) = 0,33	EBE	$5 \times 10^{-4}$	20	$1 \times 10^{21}$	3,7	[414]

F.k.: Festkörpersynthese (Pulver), EBE: Electron Beam Evaporation, RF: radio frequency, DC: direct current, Sput.: sputtering, PLD: pulsed laser deposition, L.A.: Laser Ablation, Pyr.: Pyrolyse, PE / MOCVD: plasma enhanced / metal organic chemical vapor deposition, H.t.: Hydrothermalsynthese, Verd.: Verdampfung, a: amorphes Schichtmaterial, i.: indirekte, d.: direkte optische Bandlücke.



Handelt es sich bei der Mehrzahl neuer TCO-Systeme um stöchiometrische Verbindungen von zwei oder mehr Metalloxiden, zeigen neuere Arbeiten, dass beispielsweise auch Schichten von  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Modifikation nach Dotierung mit  $\text{Ta}^{\text{V}}$  [415] bzw.  $\text{Nb}^{\text{V}}$  [416] Eigenschaften eines transparenten Leiters aufweisen und insbesondere  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$  von den Autoren der neuen Klasse der *d*-Elektronenleiter zugeschrieben wird. Untersuchungen an undotierten  $\text{TiO}_2$ -Schichten ergaben, dass die metastabile Anatas- im Gegensatz zu der Rutilmodifikation den für elektrisch leitfähige Materialien typischen *Mott-Übergang* (s. Kap. 2.1.1.1, S. 9) zeigt [417]. Eine niedrigere effektive Elektronenmasse garantiert hohe Ladungsträgermobilitäten, während die Leitung der Ladungsträger in ausgedehnten Bändern stattfindet. Eine im Vergleich zum Rutil höhere Bandlücke gewährleistet darüber hinaus eine hohe optische Transparenz dünner Anatas-Schichten [417]. Eine gewisse elektrische Leitfähigkeit wurde auch für plasmagesprühte Sputtertargets der nominellen Zusammensetzung  $\text{TiO}_{2-x}$  festgestellt, die aufgrund einer Leitfähigkeit von etwa  $0,3 \Omega\text{cm}$  direkt in einem Gleichstrom-Sputterprozess eingesetzt werden konnten [418].

## 2.6.2 p-Typ Materialien

Mit dem Erscheinen erster transparenter Schichten von p-Typ-Halbleitern wie  $\text{NiO}$  [419] und eines deutlichen Fortschritts bezüglich der Transmission im Sichtbaren sowie der Ladungsträgermobilität durch die Verwendung von Materialien wie  $\text{CuAlO}_2$  [293],  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  [420] und  $\text{CuGaO}_2$  [425], sind transparente Vorrichtungen mit p-n-Übergängen [421] wie z. B. ‚unsichtbare‘ Schaltkreise [1], transparente UV-emittierende Dioden [422] und transparente Solarzellen [423] realisierbar. Einen aktuellen Überblick über bisher erzielte Fortschritte hinsichtlich dünner Schichten von p-Typ TCOs gibt *Banerjee* [424].

Zu den bekanntesten Vertretern der Klasse der oxidischen p-Typ-Halbleitermaterialien zählt  $\text{Cu}_2\text{O}$  [425], welches in amorpher Form schon früh in Verbindung mit ITO in Solarzellen zur Anwendung kam [426], jedoch je nach Herstellungsverfahren eine starke Färbung aufweist [427]. Zahlreiche Versuche, p-Typ-Leitfähigkeit auch in  $\text{ZnO}$  durch den Einbau geeigneter Dotanden zu erreichen, sind bis auf wenige Ausnahmen [428] gescheitert. Zu potenziell geeigneten Dotanden sind vor allem die Elemente der 5. Hauptgruppe zu zählen (N, P, As), welche gemäß der Theorie O-Atome im Kristallgitter substituieren. Probleme bei der Erzielung hoher Leitfähigkeiten werden hauptsächlich auf eine Ladungsträgerkompensation zurückgeführt (z. B. in N-dotiertem  $\text{ZnO}$  [429]).

Ausgehend von Überlegungen zum prinzipiellen chemischen Design p-Typ transparenter leitfähiger Oxide spielt nach *Kawazoe et al.* ein gewisses Maß kovalenter Anteile der Metall-Sauerstoff-Bindung zum Erreichen hoher Leitfähigkeiten eine entscheidende Rolle [430], was unter Berücksichtigung von Atomorbitalmodellen durch die Verwendung von Elementen mit einer  $d^{10}s^0$ - ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ) bzw.  $d^{10}s^2$ -Elektronenkonfiguration ( $\text{In}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ) zu erreichen ist. Zur weiteren Erhöhung der kovalenten Bindungsanteile ist zudem eine tetraedrische Koordinierung des Gittersauerstoffs von Vorteil. Schließlich sollte eine starke Wechselwirkung der  $d^{10}$ -Elektronen zur Aufrechterhaltung einer hohen Bandlücke durch eine möglichst niedrige Koordinierung eines der Metallkationen unterdrückt werden [293]. So konnte die Delafossitstruktur [292] als geeignete Basis p-Typ leitfähiger transparenter Oxide ausfindig gemacht werden, wobei erste Untersuchungen von Cu-basierten Delafossitsystemen [431] wie z. B.  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  und

$\text{CuGaO}_2$  bezüglich der optischen und elektrischen Eigenschaften sowohl deren Transparenz im Sichtbaren als auch deren p-Typ Leitfähigkeit bestätigen konnten [432-434] (bezüglich der elektronischen Struktur dieser Verbindungen s. [435]).

Die in Tab. 2.7 aufgeführten Verbindungen p-Typ leitfähiger Oxide umfassen neben mittels unterschiedlicher Verfahren abgeschiedenen dünnen Schichten auch pulverförmige Proben, welche sowohl durch klassische Festkörperreaktionen als auch durch Hydrothermalverfahren hergestellt wurden, wobei die Verbindung  $\text{CuAlO}_2$  bisher die größte Beachtung fand. Ein Vergleich der bisher erzielten Ergebnisse von p-Typ und n-Typ TCO-Materialien basierend auf multinären Verbindungen verdeutlicht die bis zum jetzigen Zeitpunkt unerreichten elektrischen Eigenschaften von n-Typ-Materialien. Abb. 2.21 zeigt eine Gegenüberstellung von erzielter Ladungsträgermobilität und -konzentration von den in den Tab. 2.4, Tab. 2.6 und Tab. 2.7 aufgeführten Materialien. Eine sehr viel größere Streuung der Werte von p-Typ-Materialien lässt zum einen auf schwieriger zu erzielende hohe elektrische Leitfähigkeiten aufgrund fehlender Kenntnisse über grundlegende physikalische Prozesse, zum anderen auf große Unterschiede innerhalb der bis heute untersuchten p-Typ-Materialien schließen. In diesem Bereich sollten in naher Zukunft noch große Verbesserungen zu erwarten sein.

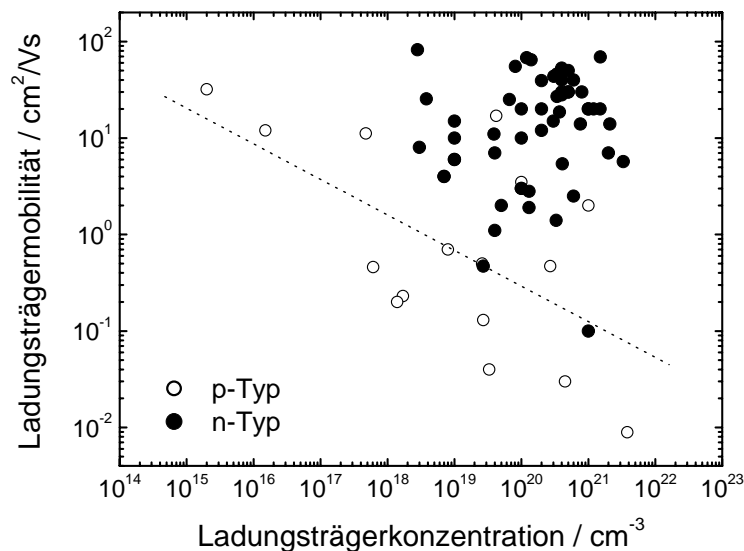


Abb. 2.21. Vergleich bisher erzielter elektrischer Eigenschaften von n-Typ- und p-Typ-TCOs der Literatur unabhängig ihrer chemischen und stöchiometrischen Zusammensetzung (einzelne Werte sind entnommen aus Tab. 2.4, Tab. 2.6 und Tab. 2.7). Die gepunktete Gerade gibt die lineare Regression der Werte von p-Typ-Materialien an.

Tab. 2.7. Übersicht über *p*-typ Schichten bzw. Bulkproben (F.k.) der Literatur bezüglich deren elektrischen und optischen Eigenschaften ( $\rho$ : spez. Widerstand,  $\mu$ : Ladungsträgermobilität,  $N$ : Ladungsträgerkonzentration,  $E_g$ : optische Bandlücke).

Material	Herstellung	$\rho / \Omega\text{cm}$	$\mu / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$N / \text{cm}^{-3}$	$E_g \text{ ①} / \text{eV}$	Ref.
$(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$	RF Sput.	$8,8 \times 10^{-3}$ ( $x = 0,5$ )	17	$4,2 \times 10^{19}$	-	[436]
$\text{AgCoO}_2$	RF Sput.	5	-	-	4,15	[290]
$\text{Cu}_{1,05}\text{GaO}_2$	F.k.	62,5	-	-	-	[437]
$\text{Cu}_2\text{O:Ni}$	PLD	100	32	$2 \times 10^{15}$	-	[438]
$\text{CuAlO}_2$	Sol-Gel	$5 \times 10^{-3}$	-	-	-	[439]
$\text{CuAlO}_2$ (+ $\text{Cu}_2\text{O}$ )	CVD	0,5	0,5	$2,6 \times 10^{19}$	3,75	[440]
$\text{CuAlO}_2$	PECVD	$6 \times 10^{-2}$	2	$10^{20}$	3,6	[441-443]
$\text{CuAlO}_2$	H.t.	5	$8,9 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{21}$	-	[444]
$\text{CuAlO}_2$	PLD	3,33	-	-	2,5	[445]
$\text{CuAlO}_2$	PLD, L.A.	1	0,13	$2,7 \times 10^{19}$	3,5	[293,294,446]
$\text{CuAlO}_2$	DC Sput.	2,56	-	$1,2 \times 10^{18}$	-	[447]
$\text{CuAlO}_2$	RF Sput.	20	0,2	$1,4 \times 10^{18}$	3,5	[448]
$\text{CuAl}_x\text{O}_y$	RF Sput.	$5,1 \times 10^{-3}$	-	-	-	[449]
$\text{CuAlO}_2$	F.k.	$5,9 \times 10^{-2}$	-	-	-	[433]
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	Sp.	$4,5 \times 10^{-3}$	0,3	-	-	[290]
$\text{CuCrO}_2$	MOCVD	1,16	11,16	$4,75 \times 10^1$	3,08	[450]
$\text{CuCrO}_2$	F.k.	$1 \times 10^{-2}$	-	-	1,28	[434]
$\text{CuGaO}_2$	PLD	15,87	0,23	$1,7 \times 10^{18}$	3,6	[451]
$\text{CuGaO}_2$	RF Sput.	179	-	-	3,4	[446]
$\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	RF Sput.	1 - 5	-	-	3,4 - 4,3	[290]
$\text{CuGaO}_2\text{:Ca}$	F.k.	$1,8 \times 10^{-2}$	-	-	-	[432]
$\text{CuGaO}_2\text{:Ni}$	F.k.	154 (2,5 mol% Ni)	-	-	-	[452]
$\text{CuInO}_2\text{:Ca}$	PLD	17,2	-	-	-	[453,454]
$\text{CuInO}_2\text{:Ca}$	PLD	357	-	-	3,9	[333,421]
$\text{CuNi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}\text{O}_2\text{:Sn}$	RF Sput.	20	-	-	3,4	[290]
$\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	F.k.	$4,4 \times 10^{-1}$	0,05	$4,5 \times 10^{20}$	-	[455]
$\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2+y}$	RF Sput.	$3,3 \times 10^{-2}$	-	-	2,3 - 3,4	[290,456]
$\text{CuScO}_{2+x}$	Sput.	$3,3 \times 10^{-2}$	-	-	-	[457]
$\text{CuScO}_2$	PLD	$8,6 \times 10^3$	-	-	3,7	[458]
$\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	F.k.	3,8	0,05	$3,3 \times 10^{19}$	-	[455]
$\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2+y}$	Co-Verd.	1	-	-	3,5	[290,459]
$\text{CuYO}_2\text{:Ca}$	F.k.	1,1	0,7	$8 \times 10^{18}$	-	[460]
$\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	RF Sput.	$2 \times 10^{-3}$ ( $x = 1,5$ )	-	-	-	[461]
$\text{PbCu}_2\text{O}_2\text{:Na}$	F.k.	$5,2 \times 10^4$	-	-	1,7	[462]
$\text{SrCu}_2\text{O}_2$	Sprüh-Pyr.	-	-	-	3,3 [463]	[453,454,464]

SrCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :K	PLD	20,8	0,46	$6,1 \times 10^{17}$	3,3	[420]
ZnO:N	CVD	34	12	$1,5 \times 10^{16}$	-	[465]
ZnRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	RF Sput.	$5 \times 10^{-1}$ - 1,4	-	-	2,1	[466-468]

ⓐ: direkte optische Bandlücke, F.k.: Festkörpersynthese (Pulver), EBE: Electron Beam Evaporation, RF: radio frequency, DC: direct current, Sput.: sputtering, PLD: pulsed laser deposition, L.A.: Laser Ablation, Pyr.: Pyrolyse, PE / MOCVD: plasma enhanced / metal organic chemical vapor deposition, H.t.: Hydrothermalsynthese, Verd.: Verdampfung, a: amorphes Schichtmaterial, i.: indirekte, d.: direkte optische Bandlücke.

## 2.7 Herstellungsverfahren von TCO Schichten

Aufgrund der Fülle von Anwendungsgebieten und dem damit verbundenen kommerziellen Interesse existiert für die Herstellung dünner Schichten im allgemeinen eine Vielzahl von Methoden [4,14,27,28,246,469]. An dieser Stelle soll daher nur ein Überblick über Verfahren gegeben werden, die für transparente leitfähige Oxidschichten von Bedeutung sind.

Da die Eigenschaften dünner TCO-Schichten sehr stark von ihrer Morphologie und der Anzahl von Verunreinigungen abhängen, haben die Art der Herstellung und die Herstellungsparameter großen Einfluss auf die resultierenden optischen und elektrischen Eigenschaften. So ist bekannt, dass ein Material, je nach Herstellungsverfahren, unterschiedliche Eigenschaften zeigt, und selbst die Variation der Beschichtungsparameter eine Änderung der Schichtcharakteristika zur Folge hat. Diese Sensibilität der Schichteigenschaften kann jedoch auch dazu genutzt werden, sie maßzuschneidern.

Prinzipiell lassen sich die Herstellungsverfahren nach den dabei ablaufenden Prozessen unterscheiden. Bei physikalischen Methoden kommt es aufgrund physikalischer Prozesse unter Energiezufuhr zur Überführung des Schichtmaterials, bzw. einer Vorstufe (*Precursor*), an die Substratoberfläche, an welcher eventuell noch chemische Prozesse (z. B. Oxidation) ablaufen. Die Abscheidung erfolgt unter Vakuum bzw. unter reduziertem Druck in einer Gasatmosphäre mit definierten Partialdrücken von Reaktiv- oder Inertgasen, wie z. B. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder Ar. Zu den physikalischen Verfahren zählen z. B. das weit verbreitete *Kathodenzerstäuben* (*Sputtern*) und das *Aufdampfen*.

Bei chemischen Methoden findet eine Überführung von entweder flüchtigen (gasförmigen) oder in flüssiger Phase gelösten Precursoren zur Substratoberfläche statt, wonach es, je nach Art der Ausgangsverbindung, unter Energiezufuhr und der Reaktion mit der Gasatmosphäre zur Umsetzung zum gewünschten Schichtmaterial kommt. Die im Rahmen dieser Arbeit angewandte *Sol-Gel* Technik als Basis der Flüssigfilmbeschichtung wird als Vertreter der chemischen Verfahren in Kap. 2.8 gesondert vorgestellt.

Tab. 2.8 gibt einen Überblick über TCO-Schichten, die mittels physikalischer und chemischer Methoden abgeschieden wurden. Vergleicht man die Schichten, die durch Vakuum-Verfahren wie dem Sputtern und mittels Sol-Gel Technik hergestellt wurden, weisen die erstgenannten in der Regel bessere optische und elektrische Eigenschaften auf. Dieser Umstand beruht vor allem darauf, dass durch Sputterprozesse Schichten höherer Reinheit und höherer Kristallinität erhalten werden. Darüber hinaus weisen gesputterte TCO-Schichten aufgrund der Abscheidung unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck eine Unterstöchiometrie bezüglich des O-Gehaltes auf. Auffallend ist, dass Prozesse wie thermisches Aufdampfen (s. Kap. 2.7.1.2) und PLD (s. Kap. 2.7.1.3) zu Schichten mit besonders hohen Ladungsträgermobilitäten führen.

Tab. 2.8. Übersicht über TCO-Schichten, hergestellt durch unterschiedliche Verfahren. ①

Material	Verfahren	$d$ nm	$\rho$ $10^{-4} \Omega\text{cm}$	$\mu$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$N$ $10^{20} \text{cm}^{-3}$	$T$ %	Literatur
<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn</b>	DC Sputtern	k. A.	1,36	40,5	11	85	[470]
	TA	410	1,9	60	8,6	80	[152]
	EBE	82	0,44	103	14	~ 70	[274]
	HDPE	213	1,35	34,8	13	k. A.	[471]
	PLD	300	0,85	54	14	85	[472]
	Sprüh-Pyr.	300	1,3	~ 40	15	k. A.	[106]
	Sol-Gel	90	5,8	~ 10	6,2	87	[473]
<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mo</b>	RF Sputtern	100	2,5	83	3	80	[478]
	TA	370	1,8	130	2,6	80	[194]
	PLD	k. A.	2,6	125	1,9	k. A.	[474]
	Sprüh-Pyr.	k. A.	7,3	17	4,98	90	[475]
<b>SnO<sub>2</sub>:Sb</b>	Sputtern	800	20	10	3	k. A.	[476]
	PLD	200	9,8	k. A.	k. A.	88	[477]
	Sprüh-Pyr.	k. A.	8,1	8,1	9,5	70	[478]
	Sol-Gel	300	210	0,5	6,5	80	[479]
<b>SnO<sub>2</sub>:F</b>	Sprüh-Pyr.	1100	2,2	37	7,6	85	[480]
<b>ZnO:Al</b>	RF Sputtern	k. A.	1,9	22	15	85	[481]
	DC Sputtern	~ 500	2,7	25	9,0	85	[482]
	PLD	280	0,85	47,6	15	88	[483]
	Sol-Gel	164	50	43	0,3	86	[484]
<b>ZnO:In</b>	Sprüh-Pyr.	~ 550	11	24,3	2,2	85	[485]
<b>Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub></b>	RF Sputtern	510	1,28	54,5	8,9	85	[486]
	MOCVD	970	4,6	20,3	6,6	85	[487]
	Sol-Gel	230	3,3	12	16	~ 80	[488]

①: Werte in grau wurden aus Angaben der Veröffentlichung berechnet, k. A.: keine Angabe. RF / DC Sputtern: radio frequency- (Wechselstrom-) bzw. direct current- (Dioden-, Gleichstrom-) Sputtern, EBE: e-beam evaporation, HDPE: Elektronenstrahlverdampfen in Gegenwart eines Plasmas, PLD: pulsed laser deposition, TA: thermisches Aufdampfen, MOCVD: metal-organic chemical vapor deposition,  $d$ : Schichtdicke,  $\rho$ : Spez. Widerstand,  $\mu$ : Ladungsträgermobilität,  $N$ : Ladungsträgerdichte,  $T$ : Durchschnittliche Transmission im Sichtbaren (400 - 800 nm).

So richtet sich die Wahl des Herstellungsverfahrens nach Faktoren wie der erforderlichen Qualität des Schichtmaterials und der Reproduzierbarkeit des Prozesses, dem apparativen Aufwand bzw. den Kosten und dem zu beschichtenden Substrat.

## 2.7.1 Physikalische Verfahren

Das industriell bedeutendste Verfahren zur Dünnschichtherstellung ist das *Sputtern*. Mit dieser Methode wird heute großflächig Flachglas für den Architekturbereich zur Herstellung von Wärmeschutzverglasungen und für optoelektronische Anwendungen (z. B. Solarzellen und Displays, s. Kap. 2.3) beschichtet. Das mittlerweile veraltete *thermische Aufdampfen* wurde von Sputter-Techniken verdrängt und hat nur noch untergeordnete kommerzielle Bedeutung. So waren es vor allem Metallschichten für Spiegel, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden. Eine Methode, durch die qualitativ hochwertige Schichten erzielt werden können, ist die *pulsed laser deposition* (PLD), also eine Abscheidung unter Einwirkung gepulsten Laserlichts, welche jedoch vorrangig im Labormaßstab zur Anwendung kommt.

### 2.7.1.1 Kathodenzerstäuben (Sputtern)

Die Dünnschichtherstellung mittels Sputter-Techniken ist schon seit 1852 bekannt [246] und findet heute vor allem bei der großflächigen Beschichtung von Flachglas für den Automobil-, Architektur- und Display-Bereich Verwendung [489]. Unter dem *Sputtern* versteht man im allgemeinen das Herausschlagen von Atomen aus einer Oberfläche durch hochenergetische Ionen. Die Ionenquelle ist in der Regel ein Plasma aus ionisierten Edelgasatomen (meistens Ar), welche bei Unterdruck nach Beschleunigung durch ein elektrisches Feld aus einer Elektrode (Kathode, *Target*) Schichtmaterial abtragen. Dieses herausgeschlagene Material kondensiert auf einem sich in der Nähe befindlichen Substrat und bildet schließlich eine homogene Schicht.

Je nach Aufbau bzw. Stromversorgung der Kathode unterscheidet man zwischen Gleichstrom- (DC) und Wechselstromsputtern (AC bzw. RF), wobei das DC-Sputtern, auch Diodensputtern genannt, die Verwendung eines elektrisch leitfähigen Targetmaterials voraussetzt, um statische Aufladungen des Targets und das resultierende sog. *Arcing* (kurzzeitige Plasmaentladungen hoher Energiedichte [490]) zu vermeiden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, den Sputter-Prozess in Reaktivgasatmosphäre (*Reaktivsputtern* [491-493]) oder in Gegenwart eines Magnetfeldes (*Magnetron-Sputtern* [494]) durchzuführen. Durch das Magnetfeld werden die durch den Sputterprozess zusätzlich entstehenden Sekundärelektronen in stabilen kreisförmigen Bahnen nahe am Target gehalten, wodurch ein Aufheizen bzw. eine Beschädigung des Substrates vermieden werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, auch temperatur- (Kunststoffe) und oberflächenempfindliche Substratmaterialien (elektronische Komponenten) zu beschichten. Die Stabilität des Plasmas ist vor allem abhängig von der Art der Gasatmosphäre und wird im Falle des DC-Sputterns durch das Austreten von Sekundärelektronen aus dem Target zusätzlich unterstützt.

Als Targetmaterialien kommen sowohl Metall- als auch Kompositargets zur Verwendung, wobei Metalltargets zur Herstellung von Verbindungen (Oxide, Nitride, Carbide) den Einsatz von Reaktivgas voraussetzen und im sog. Reaktiv-Modus gearbeitet werden muss (*Hysterese-Effekt*), was u. U. Probleme hinsichtlich der Langzeitstabilität des Targetmaterials verursacht [495]. So neigen Metalltargets zur sog. *nodule*-Bildung, d. h. es kommt zu regional unterschiedlichen Sputterraten auf dem Target. Die Folge ist sowohl eine Störung des elektrischen Feldes (*Arcing*) als auch der Abscheidungsrate. Keramische bzw. Komposit-Targets, wie sie in RF-Sputterprozessen Verwendung finden, bestehen aus dem

abzuscheidenden Schichtmaterial, es ist also keine Reaktivgas-Atmosphäre erforderlich, jedoch sind sie aufgrund aufwändiger Herstellungsmethoden teurer und schwerer zu recyceln [269]. Ist das Komposittarget, wie im Falle der TCO-Abscheidung, aufgrund einer Sauerstoff-Unterstöchiometrie oder sonstiger Zusätze elektrisch leitfähig, kann es auch direkt in einem DC-Prozess verwendet werden, da hier Leitfähigkeiten unterhalb von  $5 \Omega\text{cm}$  genügen und so Arcing weitgehend unterdrückt werden kann (z. B.  $\text{SnO}_2$  [496],  $\text{TiO}_2$  [418,497] oder  $\text{SiC}$  [498]). Zur großflächigen Flachglasbeschichtung sind heute Targets mit einer Länge von bis zu 3,75 m erhältlich [246].

Prinzipielle Vorteile von Sputterprozessen sind die hohe Reproduzierbarkeit und Qualität der abgeschiedenen Schichten, der niedrige Materialverbrauch, ökologische Unbedenklichkeit und hohe Durchsatzraten (Abscheidungsrate bis zu  $70 \text{ nm/min}$ ). Der Beschichtungsprozess kann sowohl als In-Line Verfahren direkt im Anschluss an die Flachglasherstellung, als auch im Batchverfahren erfolgen. Von Nachteil sind vor allem der hohe apparative Aufwand, hohe Materialkosten vor allem der hochreinen Targets und das Problem der Phasenreinheit bei der Abscheidung von ternären Systemen (z. B.  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  [169,499]).

Zur Abscheidung von TCOs ist in der Literatur hauptsächlich das DC- und RF-Magnetron-Sputtern vertreten, wobei die erstgenannte Methode höhere Sputterraten und einen geringeren Einbau von Sauerstoff des Plasmas in das Schichtmaterial aufweist [500].

### 2.7.1.2 Thermisches Aufdampfen (TA)

Der Prozess des thermischen Aufdampfens beinhaltet die Überführung eines Materials mittels thermischer Energie in die Gasphase und anschließendem Kondensieren der gasförmigen Partikel auf einer kühleren Substratoberfläche (bei Unterdruck von mind.  $10^{-6}$  torr). Nach diesem Verfahren können sowohl Metallfilme als auch Kompositschichten hergestellt werden; Voraussetzungen sind lediglich ein genügend hoher Dampfdruck und ein zersetzungsfreies Verdampfen des abzuscheidenden Materials. Das Aufheizen erfolgt meist durch eine Widerstandsheizung, alternativ kann der Energieeintrag bei schwer zu verdampfendem Material auch durch einen Elektronenstrahl erfolgen (*e-beam evaporation*) [501,502]. Zur Erhöhung der Dichte und Homogenität der abgeschiedenen Schichten wird häufig zusätzlich in Gegenwart eines Plasmas abgeschieden [471].

Die Prozesskontrolle gestaltet sich im Vergleich zu Sputterprozessen als relativ einfach, ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die fehlende Möglichkeit der In-Line Beschichtung und der hohe apparative Aufwand.

### 2.7.1.3 Pulsed Laser Deposition (PLD)

Mittels der Abscheidung durch gepulste Laserstrahlung (*pulsed laser deposition*, PLD) ist es möglich, beinahe alle festen Materialien (einschließlich Refraktärmetalle wie W und Cr) in Form dünner Schichten abzuscheiden. Gerade dünne Schichten hochschmelzender Metalle sind mit anderen Verfahren nur schwer herzustellen. Der Prozess beinhaltet die Bestrahlung eines Targets bei Unterdruck mittels hochenergetischer Laserimpulse (meist KrF Excimer-Laser) von außerhalb des Beschichtungsraumes durch ein Quarzfenster. Das bestrahlte Beschichtungsmaterial verdampft und kondensiert auf einem nahe liegenden Substrat,

welches entweder auf Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur gehalten wird. Neben dem Prozess des thermischen Materialabtrags kommt es durch photoemittierte Elektronen zur Ausbildung eines Plasmas über der Targetoberfläche und so gestalten sich die während der Beschichtung ablaufenden Prozesse recht komplex. Da die ablatierten Teilchen höhere Energien als in vergleichbaren Vakuum-Prozessen besitzen, ist eine hohe Diffusion der Atome auf der Substratoberfläche gewährleistet. Dieser Umstand führt selbst ohne Substratheizung oder zusätzlichen Ionenbeschuss zu sehr glatten Schichten hoher Dichte und Kristallinität.

Die Abscheidungsraten sind im Vergleich zu Sputterprozessen relativ hoch und erreichen leicht Werte von bis zu 100 nm/min, die Substratgröße ist jedoch aufgrund des punktuellen Materialabtrags am Target begrenzt und kann durch Mehrquellen-Verdampfersysteme erhöht werden. Als Quelle des Beschichtungsmaterials können sowohl reine Metalle als auch Feststoffe in Form von Pulvern oder Presslingen verwandt werden, auch die Beimischung von Reaktivgasen ist möglich.

Gerade im Bereich von TCO-Schichten existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen (siehe z. B. [360,390,451,474,503]). Auffallend ist vor allem das – neben hochdichtem Schichtmaterial – auf entsprechenden Substraten scheinbar leicht zu realisierende epitaktische Wachstum, wodurch qualitativ hochwertige Schichten hergestellt werden können [271]. Für ITO-Schichten können so spezifische Widerstände von unter  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  erreicht werden [109,472].

Vorteile der Methode sind die geringe Zahl an Verunreinigungen durch die Anordnung der Energiequelle (Laser) außerhalb des Beschichtungsraumes, wodurch auch der apparative Aufwand und die damit verbundenen Kosten relativ gering sind. Außerdem besteht eine hohe Reproduzierbarkeit bezüglich des Stöchiometrie-Transfers vom Target zur Schicht, was eine Abscheidung komplexer Phasen ermöglicht [504].

Große industrielle Verbreitung blieben der Methode bis heute verwehrt, weil es wegen der räumlich begrenzten Verdampfung des Targetmaterials ausgeklügelter apparativer Techniken bedarf, um die normalerweise beobachtete Schichtdickeninhomogenität zu minimieren. Durch Verwendung von bereits erwähnten Mehrquellen-Verdampfersystemen kann dies umgangen werden, jedoch entstehen so höhere Beschichtungskosten verglichen mit anderen Vakuumtechniken.

## 2.7.2 Chemische Verfahren

Für die großflächige Beschichtung im Architekturbereich zur Herstellung von FTO beschichtetem Wärmeschutzglas (bis zu  $3,21 \times 6,00 \text{ m}^2$ ) fand vor allem in den 1990er Jahren das sog. APCVD-Verfahren (*atmospheric pressure CVD*) Verwendung, eine Normaldruck-Variante der chemischen Dampfphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD). CVD-Prozesse in der Halbleiterindustrie z. B. zur Herstellung von amorphem und polykristallinem Si sind in der Regel Niederdruckvarianten, da so die Gefahr der Kontamination minimiert werden kann. Beschichtungen aus flüssiger Phase beinhalten Sprühtechniken, sowie Tauch- und Rotationsbeschichtung auf Basis des *Sol-Gel* Prozesses (s. Kap. 2.8).



### 2.7.2.1 Chemische Dampfphasenabscheidung (CVD)

Die CVD beinhaltet die Überführung eines Precursors in die Gasphase und dessen anschließende Zersetzung an der Substratoberfläche durch Energiezufuhr zu dem gewünschten Schichtmaterial. Die Abscheidung der Schicht kann dabei sowohl bei Normal- (*atmospheric pressure CVD*, APCVD) als auch bei Unterdruck (*low pressure CVD*, LPCVD) erfolgen, wobei die Energiezufuhr entweder thermisch, Laser-induziert (*laser-induced CVD*, LCVD), mittels UV-Belichtung oder mit Hilfe eines Plasmas (*plasma-enhanced CVD*, PECVD) erfolgen kann.

Die bei dem Prozess ablaufenden Reaktionen sind komplex und beinhalten u. a. Pyrolyse (thermische Zersetzung), Oxidation, Hydrolyse, Disproportionierungen und Transportreaktionen. Prozessvariablen wie Substrattemperatur, Druck, Gasfluss und apparative Geometrie beeinflussen sowohl die Abscheidungsraten als auch die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten. Idealerweise handelt es sich bei CVD-Prozessen um heterogene Reaktionen, d. h. eine Zersetzung des Precursors auf der Substratoberfläche. Reaktionen in der Gasphase sind zu vermeiden, denn hierdurch kann es dort zu einer Aggregation von Partikeln kommen, welche zu Verunreinigungen der Schicht führen.

Als Precursoren kommen sowohl inorganische, organische als auch metallorganische Verbindungen (*metal organic CVD*, MOCVD) zum Einsatz, welche vor der Abscheidung bei geeigneten Temperaturen zersetzungsfrei in den gasförmigen Zustand überführt werden. Ein Trägergas (inert oder reaktiv) befördert das Precursorgas durch beheizte Gasleitungen in den Reaktionsraum.

Große industrielle Bedeutung erlangte die APCVD bei der Herstellung von Wärmeschutzverglasungen (sog. *low-E-* bzw. *K-Glas*), deren Funktion auf der IR-Reflexion von FTO basierte. Bei dem heute noch durchgeführten Prozess handelt es sich um eine online-Beschichtung von Flachglas mit FTO in direktem Anschluss an den Zieh-Prozess, wobei die im Glas enthaltene Restwärme von ca. 500°C zum einen der Zersetzung des Precursors dient, zum anderen die Aushärtung der Oxidschicht gewährleistet. Als Precursoren kommen vor allem wässrige bzw. alkoholische Lösungen von Zinnsalzen bzw. -organyle in Verbindung mit Trifluoressigsäure bzw. HF zur Verwendung [246].

Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet der CVD ist die Herstellung von auf amorphem (a-Si:H) und polykristallinem (c-Si:H) Silizium basierenden Solarzellen [505,506]. Dabei erfolgt die Abscheidung der Si-Schichten mittels eines PECVD-Prozesses unter Verwendung von SiH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> als Edukte direkt auf der TCO-Schicht, welche als transparente Frontelektrode fungiert. Da das TCO unter den Prozessbedingungen des H<sub>2</sub>-Plasmas stabil sein muss, haben sich vor allem ZnO:Al und ZnO:In aufgrund ihrer bereits in Kap. 2.2.3 erwähnten Resistenz im H<sub>2</sub>-Plasma bezüglich einer Reduktion zum Metall als geeignete Materialien erwiesen.

Ähnlich dem Sputtern ist es auch bei CVD-Prozessen schwierig, phasenreine ternäre Verbindungen herzustellen. Vor allem die Verwendung mehrerer Precursoren mit unterschiedlichen thermischen Eigenschaften und Reaktionskinetiken führt häufig zu Phasenseparation [487]. Eine Möglichkeit ist der Einsatz von bei Unterdruck flüchtigen Heterometallalkoxiden, in denen die Stöchiometrie des gewünschten Schichtmaterials bereits auf molekularer Ebene vorliegt (*single-source precursor*). Durch die Variation der Alkoxidliganden lässt sich zudem ein definierter Zersetzungsmechanismus auf der

Substratoberfläche einstellen [507]. Von Nachteil ist hier lediglich die aufwändige Synthese der hydrolyseempfindlichen Precursoren.

Bei der kombinatorischen Untersuchung neuer TCO-Materialien kann der CVD-Prozess zur Herstellung von Schichten eingesetzt werden, die eine Variation des Verhältnisses zweier Metalle entlang des Precursorflusses aufweisen [305,508]. Durch eine ortsabhängige Analyse optischer und elektrischer Eigenschaften des beschichteten Substrates kann so die für das System optimale Zusammensetzung gefunden werden.

### 2.7.2.2 Sprüh-Pyrolyse

Mittels eines Sprüh-Prozesses wurden Mitte des 20. Jahrhunderts die ersten Sonnenschutzschichten auf Flachglas großflächig aufgebracht [246]. Ähnlich dem bereits in Kap. 2.7.2.1 beschriebenen APCVD-Prozess erfolgt das Aufsprühen der Beschichtungslösung auf das durch den Herstellungsprozess noch heiße Flachglas derart, dass Sprühdüsen unter Druck (Luft als Trägergas) die Lösung aufsprühen, während diese sich senkrecht zur Laufrichtung des Glases hin- und herbewegen. Durch pyrolytische Zersetzung des gelösten Precursors auf der Glasoberfläche bildet sich eine homogene Schicht, wobei das verdampfende Lösungsmittel über eine Absaugvorrichtung entfernt wird.

Die Beschichtungslösungen bestehen in der Regel aus Metallsalzen bzw. metallorganischen Verbindungen in wässrigen bzw. organischen Lösungsmitteln unter Zugabe diverser Additive zur Verbesserung der Dispergierung, der Benetzung und des Verlaufs. Die bei dem Prozess entscheidenden Parameter sind die Geometrie der Düsen, Tröpfchengröße, Temperatur der Beschichtungslösung und des Substrates sowie die Geschwindigkeit der Düsen relativ zum Substrat. Die Geometrie der Düsen muss auf das jeweilige Lösungssystem abgestimmt sein, da diese neben der Durchflussgeschwindigkeit und dem Dispergierungsprozess entscheidenden Einfluss auf die Tröpfchengröße hat. Letztere sollte so gewählt werden, dass ein Nebel sehr feiner und kleiner Tröpfchen auf dem Substrat auftritt und das Lösungsmittel erst dort verdampft. Sind die Tröpfchen zu groß, kommt es zu punktförmigen Inhomogenitäten, sind sie zu klein, besteht die Gefahr der Verdunstung des Lösungsmittels bereits in der Flugphase und einer pulverförmigen Ablagerung auf dem Substrat.

Vorteile des Verfahrens sind der geringe apparative Aufwand, die Möglichkeit, auch komplex geformte Körper beschichten zu können [509] und der geringe Materialverbrauch vor allem im Online-Prozess nach der Flachglasherstellung. Aufgrund der hohen Zahl der Prozessparameter ist die reproduzierbare manuelle Aufbringung optischer Schichten nur schwer zu realisieren, Abhilfe schaffen hier maschinelle Sprühvorrüstungen. Ein gravierender Nachteil des Aufsprühens auf ein heißes Substrat ist die Limitierung der Technik auf nicht brennbare Beschichtungslösungen.

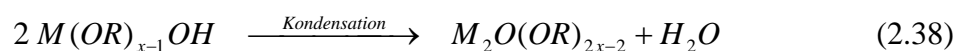
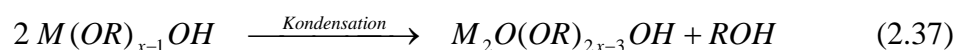
Durch Sprühpyrolyse hergestellte TCO-Schichten weisen oft eine den gesputterten Schichten analoge säulenartige Morphologie auf, die verbesserte elektrische Eigenschaften mit sich bringt [478].

## 2.8 Der Sol-Gel Prozess

Der Sol-Gel Prozess beschreibt den Übergang einer Dispersion kolloidaler Partikel (*Sol*) zu einem starren, porösen Netzwerk aus Makromolekülen (*Gel*) durch Destabilisierung des Systems [510,511]. Die Destabilisierung erfolgt meist durch teilweisen Entzug des Lösungsmittels.

Genauer betrachtet handelt es sich bei einem Sol um eine Dispersion kolloidaler Partikel, also der Größe 1 - 100 nm, in einer Flüssigkeit [512]. Durch Aggregation der kolloidalen Spezies kommt es schließlich zur Ausbildung eines dreidimensionalen starren Netzwerks (Gel) unter Bildung von M-O-M Brücken (*chemisches Gel*) [31]. Liegt das resultierende Gel als dünne Schicht vor, führt die fortschreitende Kondensation und die Verdampfung des Lösungsmittels zu einer Verdichtung des Schichtmaterials [122]. Da das Gel-Netzwerk eine kontinuierliche flüssige Phase enthält und eine offene, poröse Struktur darstellt, bleibt die Mobilität der sich darin befindlichen Spezies wie Lösungsmittelreste, solvatisierte Metallkationen und freie Liganden größtenteils erhalten. Die Triebkraft für das weitere Schrumpfen und das anschließende Altern des Gel-Films (*Synerese*) ist in erster Linie die Minimierung der fest-flüssig Grenzfläche und der damit verbundenen Oberflächenenergie. Erst durch Energiezufuhr erfolgt die vollständige Umwandlung des Gels zum gewünschten Schichtmaterial (*Trocknung* bzw. *Verdichtung*). Bezüglich detaillierter Ausführungen zu den ablaufenden Prozessen während der einzelnen Phasen der Sol-Gel Umwandlung sei auf Kap. 2.8.2 (s. unten, S. 72) bzw. die Literatur verwiesen [511,513-515].

Ein Sol entsteht durch partielle Hydrolyse einer alkoholischen Lösung von Metallsalzen bzw. -alkoxiden (Gl. (2.36), *M*: Metallkation der Wertigkeit *x*) und anschließender Kondensation unter Alkohol- (Gl. (2.37)) bzw. Wassereliminierung (Gl. (2.38)).



Die durch fortschreitende Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen eingeleitete Gelierung eines Sol-Gel-Systems kann zweckmäßigerweise durch die Beobachtung seiner Rheologie, also der zeitlichen Viskositätsänderung, erfolgen [511,512].

Neben den oben beschriebenen Abläufen der Hydrolyse und Kondensation kann auch die einfache Verdampfung des Lösungsmittels ohne Ausbildung starker Vernetzung der gelierenden Spezies zu einem gelartigen Film führen (*physikalisches Gel*) [512,516]. Beispielsweise führt das Auflösen von Metallchloriden in Alkoholen zumindest teilweise zu einer Substitution der Chloridliganden durch Alkoxidgruppen unter Ausbildung von gemischten Chloro-Alkoxiden [517,518], welche bedeutend weniger hydrolyseempfindlich sind. Dieser Umstand kommt zwar der Handhabbarkeit der Beschichtungslösung zugute, kann jedoch aufgrund einer verlangsamten Kondensationskinetik die Schichthomogenität nachteilig beeinflussen. Demgemäß enthält eine ethanolische Lösung von SnCl<sub>4</sub> bzw. Sn(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>

beispielsweise, abhängig vom Wassergehalt der Lösung, eine Mischung von kristallinen SnO<sub>2</sub>-Nanopartikeln und nicht hydrolysierten, gelösten Spezies [519], wobei durch die Zugabe von chemischen Lösungsadditiven (s. unten, Kap. 2.8.1.3, S. 70) die Kinetik des Hydrolyseprozesses, nicht jedoch der Ablauf des Kondensationsprozesses und damit die finale mittlere Kristallitgröße beeinflusst werden kann [520].

Vorteile des Sol-Gel Prozesses sind vor allem die hohe Homogenität der bereits in der Lösung auf molekularer Ebene gemischten Komponenten und die aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der amorphen Pulver niedrigeren Prozesstemperaturen im Vergleich zu herkömmlichen Festkörperreaktionen.

Der Sol-Gel Prozess bildet die Grundlage für zahlreiche Beschichtungstechniken wie *Sprüh-, Tauch- und Rotationsbeschichtung*. Vorteile gegenüber physikalischen Verfahren sind vor allem der geringe apparative Aufwand, die meist kostengünstig herzustellende Beschichtungslösung und die Möglichkeit, auch vorgeformte Substrate (z. B. aus dem Architektur- oder Automobilbereich) beschichten zu können. Durch Sol-Gel Prozesse hergestellte TCO-Schichten zeigen in der Regel hohe chemische und mechanische Beständigkeit und gute Haftungseigenschaften auf Glasoberflächen durch die Ausbildung von Si-O-M Brücken [521]. Während mittels Sprühtechniken die Beschichtung von unebenen Oberflächen und dreidimensionalen Körpern möglich ist, erlaubt die Tauchbeschichtung im Vergleich zur Rotationsbeschichtung eine Schichtaufbringung auf Flachglas größerer Abmessungen. Der größte Vorteil von Sprüh- und Rotationsbeschichtung ist hingegen der im Vergleich zur Tauchbeschichtung sehr viel geringere Bedarf an Beschichtungslösung, wodurch ein höherer Durchsatz verschiedener Lösungen möglich ist.

Eine Variation der klassischen Sol-Gel Flüssigfilmbeschichtung ist die Aufbringung von nanopartikulären Suspensionen von bereits im Vorfeld kristallisierten Partikeln [522]. Durch gezielte Modifizierung der Partikeloberflächen bereits während deren Herstellung können hochstabile Beschichtungssuspensionen erhalten werden. Die Trennung von Kristallisation und Schichthärtung ermöglicht die Herstellung von Schichten bei niedrigen Temperaturen bzw., bei entsprechender Formulierung der Suspension, mittels UV-Licht. Dieses Konzept konnte erfolgreich für ITO-Schichten auf Kunststoffsubstraten unter Verwendung von kristallinen ITO-Nanopartikeln angewandt werden [523,524].

Prinzipiell beinhaltet die Schichtherstellung im Rahmen der ‚klassischen‘ Sol-Gel-Flüssigfilmbeschichtung folgende Schritte:

1. Substratreinigung
2. Auftragung der Beschichtungslösung (Beschichtung)
3. Hydrolyse und Kondensation des Flüssigkeitsfilmes (Trocknung)
4. Härtung des Gel-Filmes durch Energiezufuhr (Schichtausbildung)
5. Nachbehandlung in alternierender Atmosphäre

Aufgrund der oben erwähnten Vorteile der Rotationsbeschichtung (geringer Verbrauch an Beschichtungslösung, kurzer Beschichtungsvorgang) wurde ausschließlich diese Methode im Rahmen der Arbeit angewendet und soll daher auch im Folgenden näher erläutert werden (Kap. 2.8.1.2).

## 2.8.1 Beschichtung

### 2.8.1.1 Substratreinigung

Die bei jeder Glasoberfläche eintretende Glaskorrosion führt in feuchter Atmosphäre schon nach kurzer Zeit zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche, mitunter bis zu einer Tiefe von 200 nm [525]. Als Ursache hierfür wird insbesondere bei Kalknatron-Gläsern eine Auslaugung der Oberfläche von  $\text{Na}^+$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen angeführt, welche zur Ausbildung einer porösen Korrosionsschicht aus Kieselglas führt [246]. Gerade im Rahmen der Dünnschichtbeschichtung hat die veränderte Oberfläche großen Einfluss auf die abgeschiedene Schicht, da diese neben einer erhöhten Rauigkeit auch eine veränderte Oberflächenenergie aufweist [526].

Um eine möglichst hohe Schichtqualität, d. h. eine hohe Haftung und homogene Benetzung, zu gewährleisten, hat die Reinigung des Substrates vor jedem Beschichtungsprozess höchste Priorität. Speziell bei Glassubstraten kommt es neben dem mechanischen Entfernen von Partikeln während des Reinigungsprozesses auch zu einer teilweisen Freilegung freier Si-OH-Gruppen auf der Glasoberfläche [527]. Diese sind im Verlauf des Sol-Gel Beschichtungsprozesses durch Ausbildung von Si-O-M Brücken (M: Metallkation) für die Haftung der Schicht auf dem Glassubstrat verantwortlich.

Zur ‚Auffrischung‘ der Glasoberfläche besteht die Möglichkeit, diese zunächst mechanisch zu polieren und anschließend mittels maschineller Reinigung einem Spülgang zu unterziehen. Die mechanische Reinigung mit einem Poliermittel (z. B. Ceroxid) führt zu einem Abtrag der Korrosionsschutzschicht; die so behandelte Glasoberfläche ist jedoch anfälliger für neu eintretende Glaskorrosion. Beim Spülen in einer Waschmaschine wird abwechselnd mit alkalischem und saurem Reiniger gespült, was zu einer erneuten Auslaugung führt. Aus diesem Grund sollte das gereinigte Glas bis zur Beschichtung nur für kurze Zeit in möglichst feuchtigkeitsarmer Atmosphäre gelagert werden [246].

### 2.8.1.2 Rotationsbeschichtung (Spin-Coating)

Das *Spin-Coating* ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem ein Flüssigkeitsfilm mit Dicken bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  homogen auf ein sich drehendes Substrat aufgebracht wird. Wegen kurzer Beschichtungsdauer und hoher optischer Qualität der Schichten ist das Verfahren für industrielle Anwendungen geeignet. So findet es in der Mikroelektronik bei der Belackung von Wafern Anwendung, bei der ein Photolack (*Resist*) mit Dicken bis zu 1  $\mu\text{m}$  aufgebracht wird. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Abscheidung von optischen Schichten für Laseranwendungen [528].

Nach *Bornside et al.* [529] lässt sich der Spin-Coating Prozess in vier Schritte unterteilen (s. Abb. 2.22). Nach Auftragen eines Überschusses an Beschichtungslösung – die Menge richtet sich dabei im Wesentlichen nach der Größe des Substrates – erfolgt in einem zweiten Schritt, dem sog. *Anschleudern (spin-up)*, die vollständige Benetzung des Substrates. Während auf die endgültige Rotationsgeschwindigkeit beschleunigt wird, wird überschüssige Flüssigkeit durch Zentrifugalkraft nach außen abgeführt, die Übertragung der Rotation auf die

Flüssigkeit erfolgt dabei über ihre Viskosität. Während dieses dritten Schrittes (*Abschleudern, spin-off*) dünnt der Flüssigkeitsfilm bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit immer mehr aus, wobei die Filmhomogenität im Idealfall mit abnehmender Dicke zunimmt. Die Verdampfung des Lösungsmittels ist hier als letzter Schritt aufgeführt, diese kann jedoch, je nach Flüchtigkeit des Lösungsmittels, parallel zu einem der vorangehenden Schritte einsetzen. Letztendlich ist die Verdampfung allerdings der kritischste Prozess, den es zu kontrollieren gilt, um Schichtfehler zu vermeiden (s. u.). Nach Beendigung des Prozesses liegt idealerweise ein unbeweglicher, fast trockener Film vor, der ohne Qualitätseinbuße weiter gehandhabt werden kann.

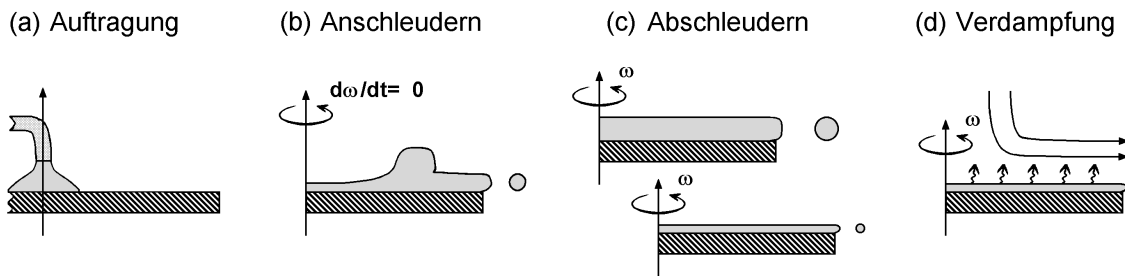


Abb. 2.22. Schematische Darstellung der Prozessschritte des Spin-Coating, modifiziert nach *Bornside et al.* [534].

Erste theoretische Untersuchungen der Abläufe während des Spin-Coatings gehen zurück auf *Emslie et al.* [530]. Unter Berücksichtigung der Zentrifugalkraft und der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit ergibt sich anhand deren Analyse für die homogene zeitliche Abnahme der Schichtdicke  $d(t)$  während der Phase des Abschleuderns

$$d(t) = \frac{d_0}{\sqrt{1 + 4K \cdot d_0^2 \cdot t}} \quad (2.39)$$

mit der Anfangsdicke  $d_0$  des Flüssigkeitsfilms. Neben der Abhängigkeit von der Anfangsdicke und der Zeit ergibt sich auch eine Abhängigkeit von  $K$  und damit, gemäß Gl. (2.40), von der Dichte  $\rho_d$  und der dynamischen Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit und der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  des Substrates. Die Verdampfung des Lösungsmittels während des Prozesses bleibt dabei unberücksichtigt.

$$K = \frac{\rho_d \cdot \omega^2}{3\eta} \quad (2.40)$$

Die Erweiterung der Arbeiten von *Emslie et al.* durch *Meyerhofer* [531] basiert auf der Einführung der Verdampfungsrate  $E$  des Lösungsmittels [532] und der strikten zeitlichen Trennung von Abschleudern und Verdampfung. Die endgültige Filmdicke  $d_f$  lässt sich demgemäß ermitteln nach

$$d_f = c_0 \left( \frac{E}{2(1-c_0)K} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.41)$$

wobei  $c_0$  die Anfangskonzentration der gelösten Substanz darstellt. Bei laminarer Luftströmung oberhalb des Substrates und unter der Annahme, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der des Massetransports des verdunstenden Lösungsmittels in die Atmosphäre darstellt [533], ergibt sich für die Verdampfungsrate

$$E = B\sqrt{\omega} \quad (2.42)$$

mit einer lösungsmittelabhängigen Konstanten  $B$  [528]. *Lawrence* [534] nimmt gar eine lineare Abhängigkeit der Verdampfungsrate von der Rotationsgeschwindigkeit an. Weitere Modelle des Spin-Coatings, z. B. nach *Bornside* [529], *Yonkoski* [535] oder *Flack* [536] berücksichtigen darüber hinaus eine stetig ansteigende Viskosität der Beschichtungslösung und ein Überlappen der Abschleuder- und Verdampfungsphase und entsprechen somit eher den realen Abläufen während des Prozesses.

Zusammenfassend sind die aus den obigen Analysen hervorgehenden wichtigsten Abhängigkeiten

$$d_f \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (2.43)$$

und die Erkenntnis, dass die Zeit, welche ein Film zum Trocknen benötigt, proportional zu  $\omega^{-1}$  ist [528].

### 2.8.1.3 Schichtfehler und deren Vermeidung

Wie bereits erwähnt, stellt der Schritt der Verdampfung den entscheidenden Prozess bezüglich finaler Schichtdicke und Schichtqualität dar. Ist die Verdampfung aufgrund der Verwendung von Lösungsmittelgemischen inhomogen, bilden sich lokale Temperaturgradienten, die wiederum Gradienten in der Oberflächenspannung hervorrufen. Dieser sog. *Marangoni-Effekt* [537] ist vermutlich für den bei Flüssigfilmbeschichtungen oft beobachteten Schichtfehler, dem sog. *Orangenschalen-Effekt* (*orange peel*) [538] verantwortlich. Beim Spin-Coating im Speziellen kann dieser außerdem radiale Streifenbildungen (*striations*) verursachen [539]. Weitere Schichtfehler sind Trübungen (*cloudiness*), der Abdruck der Substrathalterung (*chuck marks*) [540] und Risse im Schichtmaterial [541]. Trübungen und Chuckabdrücke werden vor allem durch eine frühzeitige Ausfällung der gelösten Substanz nach Verdunstung des Lösungsmittels verursacht. Trocknet der Flüssigkeitsfilm unter Bildung einer ‚Haut‘ an der Oberfläche bzw. führt die zunehmende Vernetzung der gelierenden Spezies zu einer Reduktion der Gleduktilität, nimmt die Fähigkeit ab, Zugeigenspannungen durch Relaxationsvorgänge abzubauen. Bevor das Abschleudern beendet ist, kann es so aufgrund der wirkenden zentrifugalen Spannungen und der Flüssigkeitsreibung zu Rissen in der Schicht kommen. Durch gezielte Einstellung der Eigenschaften der Beschichtungslösung ist es jedoch möglich, die oben erwähnten Fehler zu minimieren.

Die Steuerung der Vorgänge während der Trocknungsphase erfolgt neben der Wahl geeigneter Precursoren hauptsächlich durch den Einsatz sog. *Additive*, welche, abhängig von ihrer Funktionsweise, der Beschichtungslösung im Vorfeld der Beschichtung zugesetzt werden. Eine Einteilung dieser Hilfsstoffe erfolgt dabei zweckmäßigerweise aufgrund ihrer Funktionsweise. Der Einsatz *physikalischer Additive* führt in erster Linie zu einer Veränderung der Rheologie und des Trocknungsverhaltens des Lösungssystems. Zur Verwendung kommen zu diesem Zweck sogenannte *Verzögerer*, meist hochsiedende organische Additive, welche, nach Verdampfen des flüchtigeren Hauptlösungsmittels, erst bei höheren Temperaturen aus dem Gel-Film ausgetrieben werden und so für eine größere Duktilität während der ersten Phase der Wärmebehandlung sorgen. Auf diese Weise können beispielsweise Zugeigenspannungen durch Relaxationsvorgänge im Gel besser abgebaut und Rissbildung verhindert werden. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Art von Additiven sind somit ein niedriger Dampfdruck und eine niedrige Oberflächenspannung [542,543].

Tab. 2.9 gibt einen Überblick über die wichtigsten Arten physikalischer Additive, von denen die Verlaufshilfsmittel vor allem in der Lack- und Druckindustrie Verwendung finden.

Tab. 2.9. Die wichtigsten Arten ‚physikalischer‘ Additive.

Art des Additivs	Funktionsweise	Beispiele
Verlaufshilfsmittel (flow agent)	Erhöhung der Viskosität, Hydrophobierung	Polyether- bzw. Polyester- modifizierte Polydimethylsiloxane, Silanole
Egalisierhilfsmittel (levelling agent)	Reduktion der Oberflächenspannung	Grenzflächenaktiver Stoff bzw. Tensid, Akrylate
Benetzungsmittel (wetting agent)	Reduktion der Oberflächenspannung	Grenzflächenaktiver Stoff bzw. Tensid, Akrylate
Hilfsmittel zur Filmbildung (film-forming agent)	Hoher Siedepunkt	2-BE, DEG, N-Methylpyrrolidon

Im Gegensatz zu den physikalischen Additiven beeinflussen *chemische Additive* neben der Rheologie des Beschichtungssystems vor allem die während des Kondensations- bzw. Polymerisationsprozesses ablaufenden Vorgänge und werden demgemäß ausschließlich bei der Herstellung anorganischer Sol-Gel-Schichten eingesetzt. So kann durch die Zugabe organischer Additive zu organischen Lösungen von Metallsalzen zum einen eine Komplexierung der Metallionen (*chelating agent*) und zum anderen eine Steuerung der Hydrolyse und Trocknung erreicht werden [516]. Eine Komplexbildung bzw. ein begleitend einsetzender Ligandenaustausch am Metallkation kann darüber hinaus, neben der Steuerung der Hydrolysekinetik und des -grades [544], die Löslichkeit des eingesetzten Precursors im verwandten Lösungsmittel gewährleisten und sowohl die Zersetzungskinetik des Precursorsystems als auch die kristalline Orientierung des Schichtmaterials einschließlich dessen Morphologie beeinflussen [545,546]. Die am häufigsten bei Sol-Gel-Prozessen zur Verwendung kommenden Additive sind vor allem Glykole, Glykolether, Diketone und Alkanolamine, wobei diese neben ihren komplexierenden auch typische Eigenschaften physikalischer Additive zeigen. Oftmals führt erst eine Kombination von physikalischen und chemischen Additiven zu der angestrebten Schichtqualität.



## 2.8.2 Schichthärtung

Der nach dem Beschichtungsprozess vorliegende, bis zu einem gewissen Grad getrocknete Gelfilm ist zunächst amorph. Zusätzlich sollte ein Großteil des Lösungsmittels bereits nach dem Beschichtungsprozess bei Raumtemperatur verdampft sein. Durch Energiezufuhr können anschließend folgende Abläufe initiiert werden:

1. Austreiben von organischen Resten
2. Verdichtung des Schichtmaterials
3. Kristallisation (Nukleation und Kristallwachstum)

Die Temperatur für das Verbrennen von organischen Resten ist vom jeweiligen Lösungsmittel- und Precursorsystem abhängig. Hochdichtes, kristallines Schichtmaterial kann nur dann erhalten werden, wenn die Verdichtung des Schichtmaterials vor der einsetzenden Kristallisation abgeschlossen ist. Die Zusammenhänge von Trocknung, Verdichtung, Nukleation und Kristallisation sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

### 2.8.2.1 Trocknung

Abgeschiedene Sol-Gel-Schichten haben unmittelbar nach dem Beschichtungsprozess eine gelartige Morphologie, d. h. es handelt sich um amorphe, hochporöse Festkörper, die einen beträchtlichen Anteil (bis zu 6-fache Menge [547]) flüssiger Phase beinhalten [512]. Die Flüssigkeit, die aus den Poren des Gels während des Trocknens verdampft, bildet dort Menisken aus und verursacht so hohe kompressive Spannungen innerhalb des Gel-Netzwerks. Diese Spannungen können je nach Lösungsmittel Werte von 1 kbar erreichen [548] und eine bis zu 10-fache Volumenabnahme des Gels zur Folge haben [510]. Die bei Schichten stattfindende inhomogene Schrumpfung während dem Verdampfen des Lösungsmittels beschränkt sich unterhalb einer bestimmten Filmdicke ( $\sim 1 \mu\text{m}$  [549]) aufgrund des Einflusses des Substrates auf die Richtung senkrecht zur Substratoberfläche. Bei fortschreitender Trocknung können die auftretenden, aufgrund der fortschreitenden Immobilität des Gelfilms parallel zum Substrat verlaufenden Spannungen, zu Rissen im Gelfilm führen [550].

Theoretische Betrachtungen der Trocknungsabläufe führen zu dem Ergebnis, dass die fortschreitende Verdampfung des Lösungsmittels aus Poren zu einer steigenden Kapillarspannung  $P$  in der flüssigen Phase führt, welche den kompressiven Druck, der auf die festen Bestandteile wirkt, ausgleicht. Das Maximum der Kapillarspannung wird dann erreicht, wenn die Flüssigkeitsmenisken in die Poren eindringen. Diese beträgt dann

$$P_{\max} = \frac{2\gamma_{FD}}{r_m}, \quad (2.44)$$

wobei  $\gamma_{FD}$  die Oberflächenspannung der Flüssigkeits-Dampf-Grenzfläche und  $r_m$  die Krümmungsradien der Flüssigkeitsmenisken symbolisieren. Das Schrumpfen und Verdichten des Gelfilms wird so lange erfolgen, bis die Steifigkeit des resultierenden Netzwerks der Druckkraft standhalten kann [521].

Nach *Scherer* erfolgt eine Unterteilung des Trocknungsvorgangs zweckmäßigerweise in zwei Teilschritte, zum einen die sog. *constant rate period* (CRP), zum anderen die *falling rate period* (FRP) [512]. Während der CRP befindet sich der Flüssigkeitsmeniskus noch außerhalb der Poren, die Verdampfungsrate ist konstant. Der Massentransport erfolgt ausschließlich durch Konvektion. Dringen, wie bereits oben erwähnt, die Menisken des Lösungsmittels in die Poren ein, setzt die FRP ein und die Kapillarspannung hat hier ein Maximum (Gl. (2.44)). Mit zunehmender Zeit nimmt die Verdunstungsrate des Lösungsmittels ab, wobei der Massentransport durch die Permeabilität des Gels beschränkt wird. Je nach Lösungsmittel können zu Beginn der zweiten Phase Kapillarspannungen von bis zu 350 bar (EtOH) bzw. 1,3 kbar (Wasser) auftreten [516].

Neben der Oberflächenspannung des Lösungsmittels haben auch dessen Viskosität und die Permeabilität des Gels, aber auch die sich zeitlich ändernde Verdunstungsrate Einfluss auf die auftretenden Spannungen während der Trocknung. Um die Anzahl der Prozessparameter zu minimieren, erscheint es demgemäß vorteilhaft, für einen konstanten Abtransport des verdampfenden Lösungsmittels während dem Trocknungsprozess zu sorgen. Dies kann zweckmäßigerweise durch ein Arbeiten unter definierten atmosphärischen Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) realisiert werden.

### 2.8.2.2 Verdichtung und Kristallisation

Die in diesem Kapitel beschriebenen Vorgänge der Verdichtung und Kristallisation werden im Wesentlichen nur qualitativ betrachtet, auf eine Darstellung mathematischer Modelle wird wegen der Übersichtlichkeit verzichtet. Weiterführende Informationen sind in der Literatur zu finden [122,512,551-553].

Die Folge der oftmals durch Energiezufuhr vorangetriebenen Trocknung des Gel-Films ist eine drastische Zunahme der Konzentration der Precursorverbindungen im zur Verfügung stehenden Volumen der Schicht. Zur Überführung von amorphem, hoch porösem Schichtmaterial in eine kristalline Phase hoher Dichte ist eine weitere Energiezufuhr notwendig. Diese, bei einem bestimmten Energieinhalt des Schichtmaterials einsetzende Phasenumwandlung wird als *Kristallisation* bezeichnet und geht von spontan gebildeten Zentren der neuen Phase aus, deren Beginn die *Keimbildung* bzw. *Nukleation* sind. Da Sol-Gel Schichten unmittelbar nach der Herstellung in einem amorphen Zustand vorliegen, können die Vorgänge der Nukleation in diesen Schichten mit Hilfe von Modellen von traditionellen Gläsern beschrieben werden [31,554,555].

Eine einsetzende Keimbildung und somit die Bildung einer neuen Phase ist die Folge von Fluktuationen von Atomen aufgrund thermischer Bewegungen. Die Mehrzahl dieser Fluktuationen ist instabil. Übersteigt die mittlere Größe dieser Fluktuationen jedoch einen kritischen Wert und erniedrigt deren Auftreten zudem die freie Energie des Gesamtsystems, sind diese stabil und ermöglichen ein Wachstum der Produktphase. Die Nukleation einer neuen Phase erfordert somit eine Umordnung des bestehenden Materials auf atomarer Ebene, wobei in den meisten Fällen hohe Energiebarrieren überwunden werden müssen [552].

Während die Triebkraft<sup>4</sup> jedweder Art von Umwandlung thermodynamisch begründet ist (s. Abb. 2.23), beeinflussen vor allem kinetische Faktoren den Mechanismus einer Phasenumwandlung. Die Triebkraft im Falle der Umwandlung einer amorphen Sol-Gel Schicht in kristallines Schichtmaterial hängt von der Energiedifferenz des amorphen (Edukt-) und kristallinen (Produkt-) Zustandes ab. Durch eine geschickte Beeinflussung dieser Triebkräfte können die Abläufe während einer Phasenumwandlung gesteuert werden.

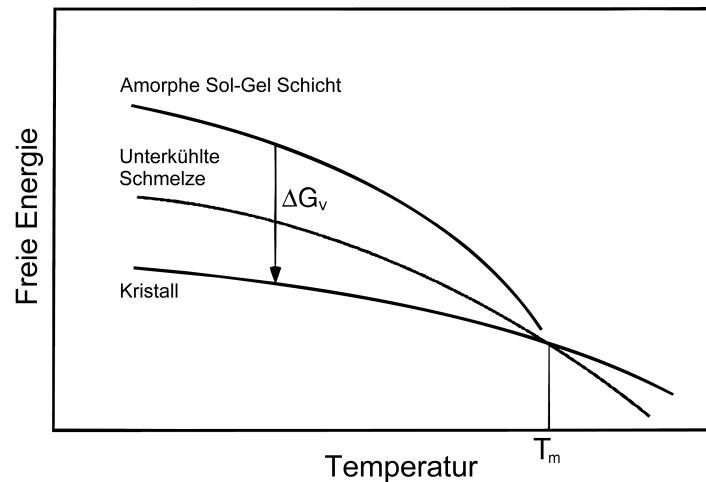


Abb. 2.23. Schematische Darstellung der freien Energie einer amorphen Schicht, einer idealen unterkühlten Schmelze und der zugehörigen kristallinen Phase in Abhängigkeit der Systemtemperatur.  $\Delta G_v$  symbolisiert die thermodynamische Triebkraft zur Kristallisation,  $T_m$  die Schmelztemperatur des Systems [556].

Abhängig von der Art des Materials und der Phasenumwandlung werden zwei Arten der Keimbildung unterschieden. Die *homogene Nukleation* setzt streng genommen ein in allen Volumenelementen eines Materials chemisch, energetisch und strukturell homogenes Erscheinungsbild voraus und erfolgt zufällig aufgrund thermischer Fluktuationen. Da reale Materialien jedoch stets eine bestimmte Anzahl von Defekten und Verunreinigungen aufweisen, handelt es sich bei experimentell beobachteten Nukleationsvorgängen ausnahmslos um Prozesse, die als *heterogene Nukleation* bezeichnet werden [551], wobei Keimbildungsprozesse bevorzugt an Defektzentren, also intrinsischen Fluktuationen, stattfinden. In dünnen Sol-Gel-basierten Schichten ist stets eine Konkurrenz zwischen verschiedenen Abläufen mit unterschiedlichen Nukleationsraten zu beobachten. Während Nukleationsprozesse innerhalb des Schichtvolumens zu einer gleichmäßigen Verteilung von Keimen führen, haben Nukleationsprozesse an Grenzflächen (Substrat-Schicht) eine letztendlich vorliegende Vorzugsorientierung des Schichtmaterials zur Folge.

<sup>4</sup> Als *Triebkraft* wird häufig die einen natürlichen Prozess auslösende Energiedifferenz zwischen einem Ausgangs- und Endzustand beschrieben.

Bleibt die Energiezufuhr bestehen, ist es Atomen des Ausgangszustandes möglich, zu Keimen der Produktphase zu diffundieren. Dieser Vorgang des *Kristallwachstums* der Produktphase führt zu einer fortschreitenden Absenkung der freien Energie des Gesamtsystems. Abhängig von der Zusammensetzung der Eduktphase kann es bei der Wanderung der Kristallitgrenzen (oftmals auch als Korngrenzen bezeichnet) durch die amorphe Matrix zu diversen Segregationsvorgängen kommen, welche sowohl positiven als auch negativen Einfluss auf deren Mobilität haben und im schlimmsten Fall das fortschreitende Kristallwachstum zum Erliegen bringen können.

Die Vorgänge von Nukleation und Kristallwachstum laufen in unterschiedlichen Temperaturintervallen ab und auch die Triebkräfte, die für beide Prozesse verantwortlich sind, sind unterschiedlich, wodurch es möglich ist, die Mikrostruktur eines Materials durch eine Variation der Temperaturbehandlung zu beeinflussen. Durch eine geeignete Wahl unterschiedlicher Parameter wie Sintertemperatur, Sinterzeit und Heizrate lässt sich so z. B. die Kristallisation so lange unterdrücken, bis eine maximale Verdichtung des Schichtmaterials erfolgt ist. Detaillierte Untersuchungen dieser Zusammenhänge wurden vor allem an Gläsern durchgeführt, wobei die typischerweise für solche Systeme erhaltene Temperaturabhängigkeit der Keimbildungs- ( $I$ ) bzw. Kristallwachstumsrate ( $U$ ) in Abb. 2.24 schematisch dargestellt ist. Das experimentell am besten untersuchte System ist das des Anorthit ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ) [557]. Eine mögliche Strategie zum Erhalt großer Kristallite wäre beispielsweise ein schnelles Durchfahren der Keimbildungszone, um schließlich im Temperaturbereich des Kristallwachstums isotherm zu behandeln.

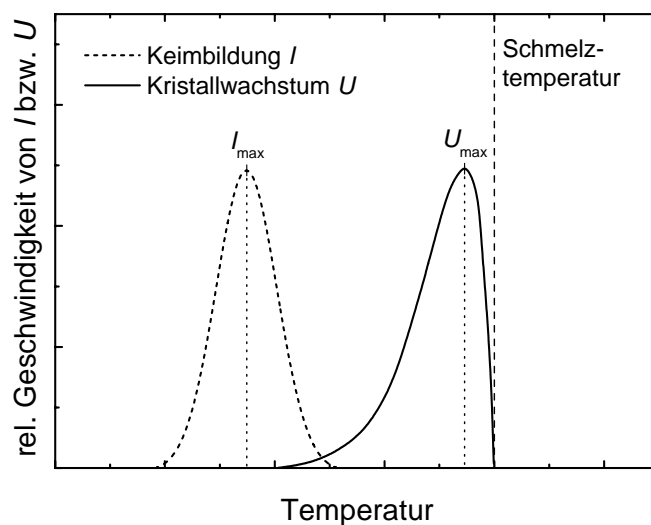


Abb. 2.24. Schematische Darstellung der relativen Geschwindigkeiten der Keimbildung ( $I$ ) und des Kristallwachstums ( $U$ ) in Abhängigkeit der Temperatur (in Anlehnung an [558]).

Unabhängig von den bereits beschriebenen Abläufen der Keimbildung und des Kristallwachstums ist es je nach Anwendungsgebiet der Schichten erstrebenswert, Schichtmaterial möglichst hoher Dichte zu erhalten. Ein durch Temperaturbehandlung vorangetriebenes Verdichten eines Materials wird als *Sintern* bezeichnet, dessen Triebkraft neben einer Verringerung des Krümmungsradius, dem angelegten Druck und chemischen Reaktionen vorrangig die Reduktion der Oberflächenenergie darstellt [122]. Während in

Bulk-Materialien Transportphänomene wie viskoses Fließen (*viscous flow*) und Korngrenzendiffusion (*grain boundary diffusion*) für eine Reduktion der Oberfläche verantwortlich sind, führen in Sol-Gel Schichten auch Vorgänge wie Oberflächendiffusion und Verdampfung bzw. Kondensation zu einer gewissen Verdichtung des Materials [122].

Es ist allgemein akzeptiert, dass in amorphem Material eine Verdichtung durch viskoses Fließen schneller voranschreitet als durch Diffusionsvorgänge, welche in kristallinem Material mitunter über große Distanzen erfolgen müssen. Durch dieses sogenannte *viskose Sintern* (*viscous sintering*) von amorphem Material ist es im Idealfall möglich, vor der einsetzenden Kristallisation zu einer maximal erreichbaren Dichte zu sintern. Dies wird häufig durch ein schnelles Aufheizen der Probe bis unterhalb der Kristallisationstemperatur erreicht, wobei sichergestellt sein muss, dass die im Gel-Film vorhandenen organischen Bestandteile vorher vollständig ausgetrieben worden sind. Andere Arbeiten deuten hingegen darauf hin, dass die Heizrate keinen Einfluss auf die Sintergeschwindigkeit ausübt [559]. Sobald schließlich ein gewisser Grad an Kristallinität erreicht ist, kommt der Verdichtungsprozess zum Erliegen [560,561].

Die bereits erwähnte Energiebarriere, welche zum Einsetzen der Keimbildung überwunden werden muss, ist in Sol-Gel-basierten Materialien aufgrund des hohen Restgehalts an organischen Bestandteilen oft höher als in anderen Systemen, kurze Diffusionswege der produktbildenden Spezies aufgrund hoher Homogenität führen hingegen meist zu erniedrigten Kristallisationsbarrieren. Darüber hinaus sintern nanoskalige im Vergleich zu mikrokristallinen Materialien in der Regel bei niedrigeren Temperaturen [562]. Neben den beschriebenen Einflussmöglichkeiten der Temperaturbehandlung sind die Dichte und Kristallinität von Sol-Gel Schichten auch abhängig von der Art der eingesetzten Precursoren [563].

## Kapitel 3

# Experimentelle Methoden

*Im folgenden Kapitel werden experimentelle Methoden der Lösungs- und Schichtherstellung beschrieben (Kap. 3.1), sowie Methoden der Charakterisierung vorgestellt.*

*Zu Beginn der Arbeit erfolgten erste Screening-Versuche der Synthese und Eignung von Beschichtungslösungen mit Hilfe eines Pipettierroboters. Die Beschreibung dieser Experimente erfolgt in Kapitel 3.1.2, gefolgt von der Beschreibung der leicht modifizierten ‚konventionellen‘ Art der Lösungssynthese. Vor der eigentlichen Beschichtung eines Substrates (Kap. 3.1.3) wurde dieses gereinigt (Kap. 3.1.3.1). Das beschichtete Substrat wurde dann bei erhöhten Temperaturen behandelt und schließlich einer Nachbehandlung in alternativer Atmosphäre unterzogen (Kap. 3.1.3.2 bzw. 3.1.3.4).*

*Kapitel 3.2 beschreibt schließlich Charakterisierungsmethoden, die sowohl für die Lösungs- als auch für die Schichtcharakterisierung herangezogen wurden.*

## 3.1 Schichtherstellung

### 3.1.1 Precursor- und Additivwahl

Zur Herstellung von Materialien des multidimensionalen Phasenraums der Abb. 1.3 kamen die in Anhang A, Tab. B.2 (S. 271) aufgeführten Precursoren zur Anwendung. Bei der Auswahl waren folgende Kriterien von Bedeutung:

- Definierte Zusammensetzung
- Hohe Löslichkeit im Lösungsmittel
- Umsetzung zum gewünschten Material bei möglichst niedriger Temperatur
- Leichte Handhabbarkeit
- Leichte Verfügbarkeit
- Niedriger Preis

Während das letzte Kriterium vor allem für anorganische Verbindungen wie Metallchloride und -acetate, mit Ausnahme für die der seltenen Elemente Indium und Gallium, zutrifft, erfüllen die ebenfalls untersuchten Metallalkoxide diese Anforderung nicht.

Die Darstellung reiner Zn- bzw. Sn-Alkoxide erfolgt im Falle des Zn über die Reaktion des  $\text{ZnCl}_2$  mit dem entsprechenden Li-Alkoxid (Methoxid und Isopropoxid, *Metathese*) und anschließender Alkohololyse, im Falle des Sn durch Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  mit einem Na-Alkoxid im entsprechenden Alkohol [564]. Die anschließende Isolierung der Alkoxidverbindungen und deren eventuell notwendige Reinigung machen die Herstellung von Alkoxiden aufwändig, außerdem sind die Verbindungen meist sehr hydrolyseempfindlich [565]. Gerade die Flüchtigkeit der Verbindungen ermöglicht jedoch – eine ausreichende Stabilität in der Gasphase vorausgesetzt – eine durch Sublimationsprozesse durchführbare Reinigung.

Vor allem bezüglich der Handhabbarkeit (Hydrolyseempfindlichkeit) sind in vielen Fällen Lösungen einfacher Metallsalze in Alkohol denen von Alkoxiden vorzuziehen [566]. Weitere Entscheidungskriterien sind der hohe Preis kommerziell erhältlicher Alkoxidverbindungen und die Schwierigkeit der Steuerung des Hydrolisierungsgrades. Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen waren sowohl anorganische Metallsalze, deren Auflösen in Alkohol zumindest teilweise einen Ligandaustausch am Metallkation zur Folge hat [567], als auch kommerziell erhältliche Alkoxide, wobei sich im Verlauf der Untersuchungen zeigte, dass die Art des Precursors, v. a. dessen Hydrolyseverhalten, großen Einfluss auf die Kristallinität und Morphologie des finalen Schichtmaterials hat.

Wie bereits in Kap. 2.8.1.3 erwähnt, beeinflussen die Trocknungs- und Verlaufeigenschaften der Beschichtungslösung die Qualität der ausgehärteten Schicht. Haupteinflussfaktoren sind dabei im Wesentlichen der Siedepunkt der höchst siedenden Komponente und die Oberflächenspannung und Viskosität des Gemisches aus Lösungsmittel, Additiv und Precursor. Als Lösungsmittel kamen aufgrund der guten Lösungseigenschaften

für Metallsalze und -alkoxide vor allem polare Verbindungen wie Alkohole (z. B. Ethanol, 1-Propanol) und Glykole (z. B. Ethylenglykol-monomethylether, 2-Methoxyethanol, 2-ME) zum Einsatz. Zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften war es je nach Art des Precursorsystems außerdem notwendig, der Lösung Hilfsmittel (*Additive*) zuzusetzen. Diese sollten je nach Funktionsweise neben einer leicht zu realisierenden Viskositätseinstellung der Lösung folgende Anforderungen erfüllen:

- Geringe Oberflächenspannung
- Löslichkeit in Lösungsmittel
- Komplexierung von hydrolyseempfindlichen Metallkationen (Stabilisierung der Beschichtungslösung)
- Kein unlöslicher Komplex mit Metallkation
- Keine Rückstände bei maximaler Sintertemperatur

Zusätzlich ist es gemäß den Ausführungen in Kap. 2.8.1.3 oftmals erforderlich, dass das Additiv einen höheren Siedepunkt als das Lösungsmittel aufweist, um eine Egalisierung und damit die Filmbildung der noch nicht getrockneten Schicht zu unterstützen. Einen Überblick der eingesetzten Lösungsmittel und Additive gibt Tab. B.3 (S. 272) in Anhang A.

### 3.1.2 Herstellung der Beschichtungslösungen

Neben der Temperaturbehandlung des beschichteten Substrates hat auch die Formulierung der Beschichtungslösung großen Einfluss auf die kristalline Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht. So wurden zu Beginn der Arbeit im Hinblick auf Stabilität und Benetzungseigenschaften der Lösungen bzw. Morphologie und kristalline Phasenanteile der Schichten geeignete Kombinationen unterschiedlicher Metallausgangsverbindungen und Lösungsadditive getestet.

Um bei der eigentlichen Lösungssynthese höhere Durchsatzraten erzielen zu können und so einen schnelleren Überblick über Lösungseigenschaften zu erhalten, wurden erste Versuche unter Zuhilfenahme eines Pipettierroboters durchgeführt. Im Folgenden werden die auf diese Weise synthetisierten Lösungen als ‚quasikombinatorisch‘ bezeichnet, da kombinatorische Prozesse im engeren Sinne sowohl die Synthese als auch die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen mittels Hochdurchsatz-Methoden umfassen. Leider standen zum Zeitpunkt der Dissertation am INM keine geeigneten Apparaturen zur Verfügung, um neben der Lösungsherstellung auch deren Charakterisierung mittels kombinatorischer Ansätze zu realisieren. Insbesondere wäre es von Interesse gewesen, die Schichtherstellung und anschließende -charakterisierung kombinatorisch lösen zu können; hier musste jedoch auf konventionelle Methoden zurückgegriffen werden.

Beschichtungslösungen, die zur detaillierteren Untersuchung eines binären bzw. ternären Systems dienen, wurden ausschließlich auf konventionelle Art hergestellt, da hierfür i. d. R. größere Mengen an Lösung benötigt wurden (s. Kap. 3.1.2.2). Um atmosphärische Einflüsse während der Lösungssynthese weitgehend zu vermeiden, erfolgte das Abwiegen der zum Herstellen der Stammlösungen notwendigen Menge an Precursor unter Schutzgas (N<sub>2</sub>, Wasser- und Sauerstoffgehalt ca. 1 ppm) in einer Handschuhbox.



### 3.1.2.1 Quasikombinatorische Lösungssynthese

Nach erfolgter Versuchsplanung konnte die Lösungssynthese mit Hilfe der Steuerungssoftware ‚Gemini‘ des Pipettierroboters (TECAN Genesis RSP 150) erstellt werden. Stammlösungen der Metallausgangsverbindungen geeigneter Konzentration (0,5 oder 1 mol/l), die entsprechende Menge an Additiven und das Lösungsmittel wurden bereitgestellt, welche dann gemäß dem erstellten Software-Prozess durch den Pipettierroboter zusammengegeben wurden. Anschließend an die Versuche, in denen einzelne Metallverbindungen mit und ohne Additiv bezüglich der Lösungsstabilität und Beschichtungseigenschaften getestet wurden, erfolgte dann die Herstellung von Gemischen der geeignet erscheinenden Verbindungen im Hinblick auf die Bildung kristalliner Phasen in aus diesen Lösungen hergestellten Schichten. Abb. 3.1 zeigt den schematischen Ablauf der Synthese für Lösungen mit einer bzw. zwei oder drei Metallverbindungen, Abb. 3.2 gibt einen Überblick über die Anordnung der Reaktions- und Vorratsgefäße auf dem Arbeitsplatz des Pipettierroboters bei Versuchen mit einzelnen Metallverbindungen (Abb. 3.2 (a)) und solchen, bei denen unterschiedliche Verbindungen kombiniert wurden (Abb. 3.2 (b)).

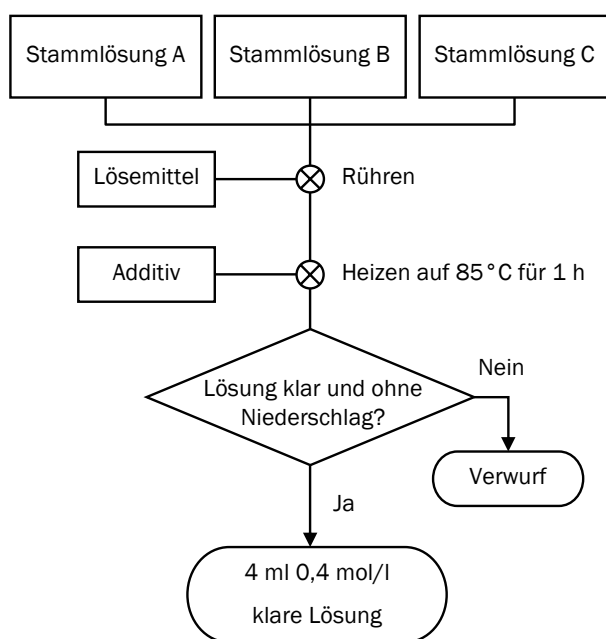


Abb. 3.1. Flussdiagramm der Lösungssynthese mittels Pipettierroboter.

Nach Vorlegen der entsprechenden Mengen an Stammlösungen wurde der Metallgehalt des Gemisches zunächst durch Verdünnen mit der entsprechenden Menge an Lösungsmittel auf den Zielwert eingestellt und bei Verwendung eines Additivs dieses unter Rühren zugegeben, wonach der Gesamtmetallgehalt 0,4 mol/l betrug. Ein Nachteil der Lösungssynthese mit dem Roboter war, dass die Reaktionsgefäße mit maximal 4 ml Lösung befüllt werden konnten. Diese Menge an Beschichtungslösung erwies sich jedoch für ausführliche Versuchsreihen als zu gering, weshalb zur Synthese größerer Volumina auf die ‚konventionelle‘ Synthese zurückgegriffen wurde (s. Kap. 3.1.2.2). Das im Anschluss an das Mischen erfolgte Erhitzen der Lösungen auf 85°C sollte folgende Punkte gewährleisten:

- Homogene Verteilung aller Edukte
- Beschleunigung von eventuell auftretenden Alterungsprozessen
- Thermodynamische Equilibrierung von chemischen und physikochemischen Reaktionen

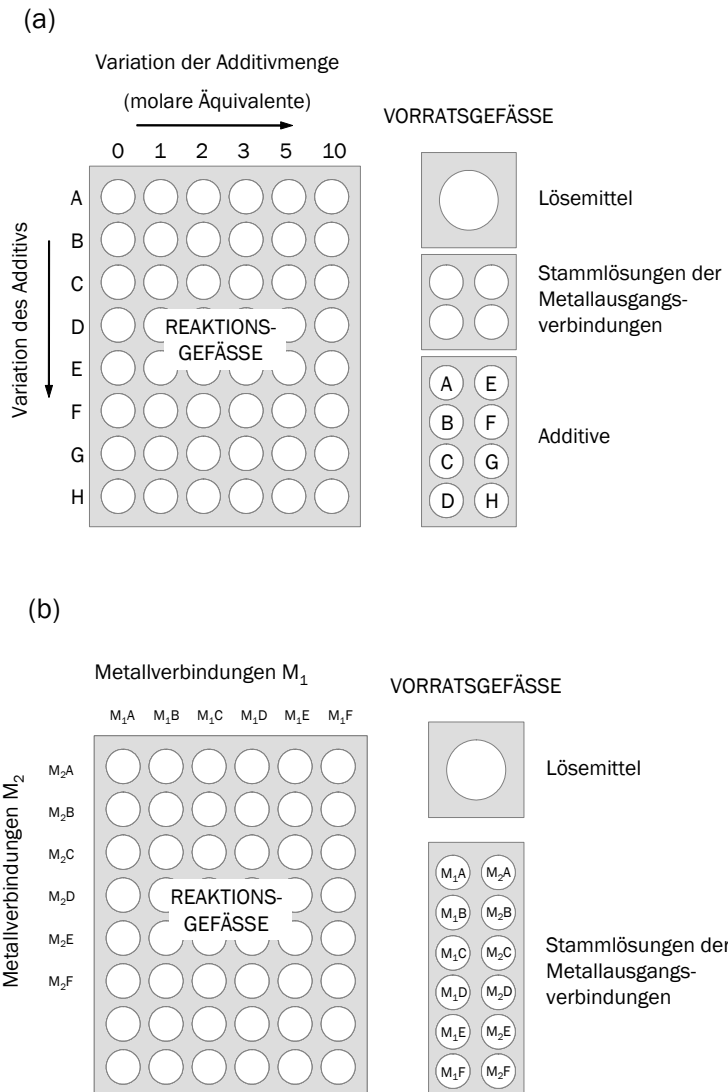


Abb. 3.2. Anordnung der Probengefäße auf der Arbeitsfläche des Roboters bei (a) einzelnen Metallverbindungen und (b) Kombination verschiedener Metallverbindungen ( $M_1$ ,  $M_2$ : Metallkationen).

Die Beschleunigung von Alterungsprozessen und chemischen Reaktionen hatte zur Folge, dass einige der Lösungen nach dem Erhitzen einen Niederschlag zeigten, welche sodann als für den Beschichtungsprozess ungeeignet aussortiert werden konnten. Die Niederschläge bestanden entweder aus den im Lösungsmittel unlöslichen Komplexen zwischen Additiv und Metallkation oder aus Hydrolyseprodukten der Metallausgangsvverbindungen.

Der Versuch, während des Kochens unter Rückfluss den Einfluss von Luftfeuchtigkeit zu unterdrücken, indem der gesamte Reaktionsraum ständig mit Stickstoff gespült wurde, führte

zu einem sichtbaren Verlust von Lösungsmittel bei ca. 20% der Lösungen. So wurden alle folgenden Versuche unter statischer Reaktionsatmosphäre durchgeführt. Die Applikation der so erhaltenen Beschichtungslösungen auf Substrate wurde versuchsweise in den Prozess der Lösungssynthese eingebunden, indem definierte Volumina (2  $\mu\text{l}$ ) auf Borosilikatglas aufgetüpfelt und diese anschließend bei 500°C während 1 h gehärtet wurden. Da sich die Viskositäten und Benetzungseigenschaften der Lösungen erheblich voneinander unterschieden, konnten mit dieser Methode jedoch keine reproduzierbaren Schichten hergestellt werden. Diese Versuche dienten lediglich der Beurteilung von Trocknungs- und Benetzungseigenschaften der einzelnen Lösungen, welche sich dann auch bei Vergleichsversuchen mit rotationsbeschichteten Substraten bestätigen ließen.

### 3.1.2.2 Konventionelle Lösungssynthese

Für Versuchsreihen, bei denen größere Mengen (> 4 ml) an Beschichtungslösung benötigt wurden, erfolgte die Lösungssynthese ohne Pipettierroboter. Abb. 3.3 zeigt das leicht modifizierte Vorgehen, bei dem nach Herstellen der Stammlösungen diese in den entsprechenden Verhältnissen gemischt wurden.

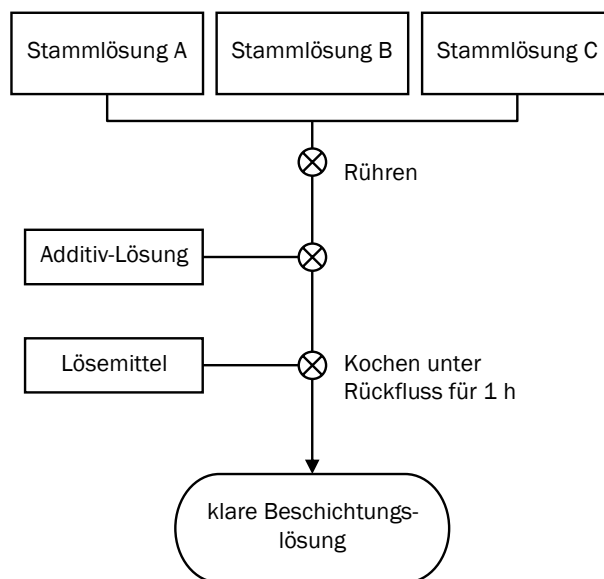


Abb. 3.3. Flussdiagramm der konventionellen Lösungssynthese.

Die eventuelle Zugabe eines Additivs erfolgte vor Verdünnen des Gemischs auf die Endkonzentration unter Rühren, wonach die so erhaltene Lösung zum Rückfluss für 1 h erhitzt wurde. Übliche Konzentrationen der so erhaltenen Beschichtungslösungen betragen 0,2 bzw. 0,4 mol/l bezüglich des Metallgehalts. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Beschichtungslösungen nach der Lösungssynthese während 24 h gerührt, bevor sie zur Beschichtung verwendet wurden.

### 3.1.3 Beschichtungsprozess

Die mittels Sol-Gel-Verfahren aufgetragenen Schichten durchlaufen nach dem Beschichtungsvorgang eine gewisse Hydrolysezeit (Kondensation) unter kontrollierten atmosphärischen Bedingungen, gefolgt von einem Trocknungsschritt (Thermolyse, Pyrolyse) bzw. Aushärtungsschritt (Sintern, Kristallisation) bei erhöhter Temperatur und einer nochmaligen Nachbehandlung in alternativer Atmosphäre.

#### 3.1.3.1 Substratreinigung

Zugeschnittene Glassubstrate aus Borosilikat- (Schott Borofloat 33, Dicke 2 mm,  $5 \times 5$  bzw.  $10 \times 10$  cm<sup>2</sup>), Kiesel- (TQS, Dicke 1 mm,  $2,5 \times 2,5$  bzw.  $5 \times 5$  cm<sup>2</sup>), und alkalifreiem Glas (Schott AF45, Dicke 1,1 mm,  $5 \times 5$  cm<sup>2</sup>) wurden zunächst mit einer Aufschlämmung von Ceroxid-Pulver (MIRAMAX) poliert und anschließend in einer Laborspülmaschine (Professional IR 6100, MIELE) einer Intensivreinigung unterzogen. Der Reinigungsvorgang umfasst das Spülen mit alkalischem Reiniger (Deconex OP200, Borer Chemie), wobei mehrmals mit deionisiertem Wasser und Mineralsäure (Deconex 26 Plus, Borer Chemie) zwischengeschpült wird. Der abschließende Spülgang mit deionisiertem Wasser erfolgt dann so lange, bis ein bestimmter Leitwert des Spülwassers unterschritten ist.

Silicium-Wafer (CrysTec Kristalltechnologie,  $\varnothing$  100 mm, 0,525 mm Dicke, P-dotiert,  $\rho > 5$  k $\Omega$ cm, einseitig poliert) wurden nach dem Zuschneiden ( $3,5 \times 3,5$  cm<sup>2</sup>) zunächst mit Aceton im Ultraschallbad vorgereinigt, für 10 Sekunden in 5% HF-Lösung eingetaucht und schließlich wieder mit Aceton gespült. Die so gereinigten Substrate wurden in einer staub- und UV-geschützten Box bis zur Verwendung aufbewahrt und eventuell unmittelbar vor der Beschichtung zur Entfernung von Staubpartikeln mit ionisierter Druckluft gereinigt.

#### 3.1.3.2 Beschichtung

Abb. 3.4 zeigt den Ablauf eines typischen Beschichtungsprozesses, ausgehend von der Beschichtungslösung bis hin zur Charakterisierung der hergestellten Schichten. Um die Volumina der während dieser Arbeit hergestellten Beschichtungslösungen so gering wie möglich halten zu können, kam für alle hergestellten Schichten die Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) zum Einsatz. So verringerte sich der Bedarf an Beschichtungslösung von ca. 25 ml im Falle der Tauchbeschichtung (Dip-Coating) je nach Substratgröße und Lösungseigenschaften auf ca. 100  $\mu$ l bis 1 ml. Darüber hinaus gewährleistete der verwendete Spin-Coater (CONVAC, Modell 1001) einen auf die jeweilige Beschichtungslösung abgestimmten programmierbaren Prozess durch die Vorgabe von Parametern wie Beschleunigung, Maximaldrehzahl, Haltezeit und Verzögerung. Typischerweise wurden die Schichten bei 1000 Umdrehungen pro Minute und einer Haltezeit von 20 Sekunden bei maximaler Drehzahl aufgebracht. Anschließend wurden die beschichteten Substrate noch ca. 30 Sekunden auf dem Chuck mit ausgeschaltetem Vakuum belassen. So konnte sich die noch lösungsmittelhaltige Schicht ausrichten und durch die Feuchtigkeit der Raumluft kondensieren.

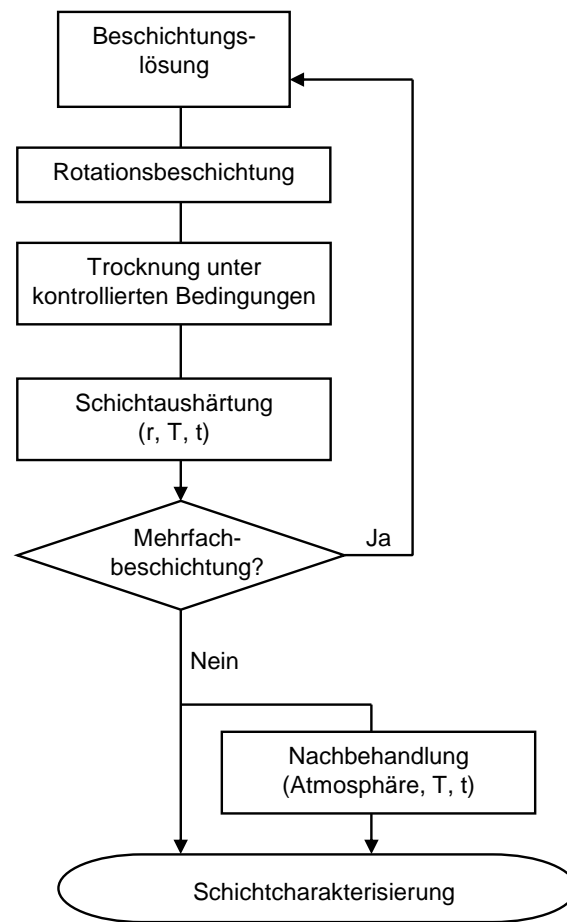


Abb. 3.4. Flussdiagramm der Schichtherstellung (r: Heizrate, T: Temperatur, t: Zeit).

### 3.1.3.3 Schichtausbildung

Die beschichteten Substrate wurden nach der Hydrolysezeit waagrecht mit der beschichteten Seite nach oben im entsprechenden Ofen platziert. Je nach Sinteratmosphäre standen unterschiedliche Öfen zur Wahl, die meisten Sinterversuche bis 600°C erfolgten jedoch an Luft in konventionellen Hochtemperaturtrockenschränken mit Umluft und programmierbarem Temperaturregler (Carbolite, LHT 6/30 und 6/60). Sind bei den Abbildungen in Kapitel 4 keine Angaben bezüglich der verwandten Ofenatmosphäre angegeben, wurden die Proben an Raumluft behandelt. Versuche unter definierter Atmosphäre, wie z.B. synthetischer Luft ( $N_2/O_2 = 80/20$ ),  $N_2$  (Reinheit 5.0), He (Reinheit 5.0) oder Formiergas<sup>5</sup> ( $N_2/H_2 = 92/8$  bzw.  $80/20$ ) bei Normaldruck bzw.  $N_2$  bei 0,1 mbar, wurden in einem horizontalen Kieselglas-Rohröfen (GERO, spezielle Anfertigung) durchgeführt. Abb. 3.5 gibt einen schematischen Überblick über die in dieser Arbeit angewandten Temperaturprogramme zur Aushärtung der abgeschiedenen Schichten.

Die verwendeten Temperaturprogramme A bis D (siehe Abb. 3.5) sind charakterisiert durch folgende Parameter:

- $T_T$ : Trocknungstemperatur (100 - 400°C)
- $T_S$ : Sintertemperatur (500 - 1100°C)
- $t_T$ : Zeit bei  $T = T_T$  (5 - 60 min)
- $t_S$ : Zeit bei  $T = T_S$  (5 min - 72 h)
- $r_T$ : Heizrate in K/min zur Trocknungstemperatur  $T_T$  (2 - 5 K/min)
- $r_S$ : Heizrate in K/min zur Sintertemperatur  $T_S$  (2 - 5 K/min)

Während im sog. Ein-Schritt-Prozess (A und B) das Verbrennen von organischen Resten und das Sintern bzw. die Kristallisation des Schichtmaterials parallel ablaufen, erfolgt dies im Zwei-Schritt-Prozess (C und D) zeitlich getrennt. Ist im weiteren Verlauf dieser Arbeit für einzelne Proben keine explizite Heizrate angegeben, so wurden diese direkt in den vorgeheizten Ofen gegeben, wodurch sich eine Heizrate von etwa 100 K/s ergibt. Diese Vorgehensweise soll durch vertikale Linien im Temperaturprogramm in Abb. 3.5 verdeutlicht werden.

---

<sup>5</sup> Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff (Gehaltsangabe: Vol%( $N_2$ )/Vol%( $H_2$ )). Formiergas wird üblicherweise als Schutzgas bei der Warmverarbeitung von Metallen eingesetzt, wie beim Löten, Schweißen (zum Wurzelschutz), Walzen, Pressen und Glühen. Der enthaltene Wasserstoff wirkt dabei reduzierend auf Metalloxide und verhindert eine Oxidation der Metalloberfläche.

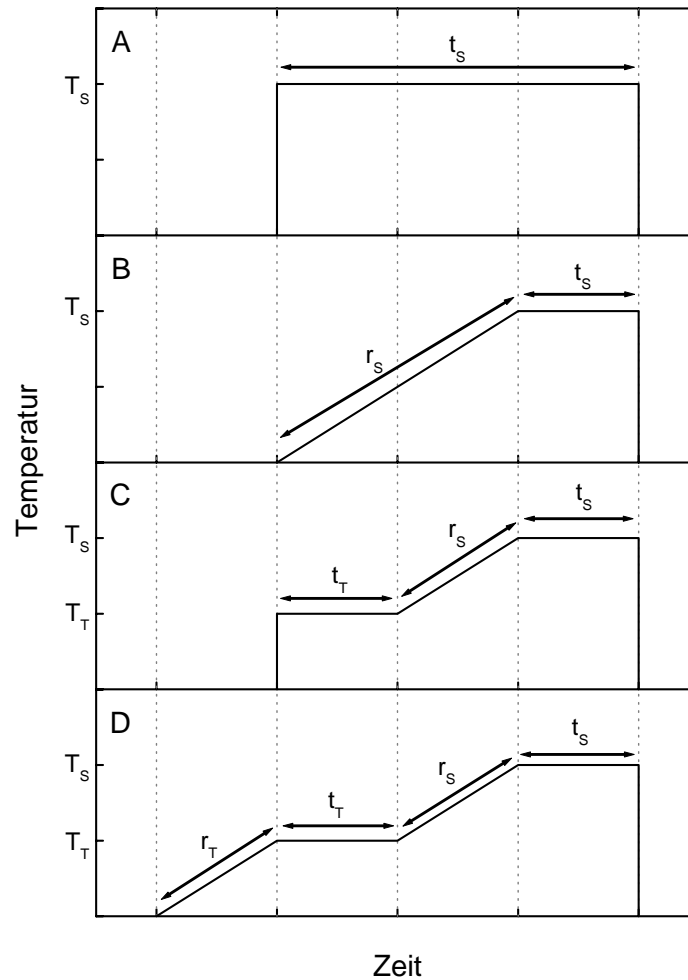


Abb. 3.5. Überblick der unterschiedlichen Temperaturprogramme. Zur Erklärung der Zeichen siehe Text.

### 3.1.3.4 Nachbehandlung

Im Anschluss an die erste Temperaturbehandlung, die zur Verdichtung und u. U. zur Kristallisation notwendig war, wurden alle Proben einer Nachbehandlung in dem oben erwähnten GERO-Ofen unterzogen. Dieses Vorgehen war vor allem bei denjenigen Schichten notwendig, die an Raumatmosphäre behandelt wurden und so keine messbare bzw. nur eine sehr geringe Leitfähigkeit besaßen.

Zu behandelnde Schichten einer Serie, die im Anschluss einer elektrischen Charakterisierung zur Verfügung stehen sollten, wurden bereits vor der Behandlung zugeschnitten ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ). Nach zweimaligem Evakuieren des Ofenraumes bis  $10^{-1} \text{ mbar}$  und Fluten mit  $\text{N}_2$  erfolgte sowohl das Aufheizen als auch das Abkühlen in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Fünf Minuten vor Erreichen der Maximaltemperatur, die sich nach dem zu behandelnden Schichtmaterial richtete (z. B. In und Sn enthaltende Schichten in Formiergas max.  $350^\circ\text{C}$ ), wurde die entsprechende Gasart nach vorherigem Evakuieren zugeführt. Die typische Flussrate des Gases während der Haltezeit bei Maximaltemperatur lag bei  $100 \text{ l/h}$ . Alle behandelten Proben einer Serie wurden vor ihrer elektrischen bzw. optischen

Charakterisierung mindestens 16 h, höchstens jedoch 40 h unter konstanten klimatischen Bedingungen gelagert und wenn möglich innerhalb eines Tages vermessen.

## 3.2 Charakterisierungsmethoden

Nachfolgend werden die unterschiedlichen Methoden der Charakterisierung sowohl der Beschichtungslösungen als auch der hergestellten Schichten näher erläutert.

### 3.2.1 Lösungscharakterisierung

#### 3.2.1.1 Viskosimetrie

Für alle hergestellten Lösungen war wichtig, dass sie über einen längeren Zeitraum ‚stabil‘ blieben, d.h. es durfte während der Durchführung einer Beschichtungsserie zu keiner erkennbaren Degradation (Trübung, Niederschlagsbildung) der Lösung kommen. Zu diesem Zweck wurden die Lösungen einerseits mit bloßem Auge kontrolliert, andererseits in regelmäßigen Abständen die Viskositäten ermittelt.

Zur Messung der Viskosität der Lösungen kam ein thermostatisiertes Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde (SCHOTT Gerätebau, AVS 410, Thermostat CT 1450) zum Einsatz. Die zu messende Lösung wurde dazu in den Vorratsbehälter der zuvor kalibrierten Kapillare (Kapillarkonstante  $K_V$ ) eingefüllt und durch die Kapillare nach oben gedrückt. Nach Entfernen des Druckes wird dann die Fallzeit  $\Delta t$  gemessen, während der sich der Meniskus der Lösung an zwei Lichtschranken vorbeibewegt. Die kinematische Viskosität  $\nu$  lässt sich dann gemäß

$$\nu = K_V \cdot \Delta t \quad (3.1)$$

berechnen. Bei allen Messungen wurde darauf geachtet, dass es der Messbereich der Kapillare erlaubte, auf die sog. *Hagenbach-Couette-Korrektionszeit* zu verzichten. Neben der kinematischen Viskosität lässt sich darüber hinaus mittels der Dichte  $\rho_d$  der Lösung nach (3.2) auch die dynamische Viskosität  $\eta$  berechnen.

$$\eta = \nu \cdot \rho_d \quad (3.2)$$

Eventuell auftretende Inhomogenitäten innerhalb der Lösung oder des umgebenden Mediums durch aufsteigende Luftblasen können die Fallzeit erheblich beeinflussen. Zur Vermeidung von großen Fehlern wurde zu diesem Zweck für jede Lösung der Mittelwert aus 10 Fallzeiten nach Verwurf von Ausreißern ermittelt und dieser für die Berechnung verwendet.



### 3.2.1.2 Gehaltsbestimmung (ICP-AES)

Um die berechneten Metallgehalte der Lösungen zu verifizieren wurden diese mittels optischer *Atomemissions-Spektrometrie* mit *induktiv gekoppeltem Plasma* als Anregungsquelle (ICP-AES, Jobin-Yvon JY24) bestimmt. Hierzu wurden max. ein Tag vor der Messung die entsprechenden Lösungen (0,05 - 0,5 mol/l) mit entionisiertem Wasser 1:1000 verdünnt und mit 5 Vol% HNO<sub>3</sub> (65%) angesäuert. Eine Vergleichslösung mit gleichem Säuregehalt, jedoch ohne Zugabe der Beschichtungslösung diente zur Bestimmung des Blindwertes sowohl des eingesetzten Wassers als auch der Säure.

Der Metallgehalt der Lösungen ließ sich nach Kalibrierung des Spektrometers mit Hilfe von Einzelement-Standardlösungen mit einer Genauigkeit von < 5 Gew.% bestimmen, welche im Wesentlichen von der aufwändigen nasschemischen Probenvorbereitung reduziert wird.

### 3.2.1.3 Thermogravimetrie (TG-DTA)

Die Differenzthermoanalyse (DTA) in Kombination mit Thermogravimetrie (TG) gibt Aufschluss über das thermische Verhalten von Lösungen und Feststoffen. Neben chemischen Reaktionen, Phasenübergängen und Phasenumwandlungen ist durch die Registrierung der Massenänderung auch eine Aussage über die umgesetzten Spezies möglich.

Simultane Thermoanalysen ausgewählter Beschichtungslösungen gaben einen Einblick in Trocknungs- und Zersetzungsvorgänge sowie Festkörperreaktionen. Zu diesem Zweck standen zwei Apparaturen zur Auswahl, die jeweils die Kombination von Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) boten. Um einen Überblick über die gravimetrischen Eigenschaften einer Lösung zu erhalten wurde mit einer TG-DTA Apparatur von SEIKO (Seiko Instruments, SSC/5200) gemessen, während für ausführlichere Messungen ein TG-DTA Gerät von Netzsch (STA 449 C Jupiter) zur Verfügung stand, welches zudem sowohl über eine MS- (IPI, QMS 403 Aëolos), als auch FTIR-Kopplung (Bruker, TENSOR) verfügte.

Um den Einfluss des Lösungsmittels während der Messung zu minimieren, wurden die zu messenden Lösungen (1 ml) vorher entweder bei Raumtemperatur oder bei 40°C an Luft für 24 h getrocknet. Die resultierenden Gele bzw. Pulver wurden anschließend homogenisiert und davon je nach Apparatur 10 bzw. 20 - 30 mg in spezielle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel nach Aufnahme einer Korrekturmessung mit leerem Tiegel eingewogen. Die verwendeten Temperaturprogramme umfassten zum einen ein Aufheizen mit konstanter Heizrate (10 K/min) bis zu einer Maximaltemperatur von 700 - 1000°C, zum anderen einen dem Beschichtungsprozess nachempfundenen Verlauf, bei dem auch zunächst mit konstanter Rate (5 K/min) geheizt, nach Erreichen der Maximaltemperatur (550 - 600°C) diese jedoch für eine bestimmte Zeit (1 - 6 h) gehalten wurde. Dabei war darauf zu achten, dass sowohl Korrektur-, als auch Probenmessung unter gleichen Bedingungen abliefen. Die Messungen erfolgten sowohl unter synthetischer Luft (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 80/20), als auch unter Stickstoff-Atmosphäre mit einem Fluss von 40 ml/min. Die aufgezeichneten Kurven wurden einer Temperaturlinearisierung unterzogen.

Die mittels FTIR aufgezeichneten Gasspektren wurden zur Identifizierung mit Referenzspektren [568] verglichen, wodurch eine eindeutige Zuordnung zumindest von CO<sub>2</sub>

und H<sub>2</sub>O erfolgen konnte (s. Abb. 3.6). Die Registrierung des Gram-Schmidt-Graphen erlaubte, eine schnelle Aussage über die Entwicklung von IR-aktiven Gasbestandteilen zu treffen, diente im übrigen jedoch lediglich zur Klärung qualitativer Zusammenhänge während der Zersetzungsreaktionen [569].

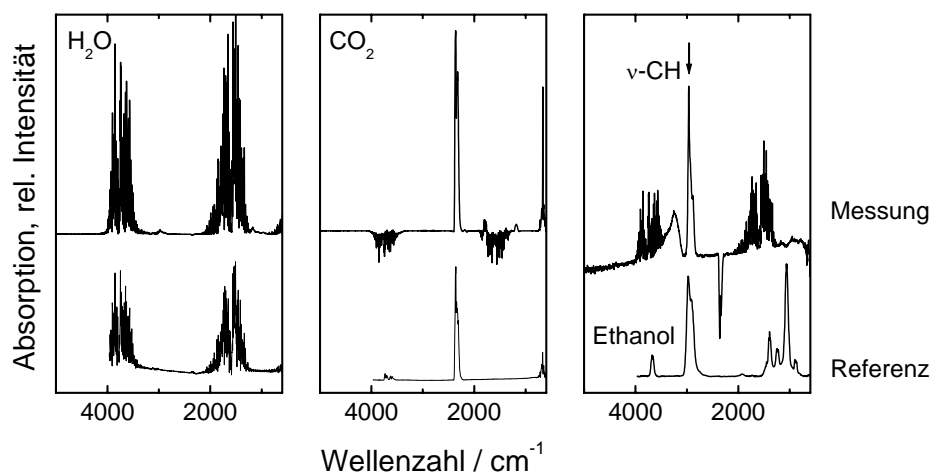


Abb. 3.6. Gas-IR-Spektren von TG-DTA Reaktionsgasen im Vergleich mit NIST Referenzspektren [568].

## 3.2.2 Schichtmorphologie und -zusammensetzung

### 3.2.2.1 Schichtdicke

Neben strukturellen und elektrischen Charakteristika zählt die Schichtdicke zu den wichtigsten Parametern dünner Schichten, da diese sowohl in Berechnungen eingeht, als auch viele Parameter (Kristallitgröße, Transparenz, elektrische Leitfähigkeit, ...) direkt beeinflusst.

Die Standardmethode zur Messung von Schichtdicken im Rahmen der Arbeit war die *Profilometrie*. Anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (Kap. 3.2.2.4) und Röntgenreflektometrie (Kap. 3.2.2.5) konnten die so erhaltenen Werte zusätzlich abgesichert werden. Zur Messung von Schichtdicken mittels der Profilometrie wurde die ausgeheizte Schicht zunächst mit einem Verstärkungsring beklebt und diese anschließend im Inneren des Ringes mit Zinkpulver und konzentrierter Salzsäure (37%) weggeätzt. Die so entstandene Stufe von Substrat zu Schicht konnte dann mit Hilfe eines *Nadel-Profilometers* (Tencor, P-10 Surface Profiler) mit einer vertikalen Auflösung von 0,1 nm abgetastet werden (*Tastschnittverfahren*). Die zu messende Probe wird hierzu unter einer vertikal auslenkbaren, lateral jedoch feststehenden Nadel bewegt. Die geometrische Beschaffenheit der Probe ist dann proportional zur vertikalen Auslenkung der Nadel. Um ein Zerkratzen der Schicht zu vermeiden war es möglich, die Auflagekraft der Spitze einzustellen, welche der Scangeschwindigkeit angepasst sein sollte. Alle Messungen wurden daher mit möglichst geringer Kraft (5 mg) und einer Scangeschwindigkeit von 0,05 mm/s durchgeführt. Die verwendete Nadel hatte einen Radius von 2  $\mu\text{m}$  (Schaft-Winkel 60°). Durch die Messung der

Rauigkeit mittels des Profilometers konnte aufgrund der begrenzten lateralen Auflösung von  $0,01\ \mu\text{m}$  kombiniert mit dem relativ großen Radius der Nadel lediglich die Größenordnung der Oberflächenstruktur einer Schicht abgeschätzt werden. Genauere Rauigkeitsmessungen erfolgten mit Hilfe der Atomkraftmikroskopie (s. nächstes Kapitel).

Die drei wichtigsten, im Rahmen der Arbeit ermittelten Parameter eines untersuchten Oberflächenprofils sind nach DIN ISO 4287 der *Mittenrauwert*  $R_a$ , der *quadratische Mittenrauwert* (rms)  $R_q$  und die *maximale Rautiefe*  $R_t$ . Während die ersten beiden Kenngrößen gemittelte Werte über die Messlänge darstellen, handelt es sich bei dem Wert von  $R_t$  um eine absolute Größe, d. h. die vertikale Distanz zwischen Minimum und Maximum des gemessenen Profils. Zur besseren Beurteilung der Qualität einer Oberfläche sollten daher stets mehrere Kenngrößen angegeben werden.

### 3.2.2.2 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die *Atomkraftmikroskopie* (*atomic force microscopy*, AFM) erlaubt das Abtasten einer Oberfläche von elektrisch leitenden, halbleitenden und isolierenden Proben. Bei dem Verfahren tastet eine Messspitze die Probenoberfläche in einem extrem geringen Abstand, dem *Nahfeldbereich*, ab (üblicherweise wenige nm bis  $\text{\AA}$ ), wobei sich die Spitze auf einem federnden Hebelarm (*cantilever*) befindet und aufgrund zwischenatomarer Wechselwirkung mit der Probenoberfläche vertikale Auslenkungen erfährt. Das Abtasten in x- und y-Richtung erfolgt wahlweise in einem Kontakt-, intermittierenden Kontakt- (*tapping*) oder Nichtkontakt-Modus, wobei die Erfassung der Auslenkung der Messspitze wiederum durch unterschiedliche Verfahren erfolgen kann (z. B. mittels Laser, kapazitiv oder piezoelektrisch). Wirken im Kontaktmodus vorwiegend repulsive Kräfte zwischen Probenoberfläche und Messspitze, sind es im Nichtkontakt-Modus attraktive Wechselwirkungen, die vor allem die Schwingungsfrequenz der in diesem Modus oszillierenden Spitze beeinflussen.

Aufgrund der endlichen Kontaktfläche zwischen Messspitze und Probenoberfläche im Kontaktmodus ist mit letzterem Verfahren in der Regel eine höhere laterale Auflösung möglich. Die oftmals unter Atmosphärenbedingungen gemessenen Proben zeigen jedoch häufig durch Adsorbatschichten verschmutzte Oberflächen, wodurch die theoretisch höhere Ortsauflösung des Nichtkontakt-Modus stark eingeschränkt und dann der Kontaktmodus zu bevorzugen ist. Im Vergleich zur Profilometrie kann mit Hilfe der Atomkraftmikroskopie üblicherweise eine 100-fach höhere laterale bzw. 10-fach höhere vertikale Auflösung erreicht werden, geeignete experimentelle Aufbauten erlauben gar ein Abtasten in atomarer Auflösung.

AFM-Messungen (Topomatrix Explorer TMX2000) erfolgten an ausgewählten Proben je nach Morphologie über eine Fläche von  $500 \times 500\ \text{nm}^2$  bzw.  $3 \times 3$  bis  $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$  im Kontaktmodus. Bei den Messungen kam eine Spitze bestehend aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zum Einsatz (ultra sharp cantilever ND-MDT). Die wichtigsten Kenngrößen, die aus AFM-Messungen gewonnen werden konnten, beziehen sich auf die Morphologien der untersuchten Oberflächen. So erfolgte neben der Beurteilung der allgemeinen Homogenität und der Ermittlung der Größe von oberflächennahen Strukturen vor allem die Bestimmung des Mittenrauwerts der Probe.

### 3.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Im Rahmen dieser Arbeit diente neben der Atomkraftmikroskopie auch die *Rasterelektronenmikroskopie* (REM) zur Abbildung von Oberflächenstrukturen der abgeschiedenen Schichten.

Um eine Elektronenmikroskopabbildung zu erhalten, wird die Oberfläche eines Festkörpers von einem fokussierten Elektronenstrahl in Form eines Rasters abgetastet. In der Glühkathode wird ein Elektronenstrahl erzeugt, auf Energien bis zu 50 keV beschleunigt und mittels elektrischer und magnetischer Felder auf die Probe fokussiert. Dort werden die Elektronen zum einen reflektiert (Rückstreuелеktronen), zum anderen können sie in die obersten Schichten der Probe eindringen und dort Elektronen ausschlagen (Sekundärelektronen). Vor allem diese Sekundärelektronen werden anschließend im Sekundärelektronenvervielfacher detektiert und zur Bilderzeugung genutzt. Unterschiedliche Kontraste in REM-Abbildungen geben dabei zum einen Auskunft über die tatsächliche Topographie der Probe, zum anderen beinhalten sie Informationen über das Material der Oberfläche. Darüber hinaus können die durch Röntgenemission emittierten Röntgenstrahlen des Probenvolumens mittels eines *energiedispersiven Röntgendetektors* registriert und zur elementspezifischen Analyse herangezogen werden (EDX). Um elektrostatische Aufladungen der Proben und damit Abbildungsartefakte zu vermeiden, wurden alle Proben vor der Analyse (JEOL JSM-6400 F) mit einer Goldschicht bedampft (JEOL JFC-1300).

### 3.2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Während bei der Rasterelektronenmikroskopie ein Elektronenstrahl die Oberfläche einer Probe abtastet, wird in der *Transmissionselektronenmikroskopie* (TEM) das zu untersuchende Objekt durchstrahlt.

Das Prinzip der Erzeugung des Elektronenstrahls ist ähnlich dem der Rasterelektronenmikroskopie, die Abbildung der Probe erfolgt jedoch nach Durchstrahlen des Objektes. Die maximal zu durchstrahlende Probendicke ist abhängig von der Ordnungszahl der Elemente, aus denen die Probe besteht, der Höhe der Beschleunigungsspannung und der gewünschten Auflösung und beträgt in der Regel einige 10 bis 1000 nm, so dass meist eine aufwändige Probenpräparation im Vorfeld der Messung notwendig ist.

Durch das Passieren des Probenvolumens verlieren die Elektronen aufgrund inelastischer Streuprozesse kinetische Energie. Mittels nachgeschalteten Blenden ist es möglich, nur ungestreute Elektronen zur Abbildung zu nutzen, wobei Atome höherer Ordnungszahl und dickere Probenbereiche stärker streuen. Der so entstehende Kontrast wird als *Massendickenkontrast* bezeichnet. Erfolgt die Kontrastgebung aufgrund von elastischen Streuprozessen an periodischen, d. h. kristallinen Strukturen, durch eine lokale Variation der Erfüllung der Bragg-Bedingung, handelt es sich um den *Beugungskontrast*. Liegen niedrig indizierte Kristallflächen parallel zur Abbildungsachse, sind Abbildungen mit einer Auflösung von Gitternetzebenen möglich. Darüber hinaus liefern Interferenzerscheinungen zwischen ungebeugten und gebeugten Elektronenstrahlen den *Phasenkontrast*.

Zur Probenpräparation wurden zwei gleichartig beschichtete Substrate mittels Epoxidkleber mit der Schichtseite aufeinander geklebt (*Sandwich-Präparat*) und anschließend mit einem Ultraschallhohlbohrer ein quaderförmiges Stück quer zur Schicht herausgetrennt.

Durch wiederholtes Bohren längs zur Klebefläche und Verstärkung mit einer Metallhülse konnte das zweite Bohrstück dann in Scheiben geschnitten werden. Nach mechanischem Schleifen (*Dimpeln*) bis auf eine Dicke von ca. 80  $\mu\text{m}$  in der Mitte der Scheiben (Klebestelle) wurde die Probe dann mittels einer Ionenmühle (BAL-TEC RES 010) unter Rotation und einem Winkel von  $5^\circ$  bis zum Erscheinen eines Lochs geätzt. Das Probenmaterial um das so entstandene Loch weist nun Randbereiche auf, die zur Transmission von Elektronen ausreichend dünn sind (einige 10 nm). Vor dem Einbau in das Mikroskop (Philips CM 200 FEG) wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft (Balzers Kleinbedampfungsanlage Mikro BA 3).

### 3.2.2.5 Röntgenbeugung (XRD)

Als eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden der hergestellten Schichten stellte sich die *Röntgenbeugung* (*X-ray diffraction*, XRD) heraus. Neben der Identifikation vorhandener kristalliner Phasen dienen die Beugungsspektren außerdem zur Ermittlung von Kristallitgrößen und Volumenanteilen bestimmter Phasen.

Generell zeigt Röntgenstrahlung eine hohe Eindringtiefe in Materie. Da die Dicken der hergestellten Schichten im Bereich von 15 bis 400 nm lagen, musste sichergestellt sein, dass die Intensität der durch das Schichtmaterial gebeugten Röntgenstrahlung im Vergleich zu dem Substratuntergrund zumindest für qualitative Analysen ausreichend war. So konnte mittels der Methode des streifenden Einfalls (*grazing incidence diffraction*, GID) die Oberflächensensitivität im Vergleich zur herkömmlichen  $\theta/2\theta$ -Geometrie nach Bragg-Brentano durch Verlängerung der Weglänge der Röntgenstrahlen durch die zu messende Dünnschicht um ein Vielfaches erhöht werden.

Abb. 3.7 zeigt einen Vergleich der resultierenden Beugungsspektren für eine  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schicht mit einer Dicke von 90 nm auf Borosilikatglas, gemessen in herkömmlicher  $\theta/2\theta$ -Geometrie und unter streifendem Einfall ( $\theta = 0,5^\circ$ ). Auffallend ist das deutliche Hervortreten der Reflexe des Schichtmaterials im Falle der GID-Messung. Dabei kam es bei Vergleich der beiden Messanordnungen weder zu einer Verschiebung der Reflexlagen noch zu einer Änderung der Halbwertsbreiten der Reflexe.

So erfolgten alle Messungen an Schichten (Siemens, Röntgendiffraktometer D 500) unter einem konstanten Einfallswinkel von  $\theta = 0,5^\circ$  (bestrahlte Fläche  $\sim 5 \times 30 \text{ mm}^2$ ) über einen  $2\theta$ -Bereich von  $10^\circ$  bis  $70^\circ$  bzw.  $90^\circ$ . Als Detektor der Röntgenstrahlung ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0,1541874 \text{ nm}$ ) diente ein Szintillationszähler mit Sollerblende.

Bei Messungen von Schichten auf Glas macht sich im Bereich von  $2\theta = 17\text{-}25^\circ$  die amorphe Struktur des Glassubstrates durch einen breiten Peak bemerkbar, zusätzlich zeigt sich, bedingt durch den Messaufbau, eine Untergrundstreuung mit exponentiellem Abfall. Diese beiden Untergrundkomponenten wurden für bestimmte quantitative Analysen durch die Subtraktion eines Untergrundfits (Philips X'Pert Highscore, Version 1.0b) und darüber hinaus in allen folgenden Abbildungen, die zur Veranschaulichung dienen, zum Zwecke der Übersichtlichkeit herausgerechnet. Sonstige Auswertungen der Spektren (Scherrer, s.u.) erfolgten jedoch stets an Originalmessdaten. Einen Überblick über die einzelnen Komponenten eines Röntgendiffraktogramms einer Schicht auf einem Glassubstrat gibt Abb. 3.8 (s. Bildunterschrift).

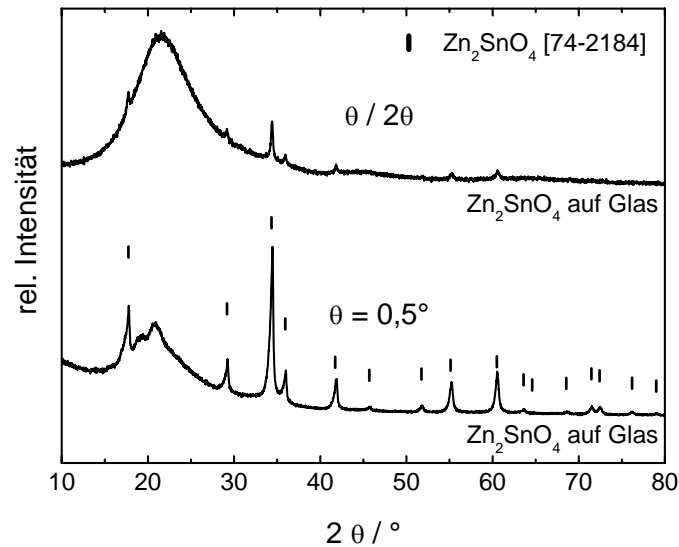


Abb. 3.7. Vergleich von Röntgenspektren einer 90 nm dicken  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schicht auf Borosilikatglas, gemessen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie (oben) und unter streifendem Einfall von  $\theta = 0,5^\circ$  (unten).

Schichtmaterial, für das in Röntgendiffraktogrammen keine eindeutigen Reflexe, sondern lediglich eine breite Schulter aufgrund fehlender Fernordnung zu identifizieren waren, wird in dieser Arbeit als *röntgenamorph* bezeichnet. Da in realen Proben nie eine völlig amorphe, d. h. ungeordnete Struktur vorliegen kann [570] und die Methode der Röntgenbeugung mit Cu-Strahlung zudem eine Mindestgröße der zu identifizierenden beugenden Domänen voraussetzt, ist davon auszugehen, dass in den hier als röntgenamorph klassifizierten Schichten durchaus nanokristalline Bereiche einer gewissen Nahordnung vorzufinden sind. Diese konnten jedoch auch mittels TEM nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Nach der Aufnahme des Beugungsspektrums konnten im Falle von kristallinen Anteilen die beobachteten Reflexlagen mit Hilfe der in der ICDD PDF2-Datenbank enthaltenen Karten verglichen werden. Bei Übereinstimmung der Reflexlagen wurde davon ausgegangen, dass es sich um die Verbindung handelt, die in der ICDD registriert ist. So konnten bei Kenntnis der Struktur die Reflexe indiziert und einzelnen Kristallrichtungen zugeordnet werden. Waren in den Röntgenbeugungsspektren nur Reflexe einer Phase zu sehen, wurde eine Phasenreinheit des Schichtmaterials nach Maßstäben der XRD-Methode angenommen.

Zur Bestimmung der Kristallitgröße und des Volumenanteils bestimmter Phasen war es mit Hilfe der Philips-Software zudem möglich, die Reflexe mittels einer *Pseudo-Voigt-Funktion* anzufitten, wodurch sich Parameter wie die *Halbwertsbreite* (*full width at half maximum*, FWHM) und die *integrierte Intensität* (*integrated intensity*) der Reflexe bestimmen ließen.

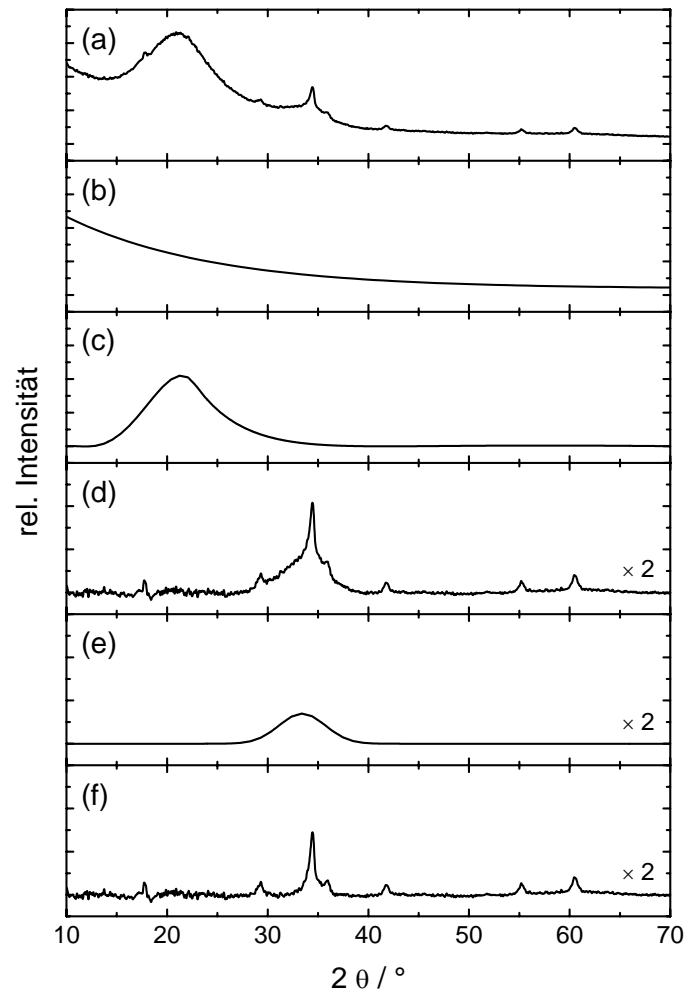


Abb. 3.8. Einzelkomponenten eines gemessenen Röntgendiffraktogramms einer  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schicht auf Borosilikatglas (Schichtdicke 70 nm). (a) Originalmessung, (b) apparative Untergrundstreuung, (c) diffuse Streuung durch das Glassubstrat, (d) Resultierendes Spektrum des Schichtmaterials nach Untergrundsubtraktion, (e) Gauß-Kurve zur Anpassung des amorphen Schichtanteils, (f) Bragg-Anteile des kristallinen Schichtmaterials.

Die Ermittlung des Volumenanteils  $\varphi(t)$  einer Phase erfolgte gemäß Gl. (3.3) aus dem Verhältnis zwischen der integrierten Intensität  $A_t$  der zugehörigen Bragg-Reflexe zum Zeitpunkt  $t$  der Temperaturbehandlung und der integrierten Intensität  $A_c$  der gleichen Reflexe der vollständig kristallisierten Probe unter der Annahme, dass die relative Fläche aller Reflexe einer Phase unter der Voraussetzung einer statistischen Orientierung der Kristallite im Probenmaterial proportional zu dem Volumenanteil der entsprechenden Phase in der Probe ist [571].

$$\varphi(t) = \frac{A_t}{A_c} \quad (3.3)$$

Nach Scherrer [572] lässt sich aus der Halbwertsbreite  $\beta$  die mittlere Kristallitgröße  $G$  nach

$$G = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.4)$$

berechnen, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und  $K$  die Scherrer-Konstante bezeichnet, welche für sphärische Kristallite  $\sim 0,9$  beträgt. Neben der Kristallitgröße haben jedoch auch Gitterstörungen (Defekte, Spannung), sowie spektrale und apparative Gegebenheiten Einfluss auf die Linienverbreiterung [573]. Somit kann mit Hilfe der Scherrer-Formel eigentlich nur eine Kohärenzlänge, genauer gesagt der Querschnitt von diskreten kristallinen Domänen abgeschätzt werden. Im Laufe der Arbeit zeigte sich jedoch, dass die Bestimmung der Kristallitgröße nach Gl. (3.4) gut mit Ergebnissen anderer Methoden übereinstimmte (v. a. TEM, s. Kap. 3.2.2.4). Um die beiden zuletzt genannten Fehlerquellen zu minimieren, wurde zunächst nach Scherrer mittels eines  $\text{LaB}_6$ -Standards (NIST SRM660) die apparative Linienverbreiterung  $\beta_{std}$  bestimmt, um dann gemäß

$$\beta = \beta_{exp} - \beta_{std} \quad (3.5)$$

die korrigierte Linienverbreiterung  $\beta$  bestimmen zu können. Die Bestimmung der mittleren Kristallitgrößen einer Phase erfolgte stets anhand der Halbwertsbreite des nach der ICDD PDF2-Datenbank intensivsten Reflexes der entsprechenden Phase ( $\text{ZnO}$ : #36-1451 (101),  $\text{SnO}_2$ : #41-1445 (110),  $\text{In}_2\text{O}_3$ : #76-0152 (222),  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ : #74-2184 (311),  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ : #20-1439 (107),  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ : #20-1440 (101),  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ : #86-0415 (311),  $\text{GaSbO}_4$ : #48-0386 (110)).

### 3.2.2.6 Röntgenreflektometrie (XRR)

Die *Röntgenreflektometrie* (*X-ray reflectometry*, XRR) ist eine Methode zur zerstörungsfreien Charakterisierung von Oberflächen, vorzugsweise Schichten auf einem Substrat. Ein Röntgenstrahl trifft dabei unter kleinem Winkel (streifender Einfall,  $\theta = 0 - 2^\circ$ ) auf die Probenoberfläche und wird reflektiert. Eine winkelabhängige Detektion der reflektierten Strahlung erlaubt Aussagen über morphologische Eigenschaften des durchstrahlten Probenbereichs [574].

Grundlage der Untersuchungsmethode ist die Reflexion von Röntgenstrahlung an Grenzflächen von Materialien unterschiedlicher Elektronendichte. Diese entspricht dem Brechungsindex in der klassischen Optik, welcher für Röntgenstrahlung geringfügig kleiner als eins ist. Einen Überblick über den Informationsgehalt einer XRR-Messung gibt Abb. 3.9. Nach dem *Snelliusschen Brechungsgesetz* herrscht im Bereich sehr flacher Einfallswinkel bezogen auf die Probenoberfläche bis zum sogenannten *kritischen Winkel* bzw. *Glanzwinkel*  $\theta_G$  ( $\theta \leq \theta_G \approx 0,5^\circ$ ) Totalreflexion. Der in das Material eindringende Röntgenstrahl wird mit zunehmender Eindringtiefe exponentiell geschwächt, die Absorption führt zu einem ‚Abrunden‘ der Totalreflexionskante. Aufgrund der geringen Eindringtiefe (einige wenige nm) besitzt die bei diesen Winkeln detektierte Röntgenstrahlung hauptsächlich Informationen oberflächennaher Bereiche, für die bei Kenntnis des Glanzwinkels  $\theta_G$  die Dichte  $\rho$  bestimmt werden kann.

Für größere Winkel kann das Verhalten der reflektierten Strahlung anhand der *Fresnelschen Gleichungen* beschrieben werden, wobei die detektierte Strahlung zunehmend Informationen aus tiefer liegenden Probenbereichen beinhaltet. Nach Überwindung der



Totalreflexion werden bei Vorliegen von Mehrschichtsystemen bestehend aus zumindest zwei Schichten Interferenzerscheinungen registriert, welche aus Überlagerungen von an den Grenzflächen zweier Schichten mit unterschiedlicher Elektronendichte reflektierten Wellen resultieren. Durch die Simulation der gemessenen Kurven mittels einer Analyse-Software können so anhand der Periode, der Amplitude und dem Abklingen dieser sogenannten *Kiessig-Oszillationen* Informationen über Dicke, Dichte und Rauigkeit der einzelnen Teilschichten gewonnen werden. Eine raue Oberfläche führt aufgrund diffuser Reflexionsvorgänge beispielsweise insgesamt zu einer Abschwächung der reflektierten Strahlung [519]. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist dabei vor allem zu beachten, dass Material gleicher chemischer Zusammensetzung, jedoch unterschiedlicher Dichte als getrennte Schichten simuliert werden muss.

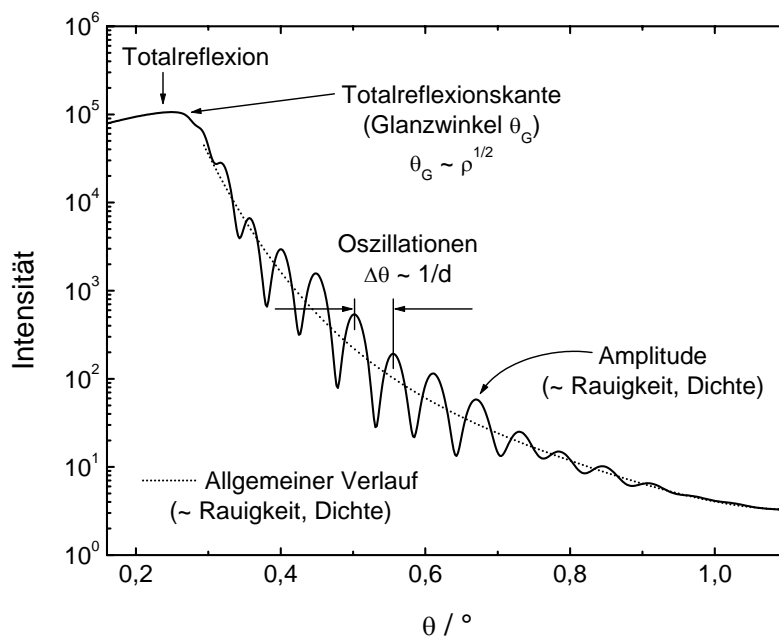


Abb. 3.9. Informationsgehalt einer XRR-Messung, Erläuterungen s. Text (Simulation einer 70 nm dicken  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Einfachschicht auf Borosilikatglas).

Die Messungen erfolgten an einem Diffraktometer ohne Reflektometrie-Zusatz (PANanalytical X'Pert MRD) mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,1541874$  nm) und einem Graphit-Monochromator im Bereich  $0^\circ \leq \theta \leq 3^\circ$ . Je nach Qualität der Probe lassen sich mit dieser Methode Schichten ab einer Schichtdicke von 5 - 10 nm mit einem Fehler von 0,1% detektieren, wobei im Falle von Mehrschichtsystemen mit Fehlern im einstelligen Prozentbereich gerechnet werden muss. Die ermittelte Rauigkeit der Einzelschichten spiegelt den quadratischen Mittenrauwert  $R_q$  wider, welcher jedoch i. d. R. mit einem Fehler im Prozentbereich behaftet ist.

### 3.2.2.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Als oberflächensensitive Analysenmethode gibt die durch *Röntgenstrahlung induzierte Photoelektronenspektroskopie* (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) Aufschluss über oberflächennahe Bereiche eines Festkörpers und der daran adsorbierten Stoffe. Die Energieanalyse der durch die Röntgenstrahlung emittierten Photoelektronen liefert Spektren, in denen die für bestimmte Elemente charakteristischen Banden beobachtet werden können. Die Analyse selbst ist zerstörungsfrei, jedoch kann zusätzlich zur eigentlichen XPS-Messung ein Materialabtrag der Probenoberfläche durch das Beschießen mit Ionen erfolgen, um zum einen oben erwähnte Adsorbate zu entfernen, zum anderen ein Tiefenprofil der Probe zu erstellen.

Das im Rahmen der Arbeit verwandte Gerät (Surface Science, M-Probe) wies eine instrumentelle Auflösung von 0,8 eV auf und ermöglichte die Messung der Probenoberfläche mit einer Ortsauflösung von  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ , als Anregungsquelle diente  $\text{AlK}_{\alpha}$ -Strahlung (1486,6 eV). Die Überprüfung der vertikalen Homogenität des Schichtmaterials erfolgte mit Hilfe tiefenabhängiger Messungen, wobei der Materialabtrag durch Argonsputtern realisiert wurde.

## 3.2.3 Elektrische Eigenschaften

### 3.2.3.1 Van-der-Pauw / Hall-Effekt

Die Ermittlung elektrischer Parameter der hergestellten Schichten wie des spezifischen Widerstands, der Ladungsträgermobilität und -konzentration erfolgte mittels der *Vier-Punkt-Methode* in *Van-der-Pauw* Geometrie [575] unter Zuhilfenahme eines Elektromagneten. Die Van-der-Pauw Methode zur Bestimmung des spezifischen Widerstands dünner Schichten ist eine vor allem in der Halbleiterindustrie häufig angewandte Methode, um zuverlässig und mit hoher Genauigkeit elektrische Kenngrößen zu bestimmen [576].

Grundlage der Methode bildet die Erkenntnis von *van-der-Pauw*, dass bei entsprechender Kontaktierung einer beliebig, vorzugsweise quadratisch geformten Probe gemäß Abb. 3.10 die beiden elektrischen Widerstände  $R_A$  und  $R_B$  nach Gl. (3.6) mit dem spezifischen Widerstand  $\rho$  der Schicht verknüpft sind.

$$\exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_A\right) + \exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_B\right) = 1 \quad (3.6)$$

Diese sogenannte Van-der-Pauw Gleichung kann bei Kenntnis der Schichtdicke  $d$  numerisch nach dem spezifischen Widerstand aufgelöst werden. Die messtechnische Ermittlung der beiden charakteristischen Widerstände  $R_A$  und  $R_B$  gehen aus Abb. 3.10 hervor.

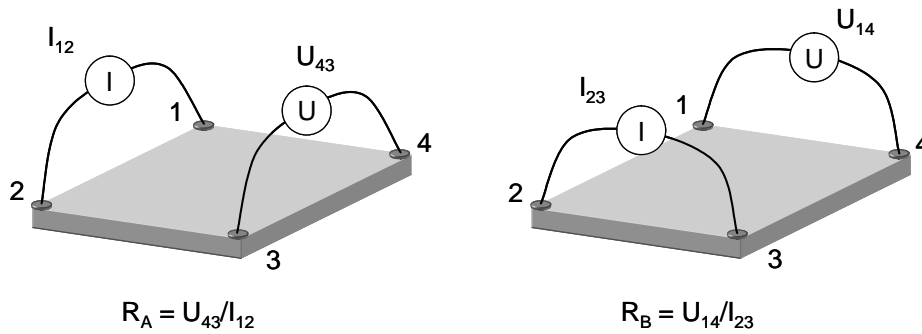


Abb. 3.10. Schematische Darstellung der Messanordnung nach van-der-Pauw zur Ermittlung des spezifischen Widerstands dünner Schichten (Erläuterungen s. Text).

Voraussetzung für eine erfolgreiche Bestimmung des spez. Widerstands von dünnen Schichten ist neben der Kenntnis der Schichtdicke eine hohe Schichtdickenhomogenität der zu vermessenden Probenfläche, außerdem sollte diese von jeglicher Art Defekten wie Löchern oder isolierenden Bereichen frei sein. Um eine möglichst hohe Homogenität der im Rahmen der Arbeit zu vermessenden Proben zu gewährleisten, wurden Stücke von  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  aus der Mitte der beschichteten Substrate mit einem Mindestabstand von 1,5 cm vom Rand herausgeschnitten. Die jeweils benachbarte Schichtfläche diente der Schichtdickenbestimmung mittels Profilometrie (s. Kap. 3.2.2.1). Die elektrische Kontaktierung der Probe erfolgte mittels Kupferdrähten, welche mit Hilfe eines Zweikomponenten-Silberleitklebers (Panacol-Elosol Elecolit 325 a / b) an den vier Ecken der Probe angebracht und anschließend gehärtet wurden ( $120^\circ\text{C}$ , 15 min). Im Rahmen des Van-der-Pauw Formalismus ist zu beachten, dass die elektrischen Kontakte an den Ecken der Probe angebracht sind, also bis an den Rand reichen und darüber hinaus möglichst klein sein sollten. Anhand eines im Vorfeld der Messung durchgeführten Tests konnte ein Ohmscher Kontakt der aufgetragenen Klebpunkte bestätigt werden.

Zur Ermittlung der Ladungsträgermobilität und -konzentration kann die Van-der-Pauw Methode leicht mit einer *Hall-Effekt* Messung kombiniert werden. Dieser galvanomagnetische Effekt bewirkt eine Ablenkung von bewegten Ladungsträgern innerhalb eines Leiters der Dicke  $d$ , der sich in einem Magnetfeld befindet [577]. Verläuft das Magnetfeld normal zur Bewegungsrichtung der Ladungsträger, erfahren diese aufgrund der wirkenden Lorentz-Kraft eine zu den Magnetfeldlinien und ihrer Bewegungsrichtung senkrechte Ablenkung (s. Abb. 3.11). Die so entstehende *Hall-Spannung*  $U_H$  ist gemäß Gl. (3.7) über die *Hall-Konstante*  $R_H$  mit der magnetischen Induktion  $B$  und dem Strom  $I$  verknüpft.

$$|U_H| = R_H \frac{B \cdot I}{d} \quad (3.7)$$

Nach Messung von  $U_H$  und der Ermittlung der Konstanten  $R_H$  können bei Kenntnis des zuvor aus Van-der-Pauw Messungen ermittelten spezifischen Widerstands anhand der Gl. (3.8) und (3.9) die Ladungsträgermobilität  $\mu$  und -konzentration  $N$  berechnet werden. Das Vorzeichen der Hall-Konstanten gibt zusätzlich Auskunft über den dominierenden Ladungsträgertyp (negativ: n-Leitung, positiv: p-Leitung).

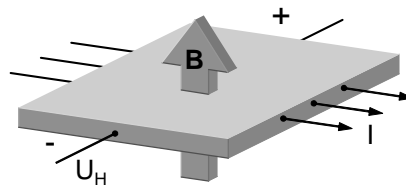


Abb. 3.11. Auswirkungen des Hall-Effekts auf einen stromdurchflossenen Leiter.

$$R_H = -\frac{1}{N \cdot e} \quad (3.8)$$

$$\mu = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (3.9)$$

Die Messanordnung ändert sich im Vergleich zur einfachen Van-der-Pauw Geometrie dergestalt, dass nun Strom- und Spannungskontakt diagonal gegenüberliegend angeordnet sind, wobei der Hall-Koeffizient aus nur einer Messung bestimmt werden kann (s. Abb. 3.12). Zur Erhöhung der Messgenauigkeit erfolgt jedoch zusätzlich ein softwaregesteuerter Ortswechsel von Strom- und Spannungskontakten sowie die Umkehr des Magnetfeldes. Die zur Verfügung stehende Apparatur (MMR Technologies) war mit einem Elektromagneten (1,3 T) ausgestattet, Messungen erfolgten stets bei einer Feldstärke von 1 T bei 300 K.

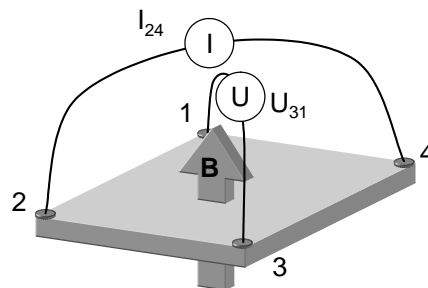


Abb. 3.12. Schematische Darstellung einer Hall-Effekt Messung in van-der-Pauw Geometrie.

### 3.2.3.2 Kelvin-Methode

Die Messung der Austrittsarbeit einer Oberfläche kann einerseits durch Absolut-, andererseits durch Relativmessungen erfolgen. Zu Absolutmessungen sind Methoden wie thermische, Photo- und Feldemission zu zählen, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Die am weitesten verbreitete Relativmessung ist die *Kelvinmethode*, welche auch im Rahmen der Arbeit zur Anwendung kam (KP Technologies [578]).

Die Kelvinmethode basiert auf dem Prinzip des *Kelvin-Oszillators* [579]. Die Basis bildet eine parallel zur Probenoberfläche kreisförmige Messspitze (*Kelvin-Sonde*), welche mit der Probe elektrisch kontaktiert ist und in einem definierten Abstand über deren Oberfläche

oszillierende Schwingungen ausübt [580]. Aufgrund der elektrischen Kontaktierung bildet sich zwischen beiden Oberflächen ein Potentialgradient aus, das sogenannte *Kontaktpotential*  $V_c$  (Abb. 3.13 (b)), wobei  $eV_c$  der Differenz der Austrittsarbeiten beider Materialien entspricht. Zwischen den beiden Platten des Kondensators (Kelvin-Sonde und Probe) bildet sich ein elektrisches Feld aus. Durch Anlegen eines Gegenpotentials  $V_b$  (*backing potential*) kann nach Eliminierung dieses Feldes und der daraus folgenden Erfüllung der Bedingung  $V_b = -V_c$  das ursprünglich vorhandene Kontaktpotential ermittelt werden (Abb. 3.13 (c)). Nach erfolgter Kalibrierung des Systems mit einem Referenzmaterial bekannter Austrittsarbeit ist es sodann möglich, sowohl die Austrittsarbeit der Messspitze, als auch die der Probenoberfläche zu berechnen.

Für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messungen erfolgte eine Kalibrierung des Systems stets vor und nach der Messung von vier Proben. Als Referenzmaterialien standen eine gesputterte Gold- und Aluminiumschicht zur Verfügung, wobei lediglich die Goldschicht zur Kalibrierung herangezogen wurde. Die Messspitze bestand aus Edelstahl und wurde vor und nach jedem Messvorgang mit Aceton leicht gereinigt.

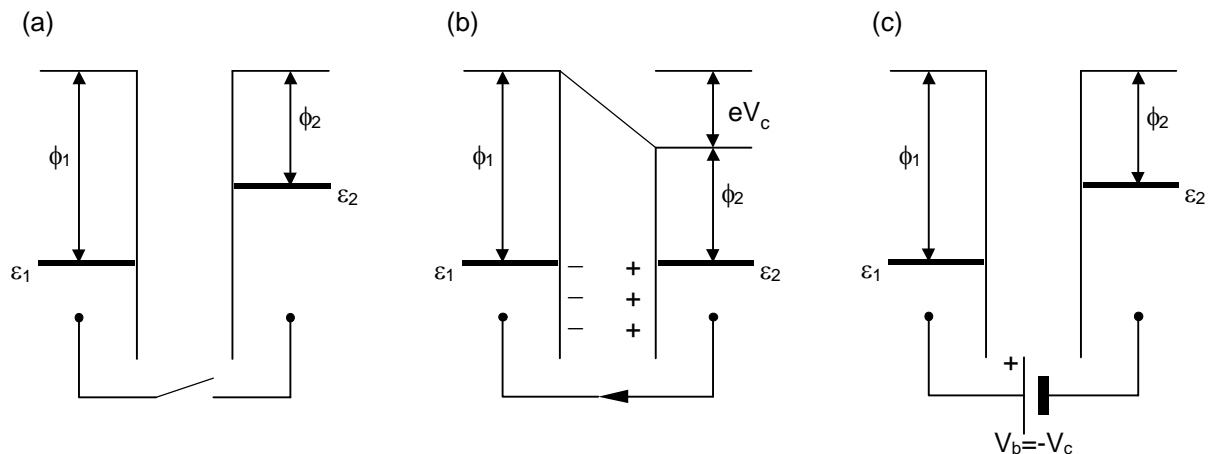


Abb. 3.13. Schematische Darstellung der Vorgänge während der Messung der Austrittsarbeit mit der Kelvinmethode. (a) Energiediagramm zweier elektrisch leitfähiger, jedoch voneinander isolierter Oberflächen mit den Austrittsarbeiten  $\phi_1$  und  $\phi_2$ , (b) nach externer elektrischer Kontaktierung und (c) Gegensteuerung mittels des backing potentials  $V_b$  (nach [581], Erläuterungen s. Text).

Bei Oberflächen einer gewissen Inhomogenität erfolgt im Falle der Kelvinmethode eine Mittelung über alle Domänen mit unterschiedlicher Austrittsarbeit mit gleichen Gewichten für gleiche Flächenanteile, die gemessene Austrittsarbeit ist also ein arithmetischer Mittelwert. Im Gegensatz hierzu werden bei Methoden, die auf den oben erwähnten tatsächlichen Elektronenemissionen beruhen, stets Bereiche niedriger Austrittsarbeit bevorzugt, was unter Umständen zu einem deutlichen Unterbefund führen kann [582]. Um Einflüsse lokaler Inhomogenitäten der Schichten zu unterdrücken, wurde stets eine Fläche von  $17,6 \times 17,6 \text{ mm}^2$  abgetastet und über alle gemessenen 484 Punkte arithmetisch gemittelt.

### 3.2.4 Optische Eigenschaften

#### 3.2.4.1 Optische Dichte

Als ein Auswahlkriterium von Lösungen, die mit Hilfe des Pipettierroboters hergestellt wurden, galt die Ermittlung der optischen Dichte von getüpfelten Schichten auf Glas. Zu diesem Zweck stand ein UV-Vis Spektrophotometer (Molecular Devices, SpectraMax 190) zur schnellen Vermessung von bis zu 96 Proben (Gesamtfläche der Bibliothek  $127 \times 86 \text{ mm}^2$ ) zur Verfügung, wobei nach Messung der Transmittanz ( $T_r$ ) der Tüpfelpunkte die optische Dichte ( $OD$ ) zur quantitativen Bestimmung von Verfärbung und Trübung der Einzelschichten herangezogen wurde. Der Zusammenhang zwischen gemessener Transmittanz und optischer Dichte ergibt sich aus der Abhängigkeit

$$OD = A_b = \log\left(\frac{1}{T_r}\right) = \log\left(\frac{P_0}{P}\right), \quad (3.10)$$

wobei  $A_b$  die Absorbanz,  $P_0$  die eingestrahlte und  $P$  die durchgestrahlte Energie darstellen.

#### 3.2.4.2 Transmission und Reflexion

Die Aufnahme von Transmissions- und Reflexionsspektren erfolgte mit Hilfe eines UV-Vis-NIR Spektralphotometers (Varian, CARY 5E). Für Transmissionsmessungen stand ein Substrat-Probenhalter mit einer bestrahlten Probenfläche von  $12 \times 19 \text{ mm}^2$  zur Verfügung (Einfallwinkel  $90^\circ$  relativ zur Probenoberfläche), Reflexionsmessungen erfolgten in der sogenannten VW-Geometrie (Einfallwinkel  $83^\circ$ ), wobei V und W die Strahlengänge während der Proben- bzw. Referenzmessung beschreiben. Bei dieser Methode bedarf es zur Kalibrierung zunächst einer 0%- und 100%-Reflexionsmessung, um anschließend die Probenmessung durchführen zu können. Als Referenz für eine Reflexion von 100% diente ein Spiegel. Eine zweifache Reflexion des Messstrahls auf der Probenoberfläche im Rahmen der angewandten Messgeometrie führt zu deutlich vermindertem Rauschen in den aufgenommenen Spektren. Um ungewollte Reflexionen von der Substratrückseite zu minimieren wurde die Rückseite der Probe vor der Messung mit Schleifpapier angeraut (Körnung 1200) und mit schwarzen optischen Aufklebern versehen.

Neben der Beurteilung der optischen Qualität der Schichten ermöglicht die Kenntnis von Transmission und Reflexion einer Probe die Bestimmung der optischen Bandlücke des Schichtmaterials, sofern das Substratmaterial im Energiebereich der Bandlücke transparent erscheint. Die prinzipiellen Vorgänge während eines Bandübergangs wurden bereits in Kap. 2.1.2.2 (S. 27) beschrieben, Gl. (2.33) (S. 27) beschreibt die Auswirkungen elektromagnetischer Strahlung mit Energien nahe der Bandlücke auf die Vorgänge im Festkörper.

Im engen spektralen Bereich des optischen Bandübergangs ist der Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der Permittivität proportional zu dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  (Gl. (3.11)).

$$\alpha \approx \frac{2\pi\nu}{nc} \varepsilon_2 \quad (3.11)$$

Der Absorptionskoeffizient einer Schicht der Dicke  $d$  lässt sich bei Kenntnis der Transmission und Reflexion nach Gl. (3.12) annähern und so ist es möglich, einen Näherungswert für die optische Bandlücke durch eine Auftragung von  $(\alpha\hbar\omega)^{1/x}$  gegen  $\hbar\omega$  zu ermitteln<sup>6</sup>. In dieser sog. *Tauc-Auftragung* (*tauc plot*) [151] lässt sich der Parameter  $E_g$  aus dem x-Achsenabschnitt des extrapolierten linearen Bereichs der Kurve bestimmen.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (3.12)$$

Vor allem für die binären Verbindungen ZnO, SnO<sub>2</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist bekannt, dass die Hauptübergänge von Valenz- zu Leitungsband direkt stattfinden. So wurde für die im Rahmen der Arbeit ermittelten Werte der optischen Bandlücke von Schichten ausnahmslos das Vorliegen von direkten Übergängen angenommen, die Werte wurden demgemäß durch eine Auftragung von  $(\alpha h\nu)^2$  gegen  $h\nu$  ermittelt.

### 3.2.4.3 Trübung

Die empfindlichsten Parameter der subjektiven visuellen Erscheinung optischer Schichten sind neben der transmittierten und reflektierten Färbung vor allem die Trübung in Transmission und Reflexion. Während eine Einfärbung von Schichten keinen Einfluss auf deren elektrische Charakteristik haben muss, rührt eine *Trübung* meist von der Gegenwart lichtstreuender Defekte, d. h. morphologischer Unregelmäßigkeiten, welche sowohl innere Streuzentren (*intrinsische Trübung*) als auch raue Oberflächen (*Rauheitstrübung*) beinhalten können.

Unter der Trübung eines Mediums versteht man den Prozentsatz des transmittierten Lichts, das nach Durchlaufen der Probe vom einfallenden Lichtstrahl aufgrund Vorwärtsstreuung gemäß ASTM D 1003 mehr als 2,5° abweicht. Durch diese sogenannte *Großwinkelstreuung* erscheint das Material unter Verminderung des Kontrastes milchig-trüb. Das im Rahmen der Arbeit verwandte Gerät (BYK-Gardner Haze-Gard Plus) erfüllt den oben erwähnten ASTM-Standard, die Lichtquelle und spektrale Empfindlichkeit ist an die CIE-Normspektralwertfunktion  $y$  unter Normlicht C angepasst. Abb. 3.14 zeigt einen schematischen Überblick über den Messvorgang, die Öffnung am Kugeleingang, d. h. die bestrahlte Probenfläche hat einen Durchmesser von 18 mm.

---

<sup>6</sup> Es gilt:

$$\hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

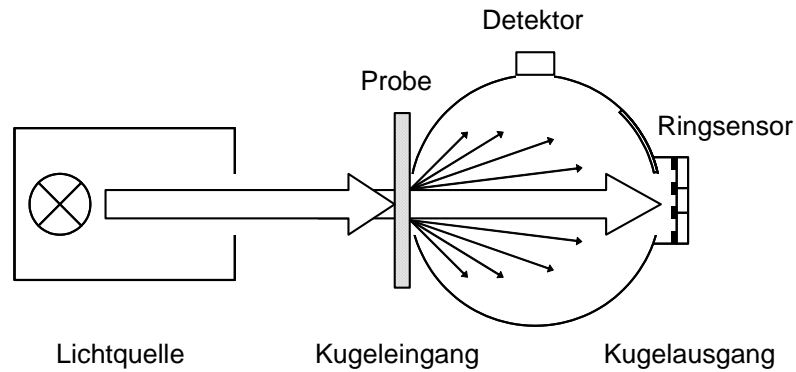


Abb. 3.14. Schematische Darstellung des Ablaufs der Trübungsmessung.

Neben der Trübung ( $H$ , *Haze*) konnten auch Parameter wie Gesamttransmission ( $T_r$ , *Transmittance*) und Bildschärfe ( $C$ , *Clarity*), welche auf Kleinwinkelstreuung beruht, simultan gemessen werden, wobei lediglich die ersten beiden Werte registriert wurden. Die Intensität des senkrecht auf die Probe einfallenden Lichtes wird nach Durchgang durch die Probe in einer integrierenden Kugel fotoelektrisch gemessen, wobei bei den durchgeführten Messungen stets die beschichtete Substratseite in Richtung der Lichtquelle wies. Der automatisch gesteuerte Messvorgang sieht vor, dass die Gesamttransmission bei geschlossenem, die Trübung bei geöffnetem Kugelausgang bestimmt wird und ein Ringsensor in der Austrittsöffnung die Bildschärfe misst.



# Kapitel 4

## Ergebnisse

*Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Experimente sind nach folgendem Schema gegliedert: Zunächst gibt Kap. 4.1 einen Überblick über grundlegende Zusammenhänge, die sich im Verlauf der kombinatorischen Versuche ergaben. Weiterführende Details zu den untersuchten ternären Systemen sind in den entsprechenden Kapiteln zu finden:*

*ZnO - SnO<sub>2</sub> Kap. 4.2 (S. 110)*

*ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kap. 4.3 (S. 170)*

*Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kap. 4.4 (S. 210)*

*bzw. - Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

*Sonstige Materialien Kap. 4.5 (S. 227)*

*(ZnO - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,*

*Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)*

*Kap. 4.6 (S. 236) beschließt den Ergebnisteil mit Untersuchungen zur Stabilität der elektrischen Eigenschaften hergestellter Schichten in unterschiedlichen Lageratmosphären.*

## 4.1 Kombinatorik

Kombinatorische Versuchsdurchführungen erlauben es (im Vergleich zu konventionellen Laborprozessen) auf schnellem Wege Synthesen und die anschließende Charakterisierung von Verbindungen mit hohem Durchsatz durchzuführen (*high-throughput synthesis / characterization*). Während die ursprüngliche Entwicklung durch die pharmazeutische Industrie vorangetrieben wurde, ist heute insbesondere im Bereich der Materialwissenschaften ein erhöhter Gebrauch kombinatorischer Ansätze zu verzeichnen [583-587]. Anwendungen umfassen z. B. die Synthese und Charakterisierung von Katalysatormaterialien [588], die Herstellung von Beschichtungslösungen und die anschließende Beschichtung inklusive Charakterisierung von optischen und mechanischen Eigenschaften transparenter, UV-härtbarer Schichten auf Kunststoffen [589], die physikalische Abscheidung organischer Dünnschichten [590] und die Synthese keramischer Pulver [591]. Besondere Erwähnung finden sollte die Gruppe um *Perkins, Ginley* und *Coutts*, die mittels unterschiedlicher Verfahren (Multitarget-Sputtern und MOCVD) Bibliotheken von TCO-Materialien auf Glassubstrate aufbringen, welche graduelle Verläufe in der Zusammensetzung zeigen [303,304]. Eine orts aufgelöste Charakterisierung dieser Bibliotheken gewährt einen Überblick hinsichtlich optischer und elektrischer Eigenschaften und erleichtert so das Auffinden optimaler Zusammensetzungen von Multikomponent-TCO-Schichten. Die Analytik kombinatorisch hergestellter Proben erfordert ähnlich hohe Durchsatzraten wie die Probenherstellung [592] (s. speziell im Falle von XRD [593]).

Wegen der zu Beginn der Arbeit gewünschten hohen Durchsatzmenge an Testlösungen erfolgten erste Versuche der Herstellung von Beschichtungslösungen mittels eines Pipettierroboters. Die Synthese umfasste dabei die bereits in Kap. 3.1.2.1 beschriebenen Prozessschritte, wobei neben der Lösungsherstellung auch versucht wurde, deren Beschichtungseigenschaften kombinatorisch zu untersuchen. Eine reproduzierbare Schichtherstellung mittels Auftüpfeln der Lösungen stellte sich als schwierig heraus. Aufgrund eingeschränkter Charakterisierungsmöglichkeiten dieser kombinatorisch hergestellten TCO-Schichten beschränkten sich die Auswertungen der kombinatorischen Experimente auf die Untersuchung der Langzeitstabilität und Beschichtungseigenschaften der Lösungen, während weitergehende Untersuchungen des entsprechenden Materialsystems auf konventionelle Art durchgeführt wurden.

Zur Realisierung des eigentlichen Zieles, also der Herstellung von ternären Phasen mittels der Sol-Gel Technik, wurden zunächst Lösungen einzelner Precursoren (Tab. B.2, Anhang A, S. 271) in Verbindung mit unterschiedlichen Additiven (Tab. B.3, Anhang A, S. 272) auf ihre Beschichtungseignung geprüft, um dann zu Kombinationen unterschiedlicher Metallverbindungen überzugehen. Ein Vorteil der Verwendung von einzelnen Metallprecursoren gegenüber dem Einsatz von Heterometallalkoxiden war, neben der leichteren Verfügbarkeit, die schnell zu realisierende Variation der Metallverhältnisse in der Lösung [594].

Wie bereits in Abb. 3.1 angedeutet und in Abb. 4.1 schematisch dargestellt, beinhalteten die Auswahlkriterien der Beschichtungslösungen neben einer ersten Kontrolle der Lösungsstabilität eine Bewertung des optischen Erscheinungsbildes der hergestellten Schichten. Erfüllten deren makroskopische morphologische Eigenschaften die Ansprüche

optischer Schichten, wurde in einem letzten Schritt die kristallografische Struktur des Schichtmaterials untersucht. Nach Erfüllung all dieser Kriterien wurden größere Mengen der entsprechenden Beschichtungslösung zur detaillierten Untersuchung des entsprechenden Materialsystems auf konventionelle Art synthetisiert.

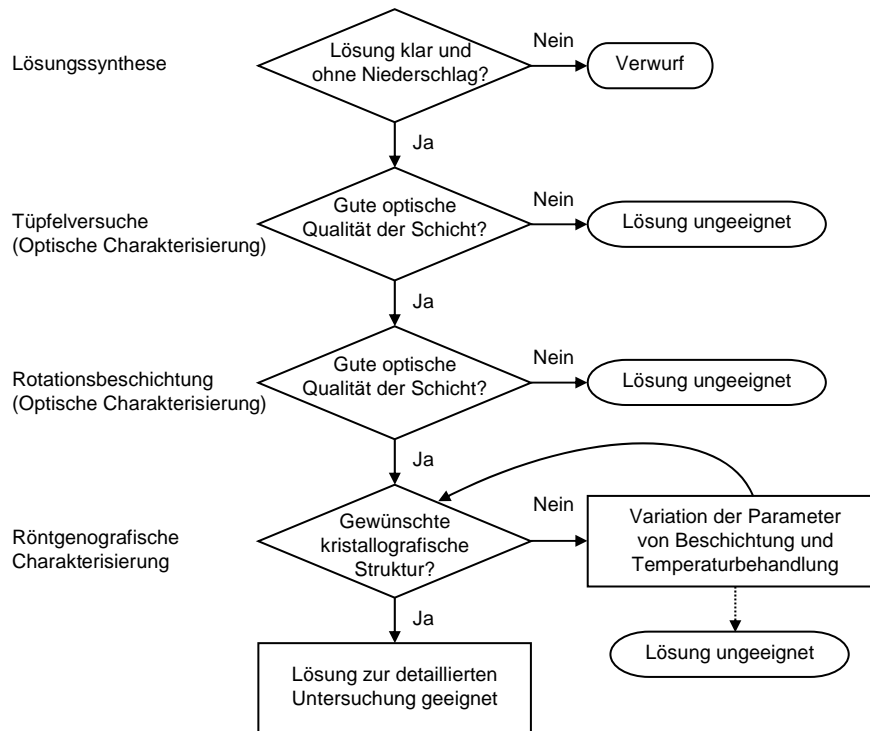


Abb. 4.1. Auswahlkriterien der kombinatorisch hergestellten Beschichtungslösungen.

Im Rahmen dieses Kapitels (Kap. 4.1) sollen nur allgemeine Erkenntnisse aus den durchgeführten Kombinatorikversuchen vorgestellt werden, weitere Details zu den Ergebnissen dieser Versuche im Hinblick auf spezifische Materialien sind in den entsprechenden Kapiteln zu finden (Kap. 4.2 - 4.5).

#### 4.1.1 Evaluierung der Beschichtungseigenschaften

Abb. 4.2 (a) zeigt eine anhand von Tüpfelversuchen erhaltene Bibliothek eines Precursors ( $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$  in Ethanol) in Kombination mit steigenden Gehalten verschiedener Additive (s. Bildunterschrift). Das zweite Auswahlkriterium (Abb. 4.1) beinhaltete sowohl eine subjektive Beurteilung der Benetzungseigenschaften einzelner Beschichtungslösungen auf dem gereinigten Glassubstrat als auch die Messung der Absorbanz (*optische Dichte*, OD) der einzelnen Tüpfelpunkte und somit eine objektive Beurteilung der Beschichtungseigenschaften von Precursor / Additiv Kombinationen.

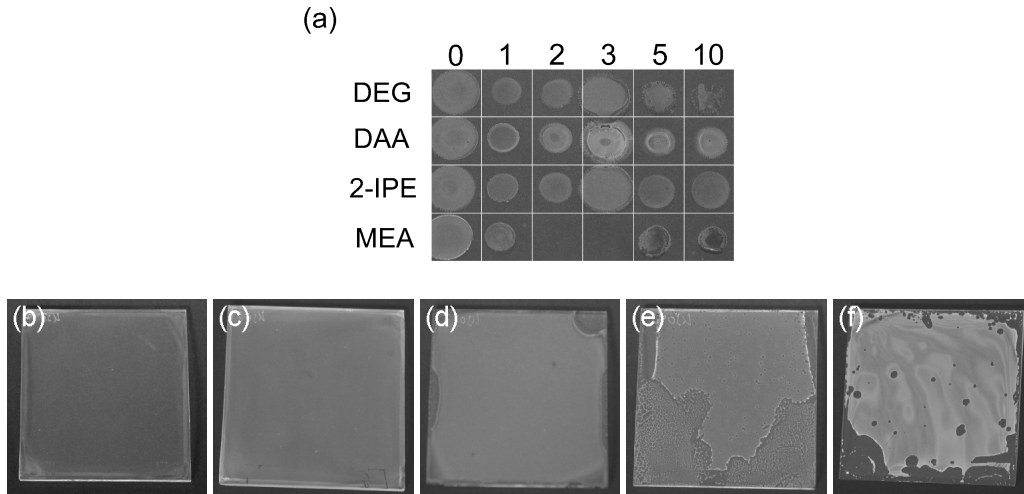


Abb. 4.2. (a) Untersuchung der Benetzungseigenschaften verschiedener Lösungen anhand von Tüpfelversuchen durch automatisierte Aufgabe von  $2\ \mu\text{l}$  Lösung auf ein Glassubstrat und anschließender Aushärtung bei  $500^\circ\text{C}$  während 1 h (Substratgröße  $3 \times 6\ \text{cm}^2$ ). DEG: Diethylenglykol, DAA: Diacetonalkohol, 2-IPE: 2-Isopropoxyethanol, MEA: Monoethanolamin, die Zahlen geben molare Äquivalente des Additivs bezogen auf den Metallgehalt an. Untere Abbildungen: Rotationsbeschichtung von Glassubstraten, (b) keine Defekte erkennbar, (c) homogene Trübung, (d) Einfärbung, (e) Benetzungsfehler und (f) Benetzungsfehler und inhomogene Trübung (Rotationsbeschichtung, Substratgröße  $5 \times 5\ \text{cm}^2$ , Aushärtung bei  $500^\circ\text{C} / 1\ \text{h}$ ).

Die Wellenlängenabhängigkeit der optischen Dichte im sichtbaren Spektralbereich der am häufigsten beobachteten Schichtmängel ist in Abb. 4.3 (a) dargestellt. Eine Verfärbung der Schichten aufgrund zu hoher Additivgehalte führte zu einem Anstieg von OD im entsprechenden Spektralbereich, Trübungen machten sich durch eine vertikale Verschiebung der OD-Kurve bemerkbar. Ausgehend von diesen Erkenntnissen erfolgte die empirische Festlegung eines, für hohe optische Qualität der Schichten erforderlichen, maximal zu erreichenden Wertes der optischen Dichte von  $\text{OD} = 0,05$ . Einen schnellen Überblick ergab der Vergleich der OD-Werte der Schichten bei drei charakteristischen Wellenlängen (400, 550 und 700 nm, s. Abb. 4.3 (b)). Die Qualität wurde für ausreichend befunden, wenn die optische Dichte mindestens für zwei Wellenlängen unterhalb der Qualitätsgrenze lag.

Nach der zweiten Vorauswahl erfolgte mit den verbleibenden Beschichtungslösungen zur genaueren Untersuchung eine praxisnahe Rotationsbeschichtung von Glassubstraten und anschließende Härtung bei  $500^\circ\text{C}$  während 1 h. Die Abb. 4.2 (b) bis (f) zeigen eine Auswahl von Beschichtungen, die sich auf diese Weise ergaben. Es zeigte sich, dass ca. 30% der Lösungen, die das Qualitätskriterium der Tüpfelversuche bestanden, nach Rotationsbeschichtung unzureichende Schichten lieferten (Abb. 4.2 (c) bis (f)). Auch solche, die aufgetüpfelt bereits negativ auffielen, zeigten bei der Rotationsbeschichtung ähnliches Verhalten.

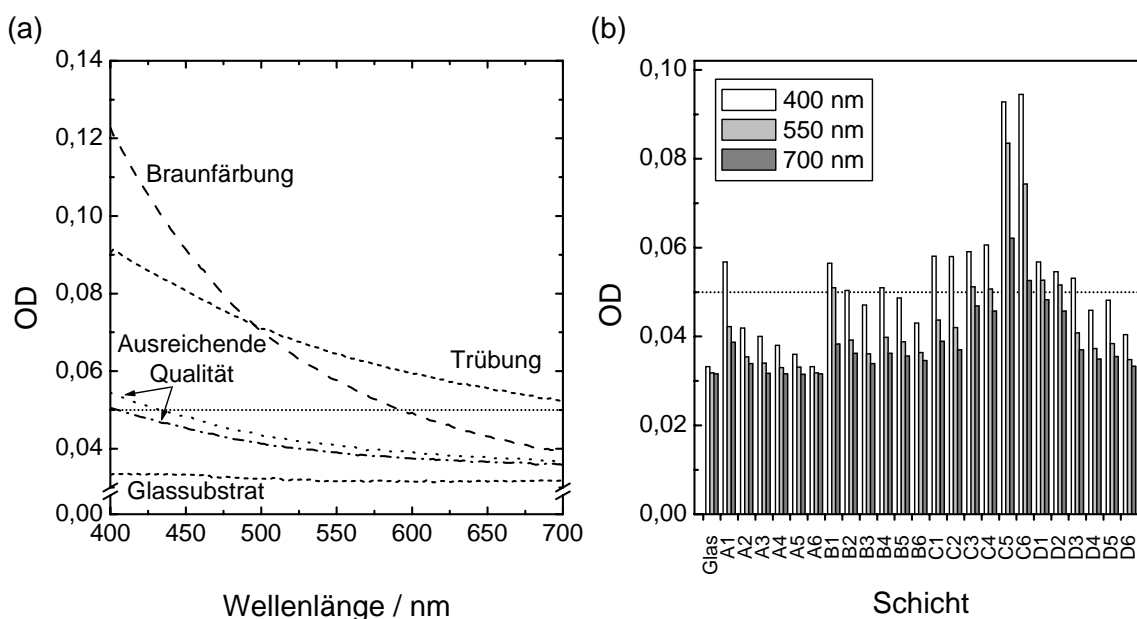


Abb. 4.3. Optische Charakterisierung von Tüpfelplatten (s. Abb. 4.2 (a)). (a) Wellenlängenabhängigkeit der optischen Dichte OD im sichtbaren Spektralbereich für unterschiedliche Schichtqualitäten, (b) Optische Dichte OD unterschiedlicher Schichten bei den aus (a) ermittelten, für die optische Qualität entscheidenden Wellenlängen von 400, 550 und 700 nm. Die gepunktete Linie bei  $OD = 0,05$  verdeutlicht den empirisch festgelegten maximalen Wert der optischen Dichte für Schichten ausreichender Qualität.

Bei der Kombination von Metallverbindungen zur Herstellung von ternären Phasen stand im Rahmen von Vorversuchen neben der optischen Qualität die Bestimmung der entstehenden kristallografischen Phasen im Vordergrund. Wie in Abb. 4.4 am Beispiel des Systems  $ZnCl_2 / SnCl_2(OAc)_2$  zu sehen ist, zeigten die bei den Versuchen mit einzelnen Precursoren ermittelten, bez. der optischen Schichtqualität geeigneten Additive auch beim Übergang zu Lösungen von Precursorkombinationen die zu erwartende Wirkungsweise hinsichtlich der Morphologie, beeinflussten jedoch die Kristallinität des Schichtmaterials negativ, d. h. führten meist zu amorphen Schichten. Selbst eine Nachbehandlung unter erhöhter Temperatur bzw. für eine längere Zeit führte nicht zu der gewünschten kristallinen Phase, sondern vielmehr zum Auskristallisieren der binären Oxide. Diese Phasenseparation konnte nicht nur bei Zugabe bestimmter Additive, sondern auch bei der Anwendung bestimmter Temperaturbehandlungen, aber auch bei der Kombination bestimmter Precursoren unabhängig von der Temperaturbehandlung der abgeschiedenen Schichten (siehe z. B. Abb. 4.5 für Schichten im System  $ZnO - SnO_2$ ) beobachtet werden. Vor allem die erste und letzte Beobachtung legt den Schluss nahe, dass die Abläufe während der Beschichtungs- und Trocknungsphase entscheidenden Einfluss auf die spätere kristallografische Erscheinung des Schichtmaterials haben und eine Phasenseparation während der Schichthärtung nur dann unterdrückt werden kann, wenn es zu einer ausreichenden Hydrolyse und damit einhergehenden Kondensation bzw. Polymerisation der Precursorverbindungen während der Trocknungsphase kommt. Bezüglich detaillierter Ausführungen zu geeigneten Precursoren der einzelnen ternären Systeme sei auf das jeweilige Kapitel verwiesen.

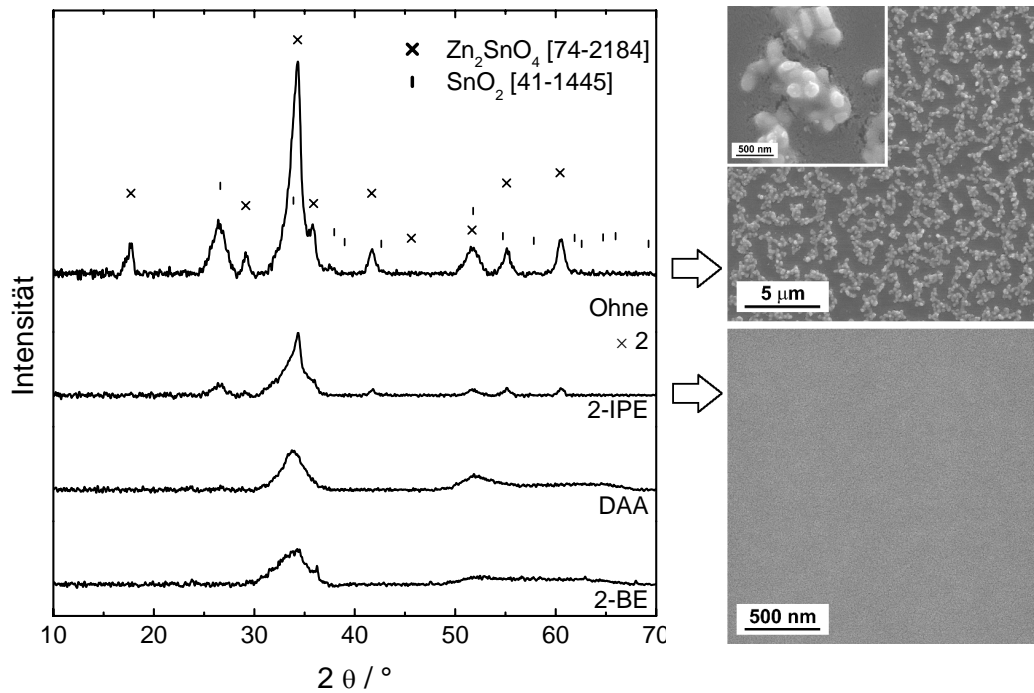


Abb. 4.4. Röntgenspektren (links) und REM-Aufsichten (rechts) von Schichten zur Verdeutlichung des Einflusses der Zugabe von Lösungsadditiven auf die Kristallinität und Morphologie des Schichtmaterials.

2-BE: 2-Butoxyethanol, DAA: Diacetonalkohol, 2-IPE: 2-Isopropoxyethanol, Beschichtungslösung: 0,2 M ZnCl<sub>2</sub> / 0,1 M SnCl<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub> in EtOH, 5 Vol% Additiv, Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm A (T<sub>S</sub> = 600°C, t<sub>S</sub> = 4 h), Schichtdicke je nach Additiv 70 bis 120 nm.

## 4.2 Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub>

### 4.2.1 Wahl des Precursorsystems

Die Auswahl der Precursoren erfolgte anhand der in Kap. 3.1.1 dargelegten Gesichtspunkte. Grundvoraussetzungen wie die Löslichkeit im entsprechenden Lösungsmittel und die ‚Verträglichkeit‘ mit zugesetzten Additiven konnten bereits im Vorfeld durch kombinatorische Versuche ermittelt werden.

Eine Literaturrecherche führte zu der Erkenntnis, dass SnO<sub>2</sub>-basierte Sol-Gel-Schichten zumeist aus Chlorid- [480,519,523], teilweise auch aus Alkoxidverbindungen des Zinns [595,596] hergestellt werden, ZnO-Schichten hingegen zumeist aus Zn(OAc)<sub>2</sub> [484,597,598] oder Zn(AcAcH) [95]. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq in vielen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkoholen und Glykolethern (z. B. 2-Methoxyethanol) ist der Zusatz eines chemischen Additivs notwendig. Da ein Additivzusatz immer Quellen der Kontamination in die Beschichtungslösung einbringt, wurden zunächst gut lösliche Zn-Verbindungen wie ZnCl<sub>2</sub> und Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6aq auf ihre Eignung als Precursoren untersucht.

Beim Lösen von anorganischen Metallsalzen mäßiger Reaktivität in Alkoholen kommt es nur teilweise zu einem Ligandaustausch unter Bildung von Mischalkoxiden [567]. Reine Alkoxide lassen sich z. B. durch Metathese und anschließende Abtrennung des Alkoxids herstellen [599].

Die Entwicklung der kristallografischen Beschaffenheit der hergestellten Schichten in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Lösungen wurde mittels XRD untersucht und ist in Abb. 4.5 für verschiedene Precursorsysteme abgebildet. Alle hier gezeigten Schichten wurden mittels Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas aufgebracht, bei 600°C während 24 h ausgeheizt und langsam im Ofen abgekühlt. Eine lange Sinterzeit sollte dabei zum einen die vollständige Verbrennung organischer Reste gewährleisten, zum anderen das möglichst defektfreie Schichtmaterial in ein thermodynamisches Gleichgewicht bei der gewählten Sintertemperatur überführen.

Unabhängig von der Art der eingesetzten Precursoren konnte lediglich Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> als ternäre Phase im System ZnO - SnO<sub>2</sub> beobachtet werden, während es kein Anzeichen für das Vorliegen kristallinen ZnSnO<sub>3</sub> gab. In allen Fällen wurden mehr oder weniger große Anteile von kristallinem Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> bei dem zu erwartenden Zn-Gehalt der Beschichtungslösungen erhalten, wobei zumeist Phasengemische von ZnO bzw. SnO<sub>2</sub> und Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> vorlagen, insbesondere bei der Verwendung von anorganischen Precursoren. Lediglich die Verwendung der Sn-Precursoren SnCl<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>, Sn(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> und Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> führte zu dem gewünschten, röntgenografisch phasenreinen Schichtmaterial Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> und nur durch den Einsatz der beiden letztgenannten Verbindungen konnten ZTO-Schichten in optischer Qualität erzielt werden.

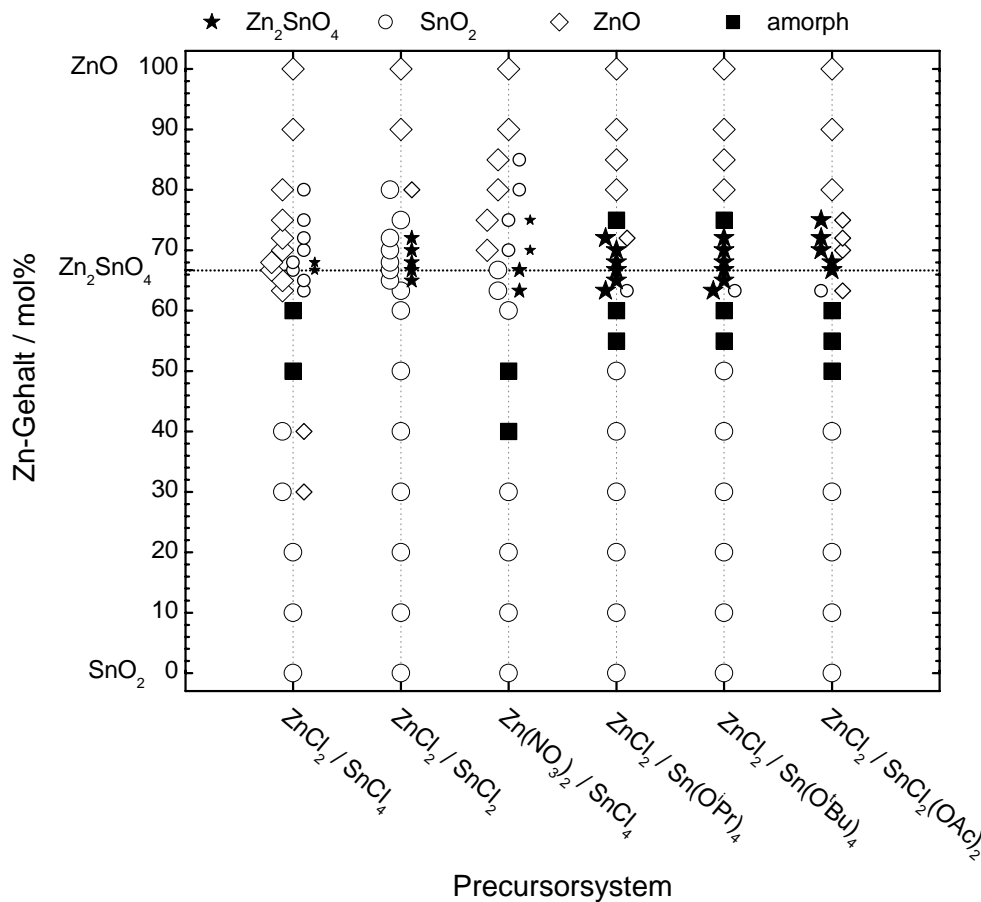


Abb. 4.5. Einfluss unterschiedlicher Precursorsysteme auf die nach der Aushärtung mittels XRD beobachteten kristallinen Anteile des Schichtmaterials im System ZnO -  $SnO_2$ , aufgetragen in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Lösungen. Wurden in einer Schicht mehrere kristalline Phasen beobachtet, sind die entsprechenden Symbole vertikal nebeneinander angeordnet, die Größe symbolisiert den beobachteten Anteil von  $Zn_2SnO_4$  (★),  $SnO_2$  (○), ZnO (◇) und amorphem Material (■). Die horizontale gepunktete Linie verdeutlicht die Zn/Sn-Stöchiometrie in  $Zn_2SnO_4$ . Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Lösungsmittel EtOH, Gesamtmetallgehalt 0,4 mol/l, jeweils 4 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ C$ ,  $t_S = 24$  h,  $r_S = 5$  K/min), Schichtdicken zwischen 300 und 400 nm.

Die Sol-Gel-Technik erweist sich als Mittel der Wahl bezüglich der Herstellung von Materialien hoher Homogenität. Aufgrund einer im Vorfeld der Gelierung stattfindenden Durchmischung der Precursorverbindungen in Lösung kann eine homogene Verteilung der Metallatome in der Gel-Matrix erzielt werden. Dies konnte auch für Systeme beobachtet werden, welche neben Metallalkoxiden Metallsalze enthielten, beispielsweise im Falle eines Gemischs von Sn-Acetat bzw. -Chlorid und Ti-Alkoxid in Alkohol, bei dem keine Separierung von  $TiO_2$  und  $SnO_2$  festgestellt werden konnte [600]. Die Voraussetzung für ein solches Verhalten ist eine zumindest teilweise erfolgende Vernetzung der unterschiedlichen Metallverbindungen untereinander, so etwa bei der Verwendung von Sn-Alkoxid und Si-Acetat: Diese reagieren nach Estereliminierung unter in-situ Bildung eines Heterometallalkoxids in nicht-protischen Lösungsmitteln, woraus ein Gel hoher Homogenität resultiert [601]. Ähnliches Verhalten konnte auch bei der Herstellung von Perovskit-Verbindungen genutzt werden [602]. Demgemäß ist auch hier davon auszugehen,



dass gerade die Verwendung von ‚Netzwerkbildnern‘ (Sn-Alkoxid) die röntgenografische Phasereinheit zur Folge hat und eine Phasenseparation verhindert werden kann.

So enthielten Schichten, die aus Lösungen hergestellt wurden, welche  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$  in Verbindung mit  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  enthielten, für Zn-Gehalte von 65 bis 75 mol% stets Phasengemische aus binärem Oxid ( $\text{ZnO}$  bzw.  $\text{SnO}_2$ ) und  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , unabhängig von sonstigen Lösungsadditiven und Temperaturbehandlungen (s. Tab. 4.1 am Beispiel für das System  $\text{ZnCl}_2 / \text{SnCl}_2$  in EtOH).

Tab. 4.1. Einfluss von Additiven und Temperaturbehandlungen auf die mittels XRD beobachteten kristallinen Phasen für das Precursorsystem  $\text{ZnCl}_2 / \text{SnCl}_2$  in EtOH, Zn-Gehalt 67 mol%. ①

Additiv ②	Temperaturbehandlung ③	Beobachtete Phase ④
Ohne	A	$\text{SnO}_2, \text{ZnO}$
	B	$\text{SnO}_2, \text{Zn}_2\text{SnO}_4$
	C	$\text{ZnO}, \text{SnO}_2$
2-IPE	A	amorph
	B	$\text{SnO}_2, \text{Zn}_2\text{SnO}_4$
	C	$\text{SnO}_2, \text{ZnO}$
DAA	A	amorph
	B	$\text{SnO}_2, \text{ZnO}$
	C	$\text{ZnO}, \text{SnO}_2$
MEA	A	$\text{ZnO}, \text{SnO}_2$
	B	$\text{ZnO}, \text{SnO}_2$
	C	$\text{ZnO}, \text{SnO}_2$

①: Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Gesamtmetallgehalt 0,4 mol/l, jeweils 4 Schichten, Schichtdicken zwischen 300 und 400 nm. ②: Jeweils 5 Vol% Additiv, 2-IPE: 2-Isopropoxyethanol, DAA: Diacetonalkohol, MEA: Monoethanolamin. ③: A:  $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24$  h, direktes Einführen in den aufgeheizten Ofen, B:  $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24$  h,  $r_S = 5$  K/min, C:  $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24$  h,  $r_S = 5$  K/min,  $T_T = 300^\circ\text{C}$ ,  $t_T = 1$  h. Zur Erklärung der Symbole siehe Abb. 3.5 auf Seite 86. ④: Der Anteil der entsprechenden Phase nimmt von links nach rechts ab.

Das bei dem Einsatz von  $\text{SnCl}_2$  in der Lösung vorhandene  $\text{Sn}^{\text{II}}$  lag nach einer Temperaturbehandlung von  $600^\circ\text{C}$  an Luft im Schichtmaterial als kristalline  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Verbindungen ( $\text{SnO}_2, \text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) vor. Eventuell noch vorhandene  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Phasen waren u. U. amorph und konnten daher nicht nachgewiesen werden. Eine DTA / TG-Untersuchung von  $\text{SnCl}_2$  in Ethanol ergab, dass es bei einer Temperatur von ca.  $390^\circ\text{C}$  zu einer leichten exothermen Reaktion kommt, welche allem Anschein nach der Oxidation von  $\text{Sn}^{\text{II}}$  zu  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  und der damit einhergehenden Kristallisation von  $\text{SnO}_2$  zuzuschreiben ist (s. Abb. 4.6). Ein Vorliegen von kristallinem  $\text{SnO}_2$  konnte demgemäß für Temperaturen oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  röntgenografisch bestätigt werden (s. Abb. 4.6 (b)).

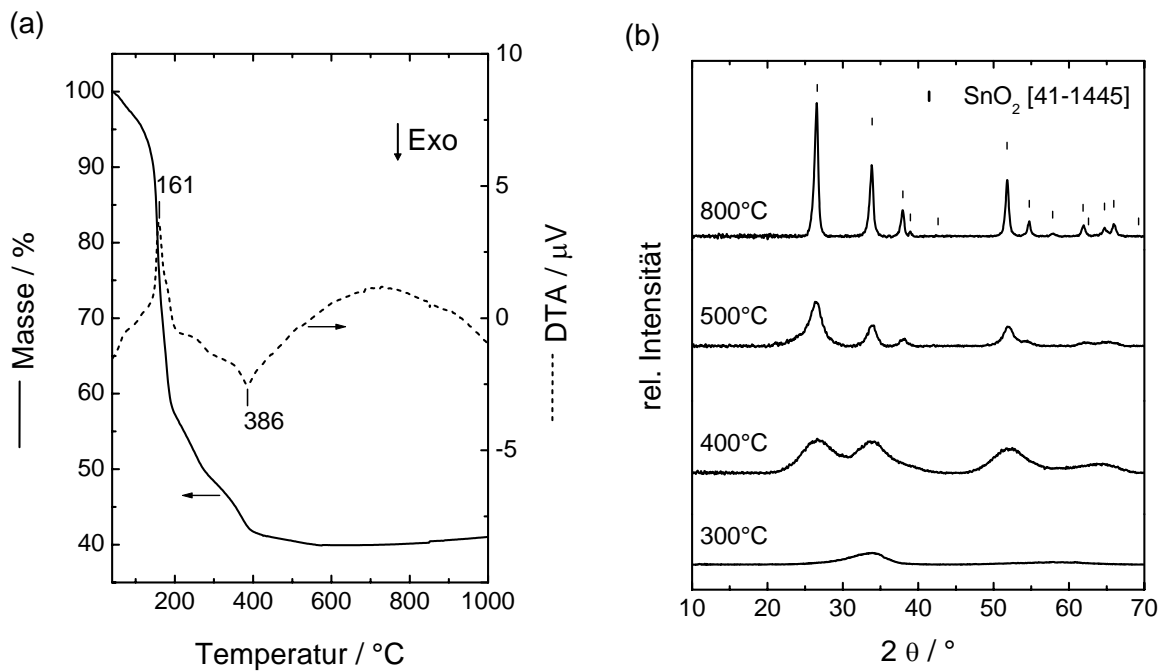


Abb. 4.6. (a) Ergebnis der DTA / TG-Messung von  $\text{SnCl}_2$  in EtOH an synthetischer Luft (Lösung bei  $40^\circ\text{C}$  während 24 h getrocknet, Heizrate 10 K/min). (b) Röntgenbeugungsspektren der bei den entsprechenden Temperaturen der DTA / TG-Messung erhaltenen Pulver (siehe (a), mit Untergrundkorrektur).

Bereits unmittelbar nach dem Ausheizen der Schichten war anhand der optischen Erscheinungen ersichtlich, dass die Art des Precursors erheblichen Einfluss auf die Schichtmorphologie ausübt. Eine Messung der Trübungen der beschichteten Substrate bestätigte die hohe optische Qualität der Schichten, die aus Sn-Alkoxid basierten Lösungen hergestellt wurden (s. Abb. 4.7), wobei hohe Trübungen vor allem auf hohe Mittenrauwerte zurückzuführen waren. Nähere optische und morphologische Untersuchungen zeigten im weiteren Verlauf, dass Lösungen, welche  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in Ethanol enthielten, sowohl Schichten optischer Qualität, als auch, im Rahmen der zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden, phasenreines  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  lieferten. Demzufolge wurden die zur elektrischen und optischen Untersuchung erforderlichen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten aus Lösungen, basierend auf diesem Precursorsystem, hergestellt und werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

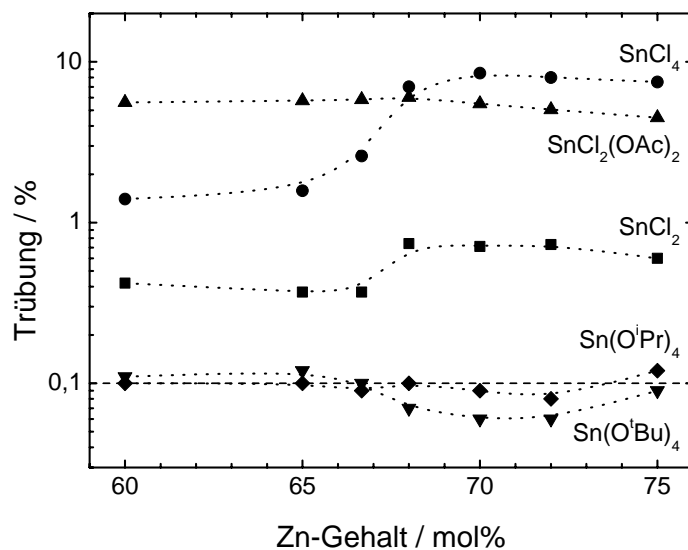


Abb. 4.7. Ergebnisse der Trübungsmessungen von Schichten aus Abb. 4.5 für Zn-Gehalte der Lösungen von 60 bis 75 mol%. Die Beschichtungslösungen enthielten neben ZnCl<sub>2</sub> den angegebenen Sn-Precursor in EtOH ohne Additiv (sonstige Beschichtungsparameter s. Abb. 4.5). Die gestrichelte Linie bei einer Trübung von 0,1% gibt den empirischen Grenzwert an, unterhalb dessen keine Trübung mit dem bloßen Auge zu erkennen ist.

## 4.2.2 Lösungscharakterisierung

### 4.2.2.1 Quantitative Analyse

Anhand von quantitativen Gehaltsbestimmungen der Beschichtungslösungen mittels ICP-OES und der daraus hergestellten Schichten mittels EDX konnte festgestellt werden, dass es selbst bei Temperaturen von 900°C zu keinem merklichen Materialverlust des Schichtmaterials kommt, lediglich bei einer Temperatur von 1000°C weicht der Zn-Gehalt der Schicht von dem der entsprechenden Lösung deutlich ab (s. Abb. 4.8). Bezüglich des Sn ist dieser Materialverlust nicht beobachtbar. Höchstwahrscheinlich ist der Unterschied auf die Flüchtigkeit von ZnO zurückzuführen.

Dementsprechend liefert eine lineare Korrelation der beiden Messwertreihen für Schichten, die bei 800°C behandelt wurden, eine gute Übereinstimmung zwischen den Metallgehalten der Lösungen und denen der Schichten, in Abb. 4.9 dargestellt für das Lösungssystem ZnCl<sub>2</sub> / Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> in EtOH am Beispiel des Zn (vergleichbare Ergebnisse für Sn). Die Abweichungen der Messwerte von der Winkelhalbierenden liegen innerhalb der Fehler der beiden Messverfahren.

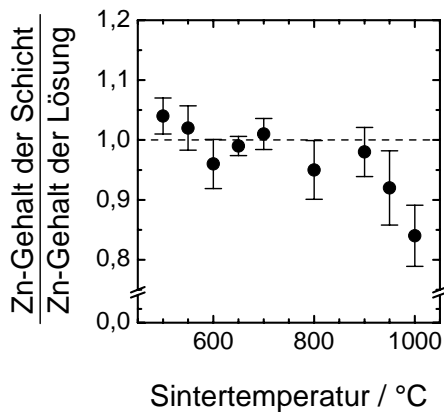


Abb. 4.8. Temperaturstabilität von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten. Lösung  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH Zn-Gehalt von 70 mol%, Gesamtkonzentration 0,4 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, jeweils 4 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_s$  wie angegeben,  $t_s = 24$  h,  $r_s = 5$  K/min).

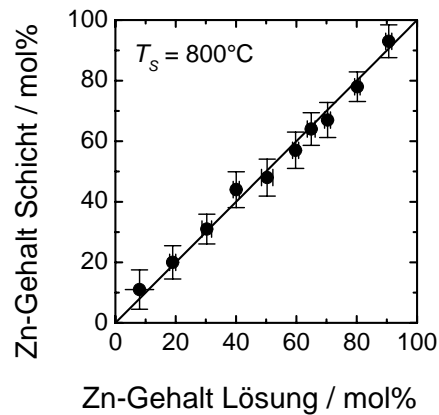


Abb. 4.9. Korrelation der Zn-Gehalte von Beschichtungslösungen mit denen der daraus hergestellten Schichten. Lösungen  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Gesamtkonzentration 0,4 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, jeweils 4 Schichten nach Temperaturprogramm A ( $T_s = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 4$  h).

#### 4.2.2.2 Viskosität und Stabilität

Durch die Kondensation von gelösten, hydrolysierbaren Spezies kommt es zu einer fortschreitenden Polymerisation, welche die Rheologie des Systems beeinflusst. Dieses Altern<sup>7</sup> von Beschichtungslösungen lässt sich anhand einer Änderung der Viskosität eines Sol-Gel Systems verfolgen, da diese auf dem Wege zur Gelierung abhängig von der Art der gelierenden Spezies mehrere Größenordnungen durchschreiten kann [512].

Eine Zunahme der Viskosität mit zunehmender Lagerzeit  $t_L$  der Lösungen wurde lediglich bei der Verwendung von Metallalkoxiden beobachtet, während Lösungen von Metallchloriden bzw. -nitraten keine Alterungseffekte zeigten. Wie aus Abb. 4.10 ersichtlich ist, nimmt die kinematische Viskosität einer  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ -haltigen ethanolischen Lösung (Zn-Gehalt 70 mol%) mit dem Alter zu, scheint jedoch asymptotisch einen Wert von  $\nu = 1,76 \text{ mm}^2/\text{s}$  für lange Lagerzeiten zu erreichen (untere Kurve). Aus der abgebildeten

<sup>7</sup> Im Rahmen der Sol-Gel-Chemie beschreibt der Begriff des Alterns im engeren Sinne üblicherweise die Vorgänge innerhalb eines Gels nach eingetretener Gelierung des Sols. Im Verlauf der Alterung eines Gels kommt es zu Prozessen wie Polykondensation, Synerese und Phasenumwandlung, welche alle ein Schrumpfen des Gels zur Folge haben. Das Altern von Lösungen soll an dieser Stelle lediglich die zeitliche Änderung der rheologischen Eigenschaften ausdrücken.

halblogarithmischen Auftragung lässt sich eine Abhängigkeit  $\nu \propto \log t_L$  mit einem Korrelationskoeffizienten von  $R^2 = 0,9948$  bestimmen (gepunktete Linie).

Die steigende Viskosität der Lösung sollte sich nach Gl. (2.41) (Seite 70) durch eine zunehmende Schichtdicke  $d_f$  der aus den Lösungen hergestellten Schichten bemerkbar machen. Auch diese Abhängigkeit ist in Abb. 4.10 aufgetragen (obere Kurve). Tatsächlich lassen sich die Messwerte mit  $d_f \propto (\log t_L)^{1/3}$  für die Abhängigkeit der Schichtdicke  $d_f$  von der Lagerzeit  $t_L$  für  $t_L \geq 1$  h anpassen (gestrichelte Kurve, Korrelationskoeffizient  $R^2 = 0,9786$ ). Somit lässt sich auch für das System  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH die von Meyerhofer gefundene Abhängigkeit  $d_f \propto \nu^{1/3}$  bestätigen (Gl. (2.41)).

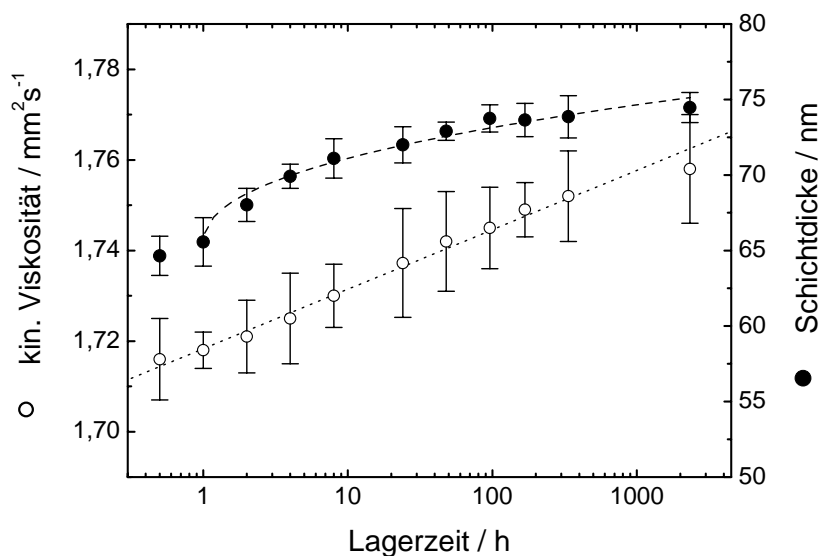


Abb. 4.10. Kinematische Viskosität und Schichtdicken in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Beschichtungslösungen. Lösung  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 70 mol%, Gesamtkonzentration 0,4 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas ( $1000 \text{ min}^{-1}$ ), jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm A ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 1 \text{ h}$ ).

Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Art des Temperaturprogramms (Vortrocknung, langsames Heizen, ...) für Schichtdicken im Bereich unter 100 nm kaum Einfluss auf die finale Schichtdicke der ausgeheizten Schicht hat ( $\pm 5 \text{ nm}$ ). Bezüglich der in Abb. 4.10 gezeigten Schichtdicken standen die physikalischen Dimensionen der Schichten im Vordergrund, während kein Wert auf die Entstehung von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  gelegt wurde. Weiterhin konnte anhand von XRD-Messungen von Stichproben, die nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24 \text{ h}$ ,  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ) ausgeheizt wurden, kein Einfluss der fortschreitenden Kondensation der Lösungen weder auf die nach dem Ausheizen vorliegende kristalline Phase ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) noch auf die finale Kristallitgröße festgestellt werden.

Die Messung der Viskosität in Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung ist in Abb. 4.11 für das System  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH dargestellt. Während sich die Viskositäten für hohe Zn-Gehalte nur wenig mit der Zeit veränderten (reines  $\text{ZnCl}_2$  in EtOH zeigte keine Änderung), machte sich für hohe Alkoxidgehalte die fortschreitende Kondensation der Lösung bemerkbar, wobei jedoch auch die Viskosität einer Lösung von  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH nach langer Standzeit ( $> 100 \text{ d}$ ) scheinbar einen Grenzwert erreichte. Die

Hydrolyse von  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  läuft im Vergleich zu analogen Si-Verbindungen extrem schnell ab und benötigt zur Initiierung eines Kondensationsprozesses keine Katalysatoren [603]. Nichtsdestotrotz scheinen die hergestellten Beschichtungslösungen aufgrund des geringen Wassergehalts des Lösungsmittels (0,1%) nur einen begrenzten Anteil niedermolekularer Oligomere zu beinhalten, was den leichten Anstieg der Viskosität für Lösungen mit hohen Sn-Gehalten erklärt. Nach vollständiger Umsetzung des im Ethanol vorhandenen Wassers verlangsamt sich die Viskositäts-erhöhung und kommt innerhalb des hier beobachteten Zeitraums ( $\sim 100$  d) nahezu zum Stillstand. Das Verhalten der Lösungen mit Wasser-Überschuss wurde nicht untersucht, für Silica-Gele führt dies aufgrund der einsetzenden Gelierung normalerweise zu einem sprunghaften Anstieg der Viskosität um mehrere Dekaden [512].

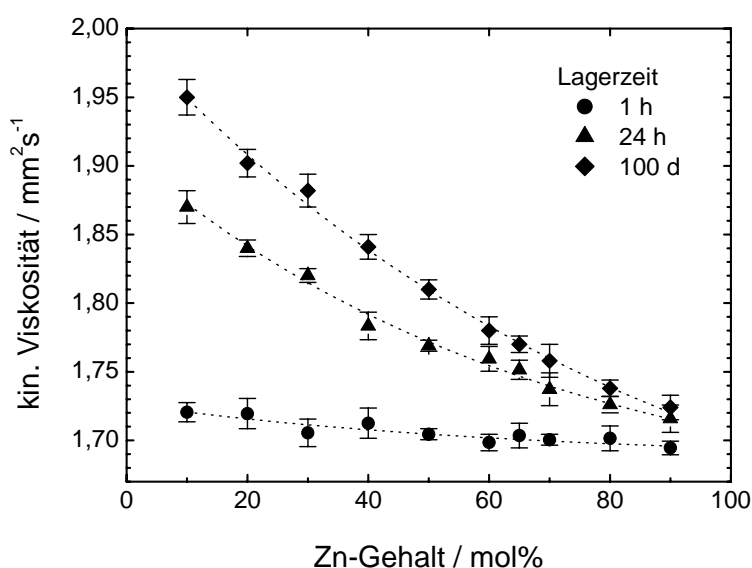


Abb. 4.11. Kinematische Viskosität der Beschichtungslösungen als Funktion des Zn-Gehalts, gemessen zum angegebenen Zeitpunkt nach der Lösungssynthese.  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Gesamtkonzentration 0,4 mol/l.

Der Einfluss des Sn-Alkoxids auf die kinematische Viskosität der Lösungen macht sich auch bei Variation des Gesamtmetallgehalts bemerkbar. Aus Abb. 4.12 ist ersichtlich, dass die Viskosität mit zunehmendem Precursorgehalt ansteigt, in der Abbildung ist eine polynomielle Anpassung der 3. Potenz angedeutet (gepunktete Kurve). Für niedrige Konzentrationen unter 0,1 mol/l ist die gemessene Viskosität dabei nur unwesentlich höher als die des Lösungsmittels (Ethanol).

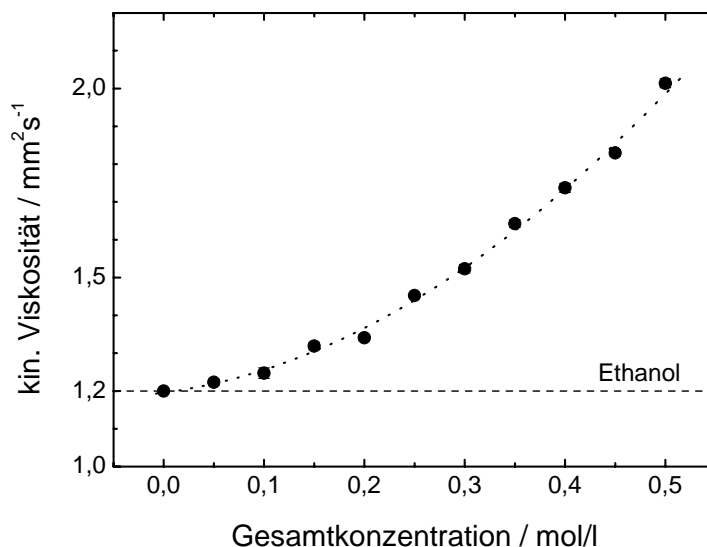


Abb. 4.12. Einfluss der Gesamtkonzentration der Beschichtungslösung auf deren kinematische Viskosität, gemessen 24 h nach der Lösungsherstellung. Die gestrichelte Linie gibt die Viskosität des reinen Lösungsmittels (Ethanol) an.  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%.

Beschichtungslösungen des Systems  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH zeigten somit eine bemerkenswerte Langzeitstabilität, selbst nach einer Lagerzeit von zwei Jahren war keine Trübung bzw. kein Niederschlag zu erkennen.

#### 4.2.2.3 Thermisches Verhalten

Neben der Art des Precursorsystems kommt der Temperaturbehandlung der abgeschiedenen Schichten besondere Bedeutung zu. So soll gewährleistet sein, dass zum einen die in der Beschichtungslösung enthaltenen Bestandteile wie Lösungsmittel, Additive und Metallliganden bei der Prozesstemperatur größtenteils ausgetrieben sind, zum anderen das angestrebte Schichtmaterial in der gewünschten Kristallinität vorliegt. Bei der Herstellung ternärer Phasen ist darüber hinaus eine Phasenseparation zu unterdrücken.

Zur qualitativen Beurteilung der thermischen Charakteristik der Beschichtungslösungen wurden diese zunächst mittels TG-DTA untersucht, wobei zusätzlich die Möglichkeit bestand, die sich beim Aufheizen entwickelnden Gase sowohl mittels FTIR, als auch mittels MS zu analysieren. Da die getrockneten Lösungen jedoch keine definierte Zusammensetzung besaßen, erschien es zweckmäßig, thermische Vorgänge lediglich qualitativ und unterschiedliche Proben vergleichend auszuwerten. Das Hauptaugenmerk galt dabei der Zersetzungstemperatur des Precursorsystems, d. h. der Temperatur, bei der eine Gewichtskonstanz eintrat.

Ein Vergleich des thermischen Verhaltens von  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  und deren Kombination in EtOH zeigt, dass die Zersetzungstemperatur des Gemischs mit etwa  $580^\circ\text{C}$  höher ist, als die der einzelnen Verbindungen (Abb. 4.13,  $\sim 330^\circ\text{C}$  für  $\text{ZnCl}_2$  und  $\sim 400^\circ\text{C}$  für  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ). Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass es bei einer Kombination der beiden Verbindungen zu Reaktionen kommt, die zu einem veränderten Trocknungsverhalten der

Lösung führen. Tatsächlich zeigten Schichten, die von Lösungen der Einzelkomponenten in EtOH hergestellt wurden zum einen unzureichende Benetzungseigenschaften ( $\text{ZnCl}_2$  in EtOH), zum anderen leichte Trübung ( $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH), während die Kombination beider Verbindungen Schichten hoher optischer Qualität lieferte. Die DTA-Kurve einer Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH zeigt zwei Peaks mit Maxima bei  $127^\circ\text{C}$  bzw.  $581^\circ\text{C}$  (Abb. 4.13 (c)), welche auf zwei getrennt voneinander ablaufende endotherme Zerfallsreaktionen zurückzuführen sind (s. u.). Des Weiteren ist in Abb. 4.13 (c) zu sehen, dass eine Variation des Zn-Gehalts der Lösungen im Bereich von 65 bis 75 mol% Zn kaum Einfluss auf die Zersetzungstemperatur hat.

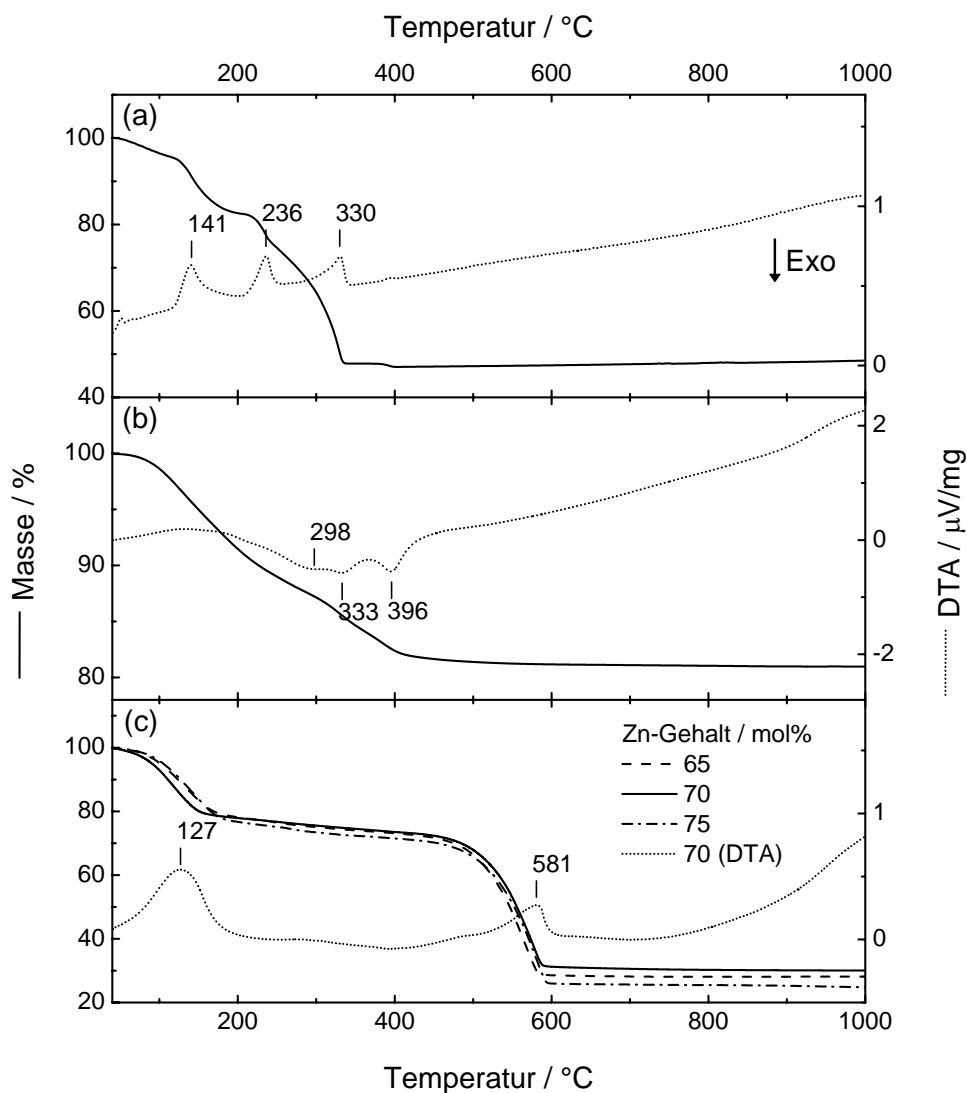


Abb. 4.13. Ergebnisse der TG-DTA Analysen von (a)  $\text{ZnCl}_2$ , (b)  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  und (c)  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Heizrate 10 K/min. Lösungen getrocknet bei  $40^\circ\text{C}$  während 24 h.

Im Rahmen einer genaueren Untersuchung der thermischen Zersetzung von  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH werden die einzelnen Zersetzungsschritte deutlich (Abb. 4.14 und Abb. 4.15). Der in Abb. 4.14 dargestellte, bereits bei ca.  $60^\circ\text{C}$  einsetzende Massenverlust fällt bei  $131^\circ\text{C}$  am



stärksten aus, was an der zugehörigen DTG-Kurve zu erkennen ist. Parallel zu diesem starken Abfall der Probenmasse ist sowohl in der Gram-Schmidt Kurve als auch für  $m/z = 18$  ein Maximum zu erkennen. Eine genauere Betrachtung des zugehörigen FTIR-Gasspektrums bei dieser Temperatur zeigt, dass es sich um eine Freisetzung von Wasser handelt (Spektrum A in Abb. 4.15). Die in der DTA-Kurve beobachteten exothermen Peaks bei 333 und 396°C sind gemäß dem Verlauf der Kurve  $m/z = 44$  und dem bei diesen Temperaturen beobachteten IR-Spektrum auf die Entstehung von  $\text{CO}_2$  (Spektrum C in Abb. 4.15) und die parallel ablaufende Kristallisation von  $\text{SnO}_2$  zurückzuführen.

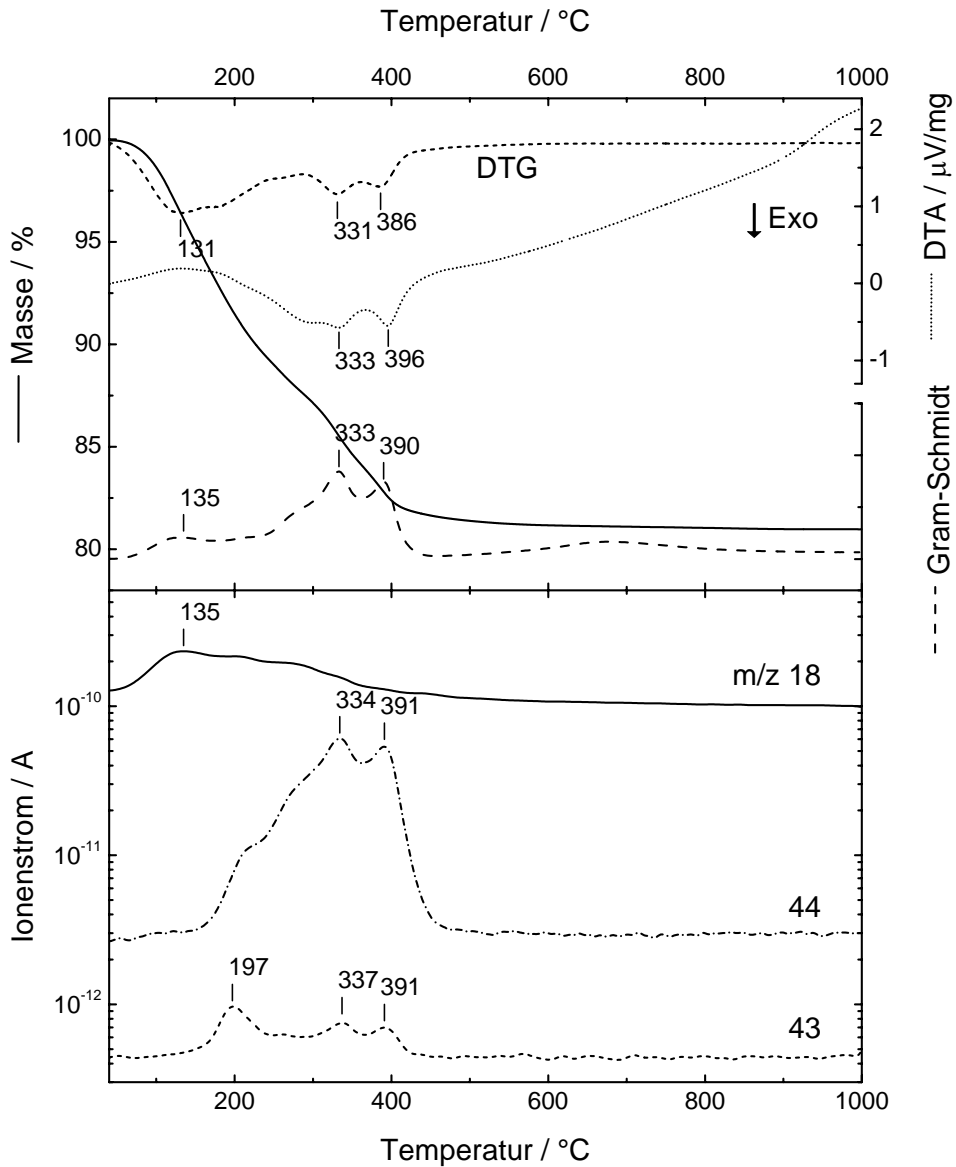


Abb. 4.14. Ergebnisse der TG-DTA Analyse von  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH bei einer Heizrate von 10 K/min. Lösung getrocknet bei 40°C während 24 h.

Auffallend ist der nahezu identische spiegelbildliche Verlauf der DTA- und Gram-Schmidt-Kurve. Oberhalb von etwa 450°C ist die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beendet, woraufhin

Massenkonstanz eintritt und weder MS noch FTIR die Entstehung von weiteren Gasen zeigen. Neben Wasser und CO<sub>2</sub> kann bei 197°C die Entstehung einer geringen Menge Organik nachgewiesen werden, die sich sowohl im Massenspektrum ( $m/z = 43$ , C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> von Isopropyl-Derivaten) als auch mittels FTIR (Markierung bei der Wellenzahl 2945 cm<sup>-1</sup> in Spektrum B der Abb. 4.15, C-H-Schwingungsbanden) beobachten lässt und auf die Abspaltung der verbleibenden tert-Butoxidgruppen zurückzuführen ist.

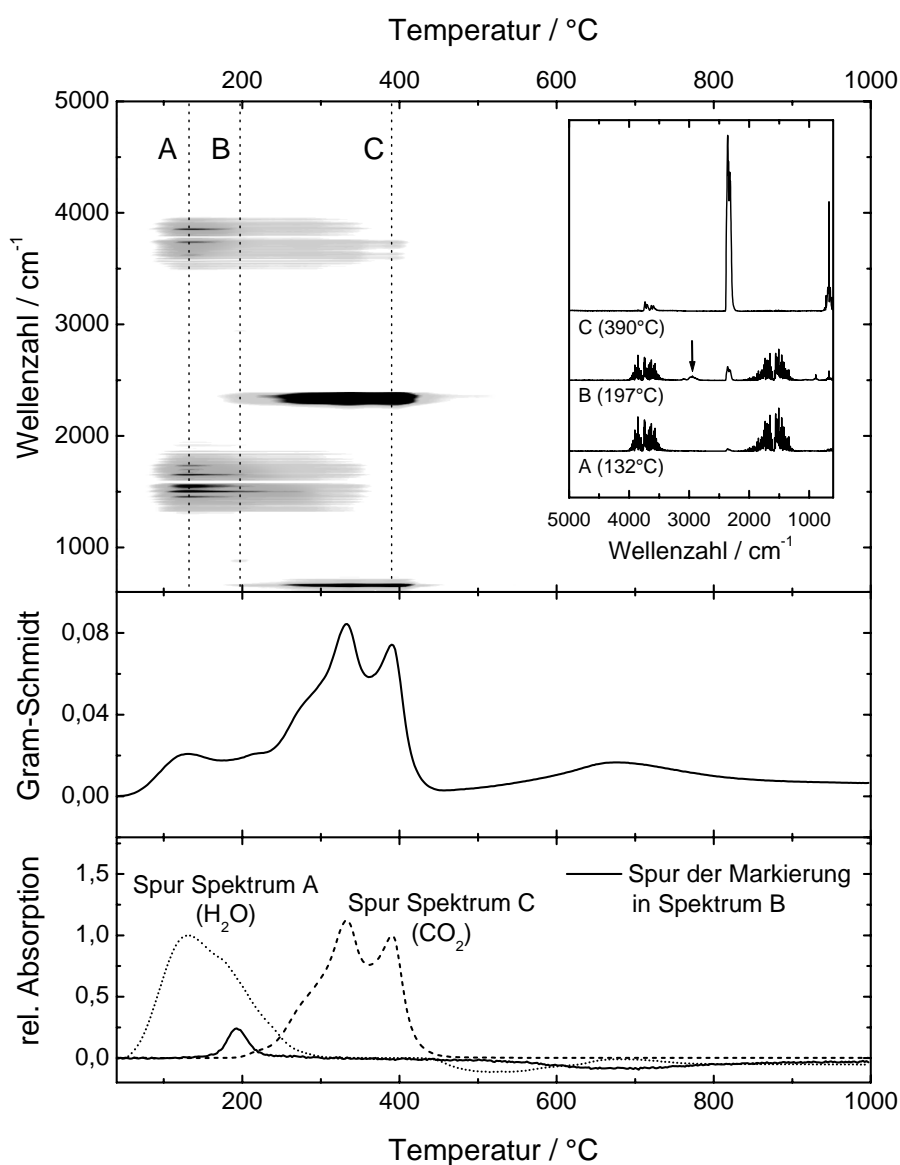


Abb. 4.15. FTIR-Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte der TG-DTA Messung aus Abb. 4.14.

Die thermische Analyse einer kombinierten Lösung von ZnCl<sub>2</sub> und Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> in EtOH mit einer Heizrate von 10 K/min (Abb. 4.16 und Abb. 4.17) zeigt ebenfalls Wasser ( $m/z = 18$ ) und CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ) als Hauptzersetzungsprodukt, zusätzlich bei Temperaturen oberhalb von

600°C die Entwicklung von chlorhaltigen Verbindungen mit einer maximalen Intensität bei 800°C ( $m/z = 35$  in Abb. 4.16,  $\text{Cl}^+$ ).

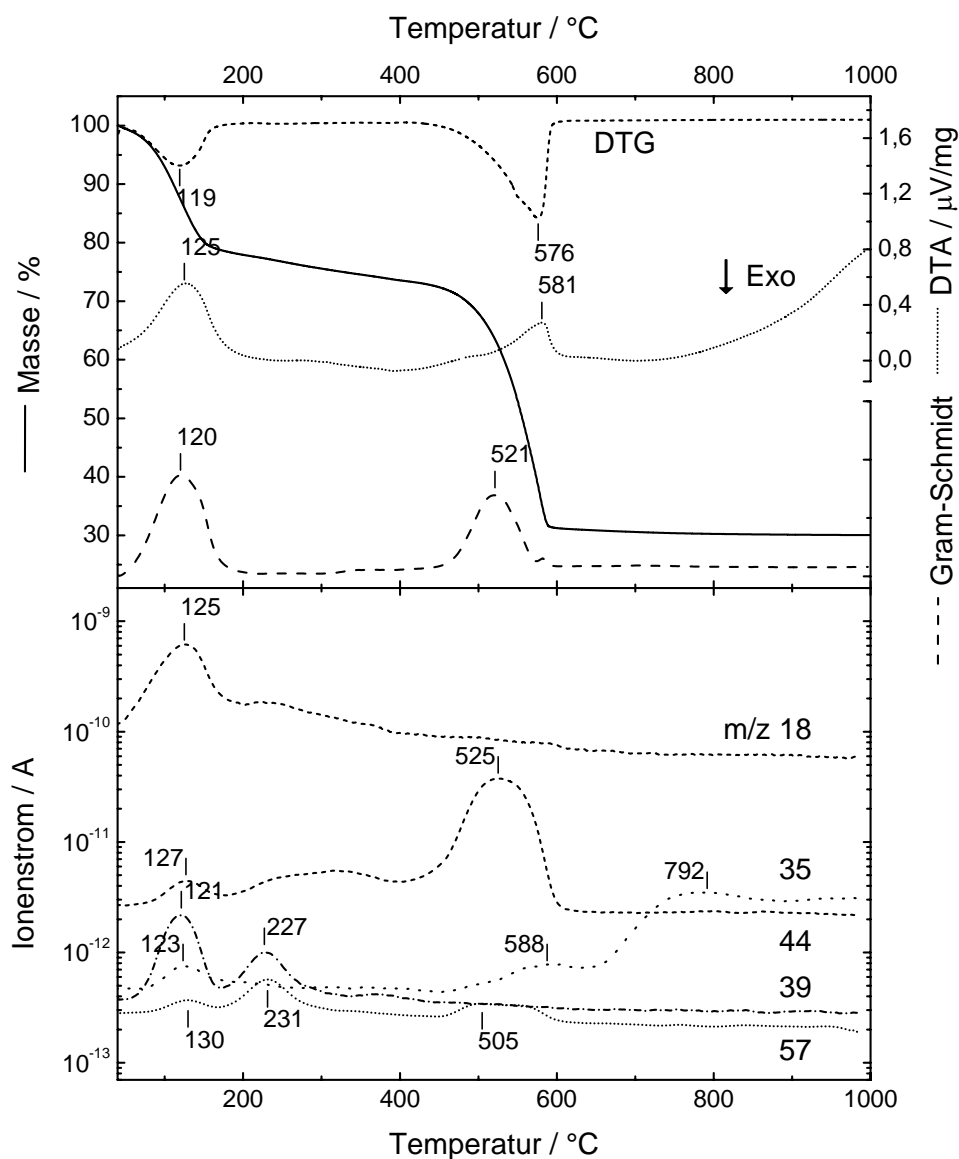


Abb. 4.16. Ergebnisse der TG-DTA Analyse von  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH (Zn-Gehalt 70 mol%) bei einer Heizrate von 10 K/min. Lösung getrocknet bei 40°C während 24 h.

Der Temperaturbereich der Freisetzung von Wasser (120 - 130°C) ist mit dem des reinen Alkoxids in Ethanol vergleichbar, die  $\text{CO}_2$ -Freisetzung (520°C) ist jedoch zu höheren Temperaturen hin verschoben. Dies kann sowohl im Verlauf der diskreten  $m/z$ -Kurven in Abb. 4.16 als auch an den Spuren der FTIR-Spektren A und B in Abb. 4.17 beobachtet werden. Sowohl die differentielle TG- als auch die DTA-Kurve zeigen schließlich bei 576 bzw. 581°C den Ablauf einer weiteren Reaktion, unmittelbar gefolgt vom Eintreten der Gewichtskonstanz ab ca. 580°C.

Die horizontale Verschiebung der Peaks von DTA- und Gram-Schmidt-Kurve deutet auf unterschiedlich ablaufende Prozesse hin. Während der Verlauf der Gram-Schmidt Kurve eine Aussage über die sich im Laufe des Zersetzungsprozesses entwickelnden IR-aktiven Gase erlaubt, ist der bei 581°C beobachtete endotherme Prozess auf eine strukturelle Umwandlung innerhalb der untersuchten Probe ohne eine parallel ablaufende Gasentwicklung zurückzuführen.

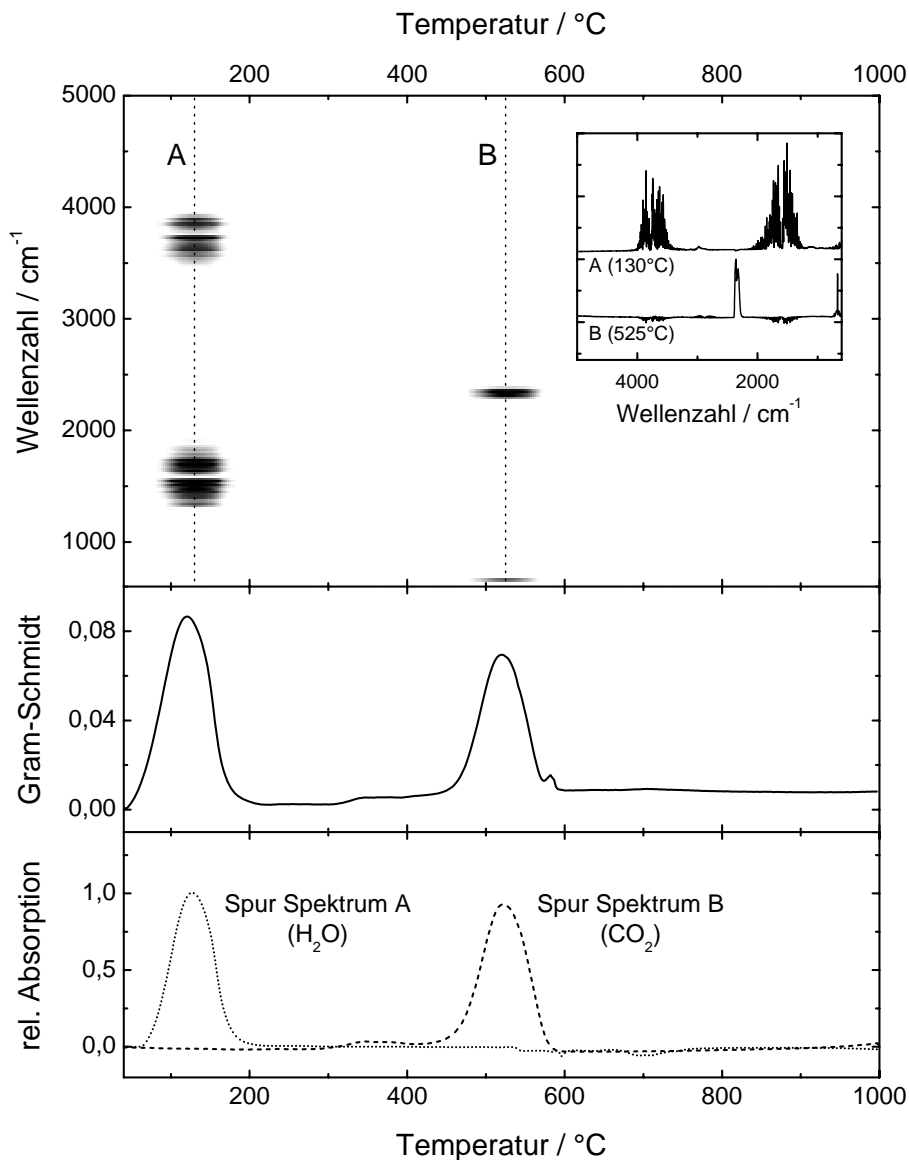


Abb. 4.17. FTIR-Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte der TG-DTA Messung aus Abb. 4.16.

Die röntgenografische Analyse der aus den TG-DTA-Messungen erhaltenen Pulver ist in Abb. 4.18 wiedergegeben. Hierzu wurde das Temperaturprogramm mit der gleichen Heizrate, jedoch nur bis zu der entsprechenden Temperatur angefahren und die Probe anschließend zum Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb des TG-DTA-Ofens belassen.

Erste Anzeichen von kristallinem  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  sind ab  $550^\circ\text{C}$  zu erkennen. Die Kristallitgröße der  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Kristallite steigt mit zunehmender Temperatur an, wobei für Temperaturen bis  $600^\circ\text{C}$  ein eingeschränktes Kristallwachstum zu beobachten ist. Oberhalb von  $600^\circ\text{C}$ , also etwas oberhalb der aus den TG-DTA-Messungen ermittelten Zersetzungstemperatur von  $580^\circ\text{C}$ , wird eine höhere Wachstumsrate der Kristallite beobachtet. Demzufolge scheint die zu der Nukleation parallel ablaufende Zersetzungsreaktion das Kristallwachstum so lange zu unterdrücken, bis die Zersetzung der Beschichtungslösung beendet ist. Das Eintreten der Kristallisation von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  war in den DTA-Kurven entsprechender Proben aufgrund der stark endothermen Zersetzungsreaktion bei  $581^\circ\text{C}$  nicht zu erkennen. Die unmittelbare bzw. teilweise simultane Abfolge von Zersetzung des Precursorsystems und Nukleation konnte bereits an vergleichbaren Systemen beobachtet werden. Anhand von IR-spektroskopischen Untersuchungen zur Kristallisation von Ba bzw.  $\text{SrTiO}_3$ , welche aus niedrigzersetzenden ( $450 - 550^\circ\text{C}$ ) Precursoren hergestellt wurden, konnte ein Einsetzen der Keimbildung unmittelbar im Anschluss an die Pyrolyse der Precursoren festgestellt werden [604].

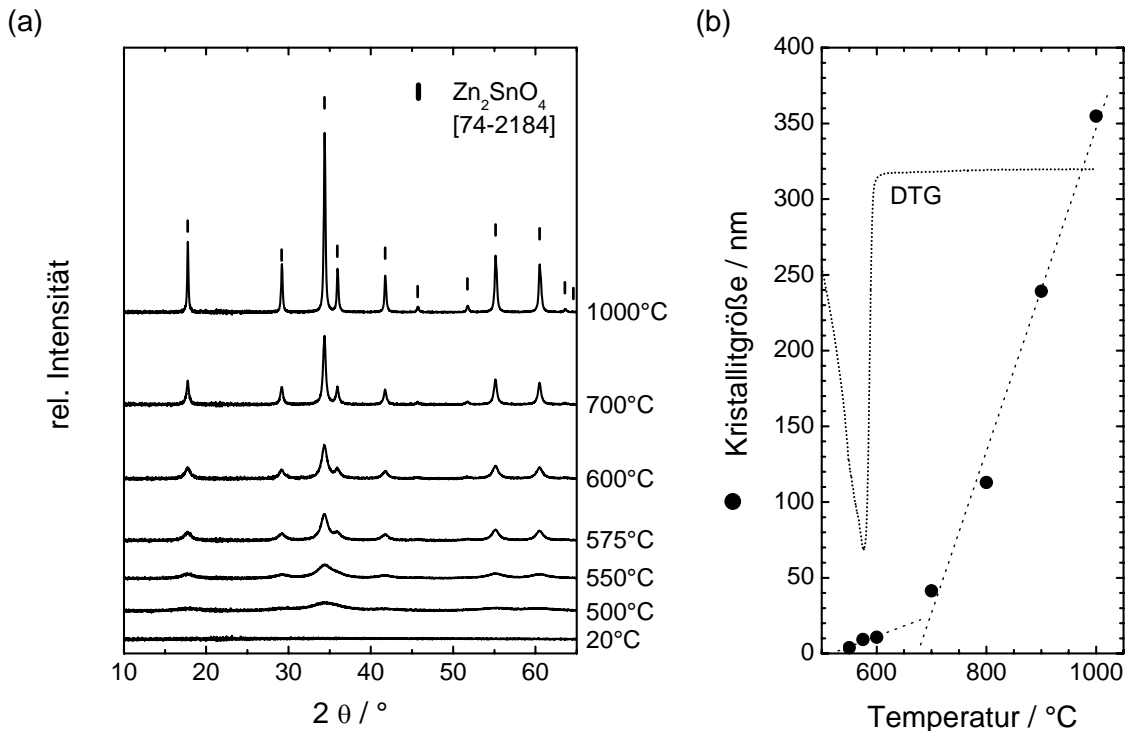


Abb. 4.18. Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Kristallinität der TG-DTA-Probe  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH (Zn-Gehalt 70 mol%) bei einer Heizrate von 10 K/min (s. auch Abb. 4.16 bzw. Abb. 4.17). Lösung getrocknet bei  $40^\circ\text{C}$  während 24 h. (a) XRD-Spektren nach Behandlung bei verschiedenen Temperaturen (mit Untergrundkorrektur) und (b) daraus errechnete (311)-Kristallitgrößen (nach Scherrer) in Abhängigkeit der Temperatur, zum Vergleich ist der aus Abb. 4.16 gezeigte Verlauf der DTG-Kurve angegeben.

Die hier beobachtete Kristallisationstemperatur von ca.  $550^\circ\text{C}$  liegt deutlich tiefer, als es für sonstige nass-chemisch hergestellte Proben beobachtet wurde. Durch Cofällung und

anschließende Temperaturbehandlung gewonnenes Pulver zeigt beispielsweise eine exotherme Kristallisation von  $Zn_2SnO_4$  erst bei  $720^\circ\text{C}$  [605].

Wird die Beschichtungslösung einem dem Beschichtungsprozess ähnlichen Temperaturprogramm unterzogen, erniedrigt sich bei geringerer Heizrate die Zersetzungstemperatur des Precursorsystems. Abb. 4.19 zeigt das Ergebnis einer TG-DTA Messung, der das Temperaturprogramm B mit  $T_S = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 100\text{ min}$  und  $r_S = 5\text{ K/min}$  zu Grunde liegt.

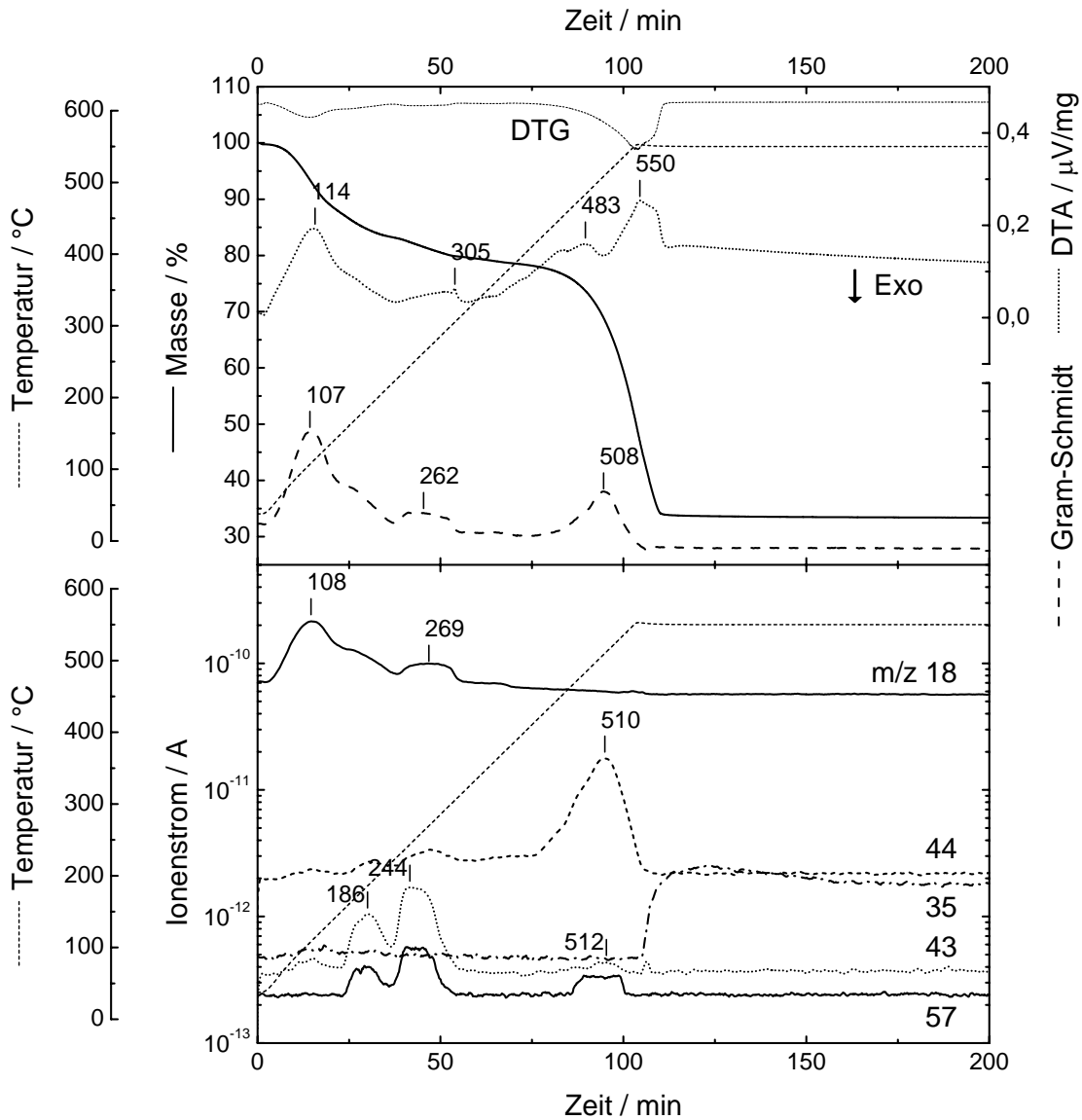


Abb. 4.19. Ergebnisse der TG-DTA Analyse von  $ZnCl_2 / Sn(O^iBu)_4$  in EtOH (Zn-Gehalt 70 mol%) bei einer Heizrate von 5 K/min und anschließendem Halten der Maximaltemperatur von  $550^\circ\text{C}$  während 100 min. Lösung getrocknet bei  $40^\circ\text{C}$  während 24 h.

Auch hier bilden Wasser und  $\text{CO}_2$  die Hauptzersetzungsprodukte, wobei sich im Falle der Wasserfreisetzung ein zweistufiger Prozess bei 108 und  $270^\circ\text{C}$  andeutet. Infolgedessen

finden sich die entsprechenden Maxima bei den Temperaturen  $\sim 110^\circ\text{C}$  und  $\sim 510^\circ\text{C}$  sowohl in den zeitlichen Verläufen der Kurven  $m/z = 18$  und  $m/z = 44$  (Abb. 4.19) als auch in den Spuren der FTIR Spektren (Spektren A und C in Abb. 4.20).

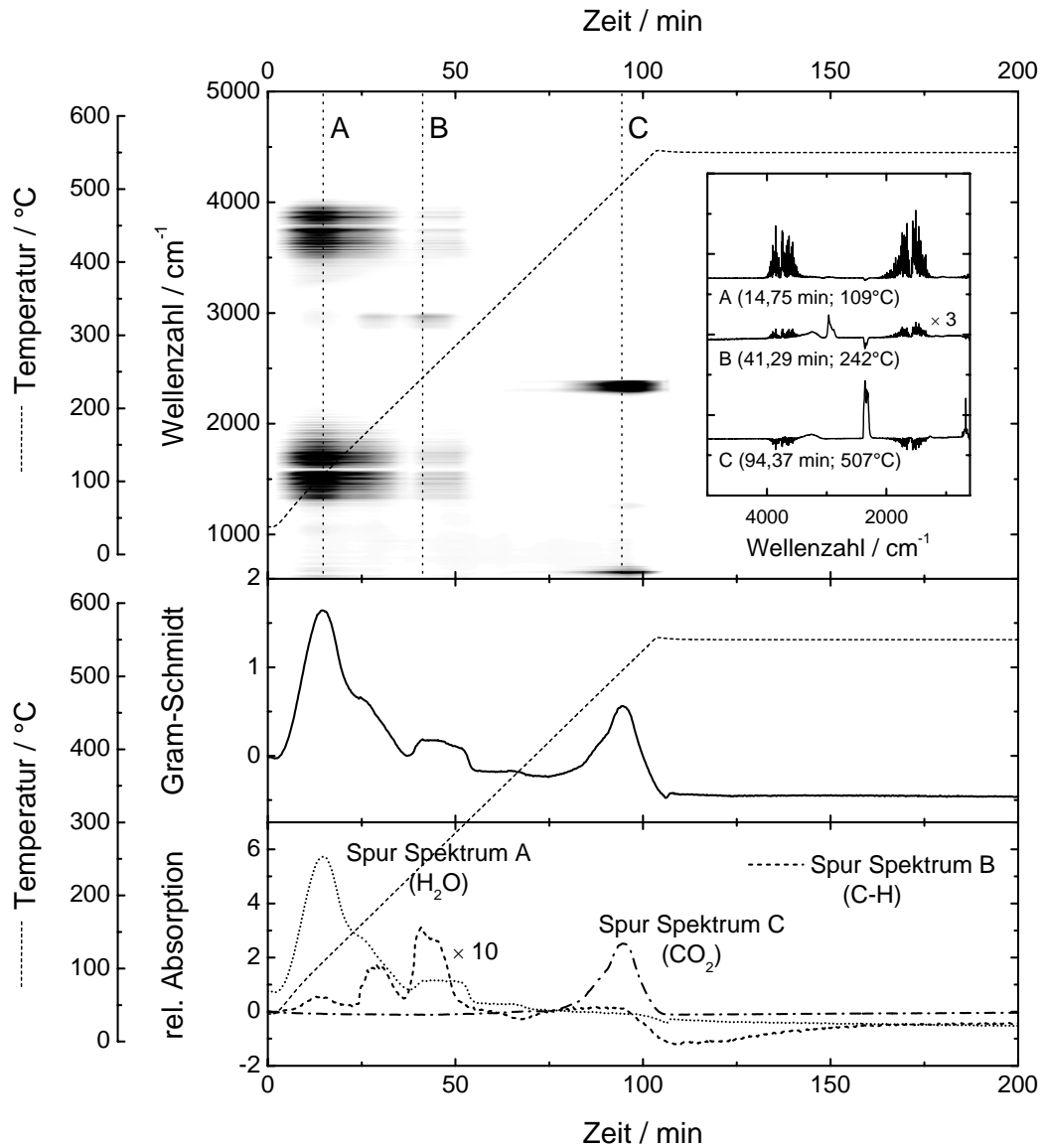


Abb. 4.20. FTIR-Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte der TG-DTA Messung aus Abb. 4.19.

Ein endothermer Prozess bei  $550^\circ\text{C}$  deutet auch hier auf einen der pyrolytischen Zersetzung nachgelagerten Prozess hin, der die Gewichtskonstanz der Probe einleitet und weder von massenspektrometrisch- noch IR-aktiven Abläufen begleitet wird. Das Entweichen organischer Verbindungen bei Temperaturen zwischen  $180$  und  $250^\circ\text{C}$  wird insbesondere anhand der FTIR-Messungen (Wellenzahlen von  $2830$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) im oberen Teil der Abb. 4.20 deutlich und kann auch in den Masseverläufen für  $m/z = 43$  und  $m/z = 57$  in Abb. 4.19 abgelesen werden.

Ein Anstieg der Kurve  $m/z = 35$  ( $\text{Cl}^+$ ) setzt erst bei Erreichen der Maximaltemperatur ein und steht damit in Einklang mit vorhergehenden Beobachtungen (s. Abb. 4.16), die Intensität bleibt während der gesamten Heizdauer auf konstantem Niveau.

#### 4.2.2.4 Beschichtungsverhalten

Die Untersuchung des Beschichtungsverhaltens von Lösungen kann wichtige Erkenntnisse über die Trocknungsvorgänge während des Beschichtungsvorganges liefern. Die Optimierung der Schichtmorphologie kann dabei zum einen durch eine Variation der Beschichtungsparameter (Beschleunigung, maximale Rotationsgeschwindigkeit, Rotationsdauer bei maximaler Drehzahl), zum anderen auch durch eine Änderung der Lösungszusammensetzung (Lösungsmittel, Konzentration der Precursoren, Additive) realisiert werden.

Abb. 4.21 zeigt den Einfluss der bei der Beschichtung gewählten Rotationsgeschwindigkeit auf die Dicke der ausgeheizten Schicht für unterschiedlich konzentrierte Lösungen von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 70 mol%. Der parallele Verlauf der drei Messkurven deutet darauf hin, dass die Trocknungsvorgänge während der Beschichtung von der Konzentration der Lösung innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs unabhängig sind. Ein Vergleich der Messdaten mit der zusätzlich in der Abbildung gezeigten Proportionalität der Gl. (2.43) (Seite 70) bestätigt, dass die Ausdünnungsrate der Schicht, vor allem für hohe Konzentrationen, im Wesentlichen von der Verdampfung des Lösungsmittels bestimmt wird und die Flüssigkeitsströmung der aufgetragenen Lösung im Rahmen der hier gewählten kurzen Rotationsdauer (bei maximaler Drehzahl) von 30 s für mittlere Rotationsgeschwindigkeiten ( $500 - 2000 \text{ min}^{-1}$ ) gegen Ende des Beschichtungsprozesses vernachlässigbar ist [531]. Dieses Verhalten der Beschichtungslösung gewährleistet eine kurze Beschichtungsdauer und beugt der Bildung von Schichtfehlern während des Ausheizens vor.

Niedrige Rotationsgeschwindigkeiten ( $200 \text{ min}^{-1}$ ) und kurze Rotationszeiten bei maximaler Rotationsgeschwindigkeit führen aufgrund geringer Zentrifugalkraft zu unzureichendem Abschleudern überschüssiger Lösung, was eine mangelhafte Benetzung des Substrates zur Folge hat. Die so beobachtete Schichtdicke ist größer als jene, die von den gängigsten Modellen vorausgesagt wird, und somit wird eine Abhängigkeit von  $d_f \propto \omega^{-b}$  mit  $b > 0,5$  beobachtet [606]. Da die Verdampfungsrate des Lösungsmittels nach Gl. (2.42) (Seite 70) mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit steigt, führt eine deutlich vor dem durch Flüssigkeitsströmung bedingten Ausdünnen des Flüssigkeitsfilmes einsetzende Verdampfung zur Rissbildung, was für Rotationsgeschwindigkeiten von über  $3000 \text{ min}^{-1}$  beobachtet werden konnte. Oberhalb dieses Bereichs ist die finale Schichtdicke unabhängig von der Beschichtungsdauer und der Rotationsgeschwindigkeit und erreicht somit einen Grenzwert, der nur noch von der Konzentration der Beschichtungslösung abhängt.



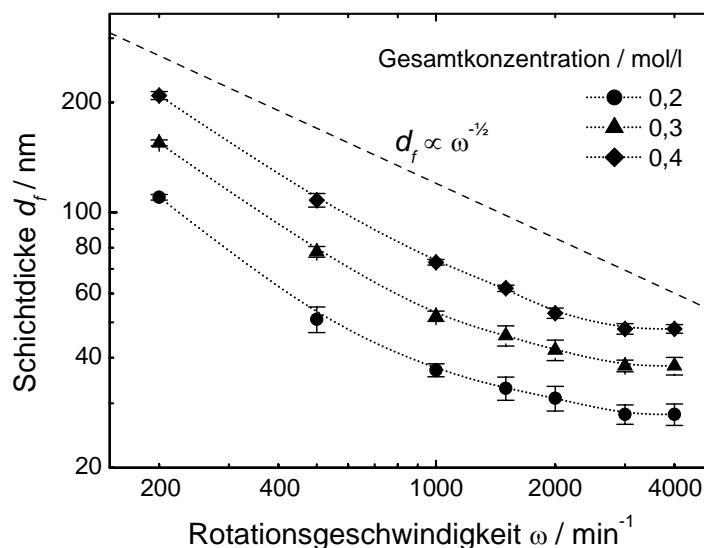


Abb. 4.21. Abhängigkeit der Schichtdicke (nach Ausheizen) von der Rotationsgeschwindigkeit des Substrates während der Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas. Beschichtet wurde 24 h nach der Lösungsherstellung. Lösung  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm A ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 1$  h).

Es war nur teilweise möglich, die abgeschiedene Schicht vor dem Ausheizen mit dem verwandten Lösungsmittel durch Abspülen vom Substrat zu entfernen, was darauf hindeutet, dass ein beträchtlicher Teil des Precursorsystems als unlösliches chemisches Gel vorliegt, also schon eine deutliche Kondensation eingetreten war. Der Einfluss der Konzentration der Beschichtungslösung ( $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 70 mol%) auf die Dicke und die Oberflächenrauigkeit der ausgeheizten Schichten ist in Abb. 4.22 aufgetragen. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Lösungskonzentration ab einer Gesamtkonzentration von 0,2 mol/l. Unterhalb dieses Wertes übersteigt der Rauwert der Schichten eine für hohe optische Qualität notwendige Obergrenze und erreicht einen Wert von 4,2 nm. Ist der Anteil der Gel-bildenden Spezies ( $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ) gering, kann das Lösungsmittel leicht verdampfen. Die daraus resultierende schnelle Kondensation der Precursoren führt aufgrund mangelnder Vernetzung untereinander zu einer Phasenseparation und der Ausbildung von Agglomeraten und somit zu einer erhöhten Oberflächenrauigkeit der Schicht.

Auch hier bestätigt sich, aufgrund der linearen Abhängigkeit von Schichtdicke und Konzentration, der von *Meyerhofer* gefundene Zusammenhang zwischen Viskosität und finaler Schichtdicke für das untersuchte Precursorsystem, da die Viskosität gemäß Abb. 4.12 durch ein Polynom 3. Grades mit der Konzentration der Beschichtungslösung verknüpft ist (s. Kap. 4.2.2.2, S. 115).

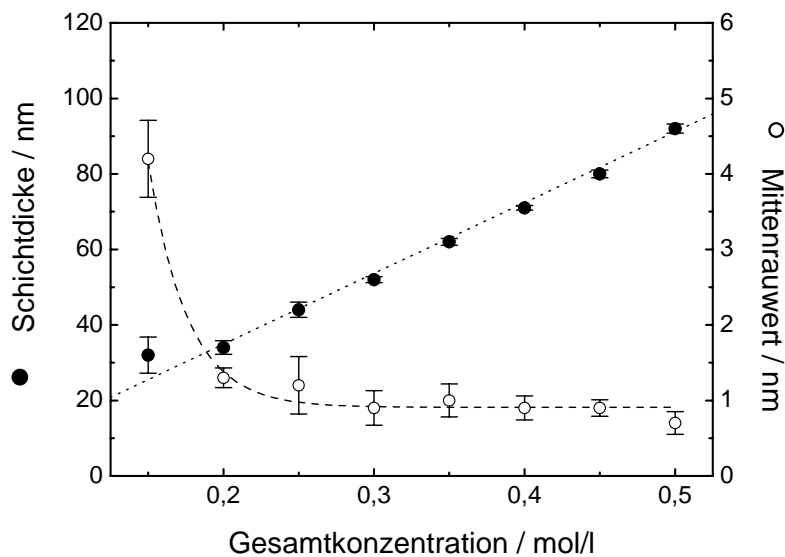


Abb. 4.22. Abhängigkeit der Schichtdicke und des mittleren Rauwerts (nach Ausheizen) von der Gesamtkonzentration der Beschichtungslösung. Beschichtet wurde 24 h nach der Lösungsherstellung. Lösung  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas ( $\omega = 1000 \text{ min}^{-1}$ ), jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm A ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 1 \text{ h}$ ).

### 4.2.3 Schichtausbildung

Die bereits in Kap. 2.8.2 beschriebenen Vorgänge der Nukleation und des Kristallwachstums haben entscheidenden Einfluss sowohl auf die Art der nach dem Aushärten vorliegenden kristallinen Phase als auch auf deren Kristallitgröße. Somit sind die während der Temperaturbehandlung ablaufenden Prozesse entscheidend für die im Nachhinein beobachteten physikalischen Eigenschaften des hergestellten Schichtmaterials.

Eine Kontrolle von Nukleation und Kristallwachstum kann einerseits über die Zusammensetzung der Beschichtungslösung (Art des Precursors und Lösungsmittels, Zusatz von Additiven), andererseits durch eine entsprechende Temperaturbehandlung erfolgen. Da die Auswahl geeigneter Precursoren, Lösungsmittel und Additive zur Herstellung ternärer Phasen im System  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  bereits im Vorfeld detaillierter Untersuchungen zur Temperaturbehandlung erfolgte (Kap. 4.2.1) und mehr von kristallografischen und morphologischen Argumenten bestimmt war, steht nun die Optimierung der Schichteigenschaften des ausgewählten Precursorsystems im Hinblick auf optische und elektrische Eigenschaften (Kap. 4.2.4) im Vordergrund.

Im Rahmen der Schichtausbildung stehen prinzipiell folgende Parameter zur Verfügung:

- Heizrate (evtl. + Vortrocknung)
- Sintertemperatur
- Sinterzeit
- Sinteratmosphäre
- Nachbehandlung

Im Folgenden soll zunächst ein Überblick über die im System ZnO - SnO<sub>2</sub> erhaltenen Phasen gegeben werden, um anschließend den Einfluss von Sintertertemperatur und -dauer der Aushärtung auf das entstehende Schichtmaterial für bestimmte Zusammensetzungen aufzuzeigen.

#### 4.2.3.1 Beobachtete Phasen

Die in Abb. 4.23 gezeigten Röntgenbeugungsspektren geben einen Überblick über die bei 600°C nach einer Sinterdauer von 2 h beobachteten Phasen. Die Beschichtungslösungen enthielten variierende Zn/Sn - Verhältnisse, wobei die Gesamtmetallkonzentration bei 0,4 mol/l konstant gehalten wurde. Die so mittels Rotationsbeschichtung (1000 min<sup>-1</sup>) erhaltenen Schichten wiesen Schichtdicken zwischen 65 und 80 nm und Trübungswerte unter 0,3% auf (profilometrisch ermittelte mittlere Rauwerte 1 - 4 nm).

Anhand von Abb. 4.23 ist ersichtlich, dass Schichten, die aus Lösungen mit Zn-Gehalten zwischen 65 und 72 mol% hergestellt wurden, ausschließlich Reflexe von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> zeigen, wobei für einen Zn-Gehalt von 70 mol% das Maximum der Kristallitgröße zu finden ist (Abb. 4.24). Dieser Umstand führt unter Berücksichtigung der Ausführungen in Kap. 4.2.2.1 (d. h. kein Materialverlust bei 600°C und gute Übereinstimmung zwischen Zn-Gehalten der Lösungen und denen der Schichten) zu der Frage, ob es für die von der Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Stöchiometrie abweichenden Zusammensetzungen des Schichtmaterials entweder zu einer Segregation von röntgenamorphen<sup>8</sup> Anteilen kommt oder sowohl ZnO als auch SnO<sub>2</sub> eine gewisse Löslichkeit (mindestens 5,3% bzw. 1,6%) in Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> besitzen. *Poepelmeier et al.* [283] konnten anhand von Röntgenbeugungsanalysen an Pulvern, die durch Festkörperreaktionen bei 1250°C erhalten wurden, und der daraus ermittelten unveränderten Gitterkonstanten keine Löslichkeit von ZnO oder SnO<sub>2</sub> in Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> feststellen. Es scheint also keine thermodynamisch stabile feste Lösung der binären Randverbindungen in Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> zu existieren. In dünnen Schichten hingegen wurde häufig beobachtet, dass, im Vergleich zu Festkörperreaktionen, bei niedrigen Temperaturen ein Vorliegen von metastabilen Phasen bzw. festen Lösungen möglich ist [607-609].

---

<sup>8</sup> Der Begriff *röntgenamorph* ist in der Literatur nicht genau definiert, wird jedoch meist beschrieben als ein Zustand von Materie, die bei Röntgenbeugungsuntersuchungen, im Gegensatz zu kristallinen Substanzen, keine scharfen, sondern nur wenige diffuse Interferenzen bei kleinen Beugungswinkeln zeigen. Im Rahmen der Arbeit wird ein generelles Fehlen von eindeutig zuzuordnenden Reflexen geringer Halbwertsbreite als röntgenamorphes Verhalten bezeichnet, wobei dies auch eine Folge sowohl von geringen kristallinen Anteilen (< 5 Vol%) bezogen auf das gesamte Schichtmaterial als auch von sehr kleinen Kristalliten (< 5 nm) sein kann, demzufolge keine Amorphizität im engeren Sinne darstellt.

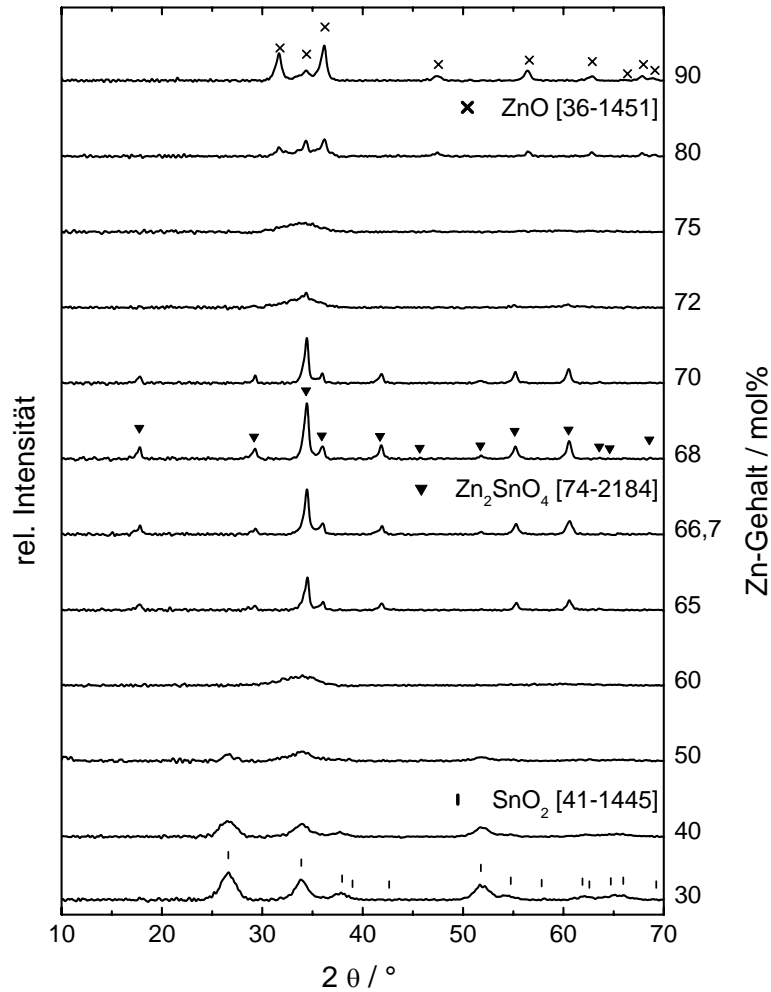


Abb. 4.23. XRD-Spektren von Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen (mit Untergrundkorrektur). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,4 mol/l ZnCl<sub>2</sub> / Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> in EtOH, Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = 600°C, t<sub>S</sub> = 2 h, r<sub>S</sub> = 2 K/min), Schichtdicken zwischen 65 und 80 nm.

Aus Abb. 4.24 ist ersichtlich, dass auch bei höheren Sintertemperaturen (800°C) keine Phasenseparation für Zn-Gehalte im Bereich von 65 bis 72 mol% beobachtet werden kann. Im Falle gesputterter amorpher Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> erstreckte sich der mittels XRD ermittelte Existenzbereich von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nach Tempern der Schichten bei 650°C für 1 h von 50 bis 67 mol% Zn [378].

Neben der ternären Phase Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> zeigen auch die binären Randverbindungen ZnO und SnO<sub>2</sub> bei 600°C nach 2 h Sinterzeit einen erweiterten Existenzbereich. So werden in den entsprechenden Röntgenspektren für Zn-Gehalte von 100 bis 80 mol% bei 600°C lediglich ZnO, bei 800°C und 80 mol% Zn auch kleine Anteile von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> beobachtet. Im Falle des SnO<sub>2</sub> konnte bei 600°C keine zweite Phase über einen Bereich von 0 bis 50 mol% Zn beobachtet werden, wobei bei 800°C für Zn-Gehalte von 50 und 60 mol% sowohl SnO<sub>2</sub> als auch Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> vorlagen. Laut Literaturangaben zeigen schon 5 mol% SnO<sub>2</sub> in ZnO und 10 mol% ZnO in SnO<sub>2</sub> bei 1000 - 1250°C Anteile von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, 2 und 5 mol% ZnO in SnO<sub>2</sub> hingegen nur SnO<sub>2</sub> [283,610]. Demzufolge scheint für Zn-Gehalte nahe den binären

Randverbindungen bei den hier angewandten Temperaturen ein beträchtlicher Teil des Schichtmaterials als metastabile amorphe Matrix vorzuliegen, welche jedoch auch bei Sintertemperaturen von 1000°C auf Kieselglas nicht kristallisierte.

Ein weiterer Blick in die Literatur zeigt, dass in SnO<sub>2</sub> Einkristallen zwar nur 0,7% Löslichkeit von ZnO festgestellt wurde [283], in Pulvern hingegen zwischen 1 mol% [611] und 2,5 mol% [612]. In dünnen, sprühtpyrolytisch abgeschiedenen Schichten wurde eine Löslichkeit von bis zu 7,2 mol% ZnO in SnO<sub>2</sub> festgestellt [368], wobei sich auch hier die Frage stellt, inwiefern der Einbau von Zn in das SnO<sub>2</sub>-Kristallgitter erfolgt bzw. ZnO-Anteile als amorphe Matrix vorliegen.

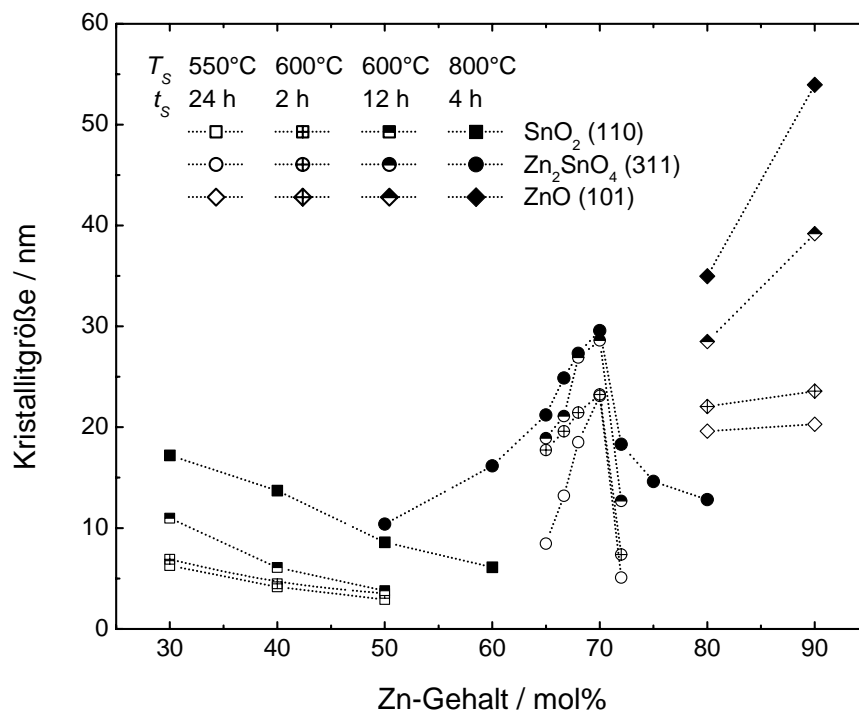


Abb. 4.24. Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Scherrer-Kristallitgröße der kristallinen Phasenanteile des Schichtmaterials, in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas ( $T_s \leq 600^\circ\text{C}$ ) bzw. Kieselglas ( $T_s = 800^\circ\text{C}$ ), Beschichtungslösung 0,4 mol/l  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH. Temperaturprogramm B ( $T_s$  und  $t_s$  wie angegeben,  $r_s = 2 \text{ K/min}$ ), Schichtdicken zwischen 65 und 80 nm.

#### 4.2.3.2 Vortrocknung und Heizrate

Abhängig von der Art der Vorbehandlung der abgeschiedenen Schichten variiert die Kristallinität und Phasenreinheit des endgültigen Schichtmaterials. Abb. 4.25 zeigt eine Übersicht der Extremfälle untersuchter Vorbehandlungen: die Variation der Heizrate einerseits (obere Diffraktogramme) und die Änderung der Trocknungstemperatur (untere Diffraktogramme) andererseits. Alle hier gezeigten Proben wurden anschließend bei einer Sintertemperatur von 600°C während 12 h gehärtet. Während eine Erhöhung der Heizrate durch direktes Einführen des rotationsbeschichteten Glassubstrates in den heißen Ofen zu

einer Phasenseparation und gehemmtem Kristallwachstum führt, kann eine Variation der Vortrocknungstemperatur die vollständige Unterdrückung der Kristallisation des Schichtmaterials bewirken.

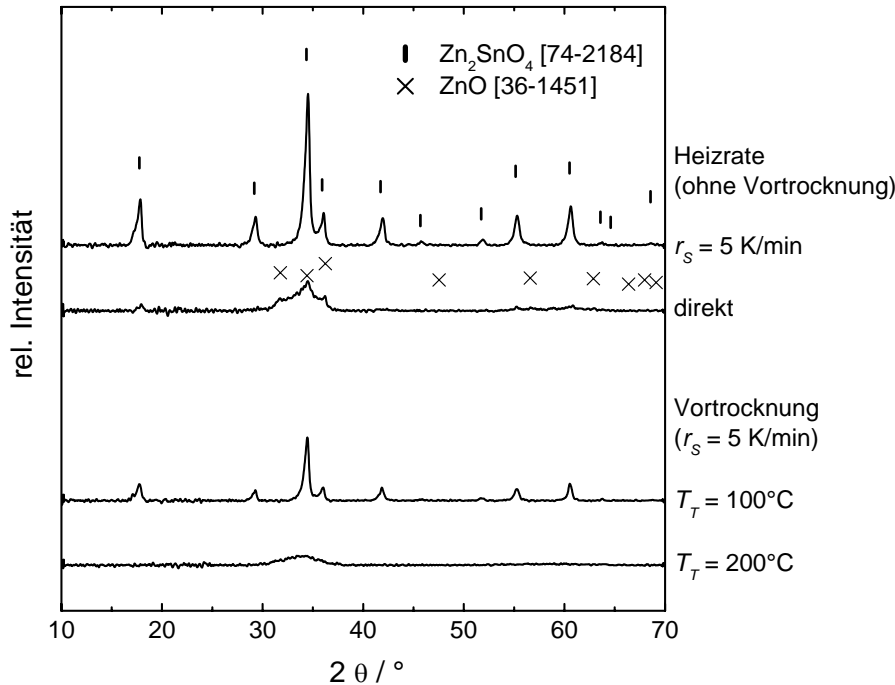


Abb. 4.25. Die nach unterschiedlichen Vorbehandlungen von Schichten im System  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  beobachteten XRD-Spektren des Schichtmaterials (mit Untergrundkorrektur) nach vollständiger Aushärtung. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Beschichtungslösung  $0,4 \text{ mol/l ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%. Temperaturbehandlung wie angegeben ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12 \text{ h}$ ).

Im Falle des hier untersuchten Systems sind Schichten, die aus einer Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 70 mol% hergestellt wurden, bei einer Vortrocknungstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  und anschließendem Sintern bei  $600^\circ\text{C}$  während 12 h (Heizrate  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ) amorph, bei niedrigerer bzw. höherer Temperatur der Vortrocknung sind lediglich Reflexe von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  im Röntgenbeugungsdiagramm der Schichten zu erkennen. Dieser Einfluss der Vortrocknungstemperatur auf die Kristallitgröße des Schichtmaterials nach vollständiger Aushärtung ist in Abb. 4.26 aufgetragen. Ist die nach dem Trocknungsprozess angewandte Sintertertemperatur geringer ( $550$  statt  $600^\circ\text{C}$ ), so ist auch die maximal erreichbare Kristallitgröße geringer. Die beiden abgebildeten Kurven zeigen jedoch einen ähnlichen Verlauf mit einem Bereich amorpher Schichten für Trocknungstemperaturen zwischen  $100$  und  $200^\circ\text{C}$ .

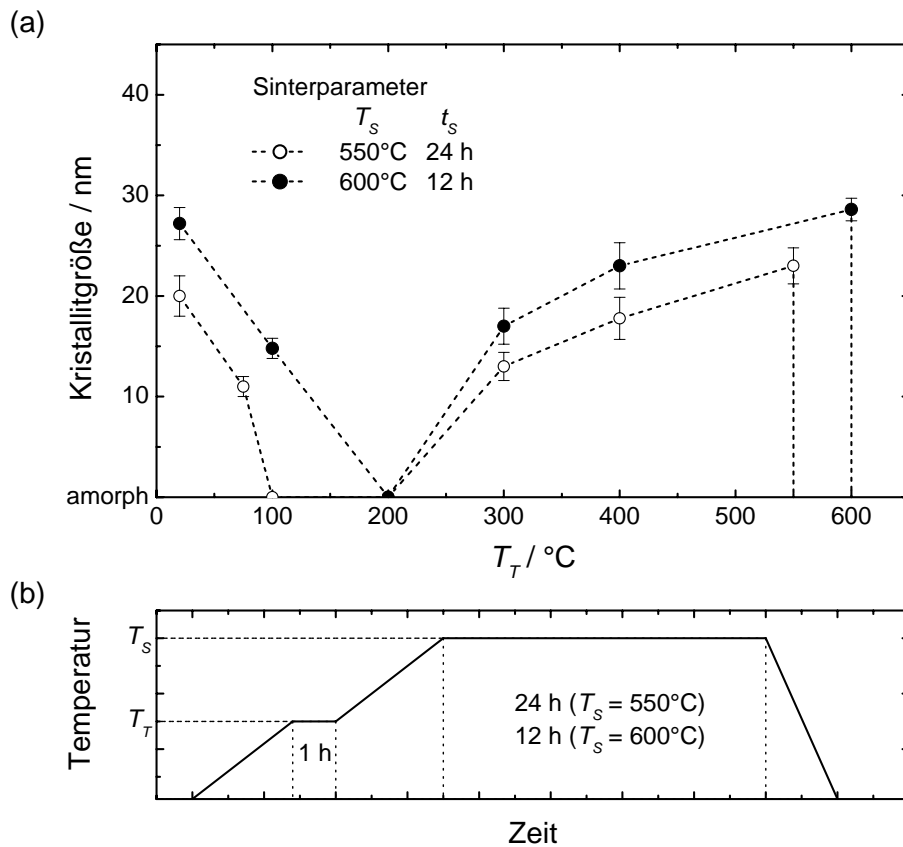


Abb. 4.26. (a) Die nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen beobachteten Kristallitgrößen von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  in Schichten, hergestellt aus einer Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 70 mol%, Gesamtkonzentration 0,4 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm D (siehe (b),  $T_T$  wie in (a) angegeben,  $t_T = 1$  h,  $\circ$ :  $T_s = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 24$  h,  $\bullet$ :  $T_s = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 12$  h,  $r_s = r_T = 5$  K/min). Die Röntgenbeugungsspektren aller hier analysierten Schichten zeigten lediglich Reflexe von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (PDF #74-2184).

Ein Vergleich der oben beschriebenen Beobachtungen mit Ergebnissen von TG-DTA-Messungen an Beschichtungslösungen (Abb. 4.16 und Abb. 4.19 in Kap. 4.2.2.3) gibt einen Hinweis auf die Vorgänge während des Aufheizens der Schichten. Ist die Heizrate niedrig ( $\leq 5$  K/min), erfolgt die Freisetzung von organischen Bestandteilen ( $m/z = 39, 43, 57$ ) bei relativ hohen Temperaturen (186 bzw.  $244^\circ\text{C}$ ), während das Verbrennen der restlichen Organik bei, im Vergleich zu höheren Heizraten, niedrigeren Temperaturen abläuft ( $510^\circ\text{C}$ ,  $m/z = 44$ ). Ist die Heizrate extrem hoch, wie es bei einem Einführen des beschichteten Substrates in den heißen Ofen der Fall ist, kommt es zu einer unzureichenden Freisetzung der organischen Fragmente und einem zu hohen Temperaturen verschobenen Ausbrennen verbleibenden Kohlenstoffs. Dieses unvollständige Austreiben der Organik und die damit einhergehende plötzliche Erstarrung des Gel-Filmes verhindert eine einheitliche Reaktion der Precursorverbindungen und hat eine Phasenseparation zur Folge. Die so gebildete hohe Zahl von Nukleationszentren begünstigt zusätzlich das Wachstum sehr vieler, kleiner Kristallite der einzelnen Phasen.

Ein Vortrocknen der abgeschiedenen Schichten bei  $200^\circ\text{C}$ , also eine Unterbrechung des kontinuierlichen Temperaturanstiegs von  $5$  K/min für  $1$  h, stört die bei dieser Temperatur in

Abb. 4.19 beobachtete Freisetzung von organischen Verbindungen. Die röntgenamorphe Erscheinung einer so behandelten Schicht nach finaler Sinterung bei 600°C für 12 h lässt vermuten, dass eine Trocknung der Schicht im Temperaturbereich des ersten Zersetzungsvorgangs entscheidenden Einfluss auf die bei höheren Temperaturen einsetzende Kristallisation hat und diese gar, nach Befunden aus der Röntgenbeugung, vollständig zu unterdrücken scheint.

Einzelschichten von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , die der elektrischen und optischen Charakterisierung dienen, wurden, ausgehend von den oben beschriebenen Untersuchungen, stets mit einer Heizrate von 2 bis 5 K/min bei mindestens 550°C behandelt, um die bei der entsprechenden Sintertemperatur größtmögliche Kristallitgröße zu erreichen. Um bei der Herstellung von Mehrschichten nicht für jede Einzelschicht das ganze Temperaturprogramm durchlaufen zu müssen, wurden diese nach jedem Beschichtungsprozess bei 300°C vorgetrocknet und schließlich bei Erreichen der gewünschten Schichtanzahl das gesamte System bei der finalen Sintertemperatur ausgehärtet.

### 4.2.3.3 Temperaturbehandlung

Wie bereits in Abb. 4.8 gezeigt wurde, ist bei Temperaturen bis 900°C kein Materialverlust in einer Schicht aus  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  beobachtbar. Abb. 4.27 zeigt den Einfluss der Sintertemperatur auf die Kristallinität des Schichtmaterials. Die Schichten wurden aus einer 0,4 molaren Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 68 bis 72 mol% hergestellt, was in einer Schichtdicke von  $(74 \pm 3)$  nm resultierte. Alle hier untersuchten Einfach-Schichten, welche als phasenreines  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  vorlagen, waren polykristallin und zeigten keine Anzeichen eines orientierten Kristallitwachstums.

Das hier beobachtete Kristallitwachstum mit steigender Temperatur ist aus der Literatur sowohl für Pulver als auch für Schichten verschiedener Materialien hinreichend bekannt [613,614]. Ähnlich den Proben der TG-DTA-Messungen (Abb. 4.18) zeigen auch dünne Schichten auf Glas ab einer Temperatur von 575°C für eine Sinterzeit von 1 h erste Anzeichen kristallinen Zinkstannats (Abb. 4.27 (a)). Die Auftragung der aus den Röntgenbeugungsspektren ermittelten mittleren Kristallitgrößen (Abb. 4.27 (b)) gegen die Sintertemperatur lässt sich ab 600°C linear anpassen, zum Vergleich sind beobachtete Kristallitgrößen von Proben mit abweichender Stöchiometrie angegeben. Auffallend ist das schnellere Kristallitwachstum in Schichten mit einem Zn-Gehalt von 70 mol%. Die Linearität aller drei Messreihen bei höheren Temperaturen lässt vermuten, dass die Geschwindigkeit des Kristallitwachstums unabhängig von der Kristallitgröße, also konstant ist. Die Nullstelle dieser Fit-Kurven liefert einen Wert von 460°C, welcher, unter der Annahme eines kontinuierlichen konstanten Kristallwachstums, als eine für dieses Sol-Gel-System charakteristische Kristallisationstemperatur angesehen werden kann. Betrachtet man im Vergleich dazu die Ergebnisse der DTA-TG-Untersuchungen (Abb. 4.16), so ist festzustellen, dass bei einer Temperatur von 460°C der letzte Zersetzungsschritt vor Erreichen der Gewichtskonstanz eintritt. Das hier beobachtete, von der Zusammensetzung abhängige Kristallitwachstum wurde bereits in Abb. 4.24 deutlich und ist eine Folge von mehr oder weniger stark ausgeprägten Segregationsvorgängen an den Korngrenzen, welche das Wachstum von kristallinen Bereichen positiv bzw. negativ beeinflussen.



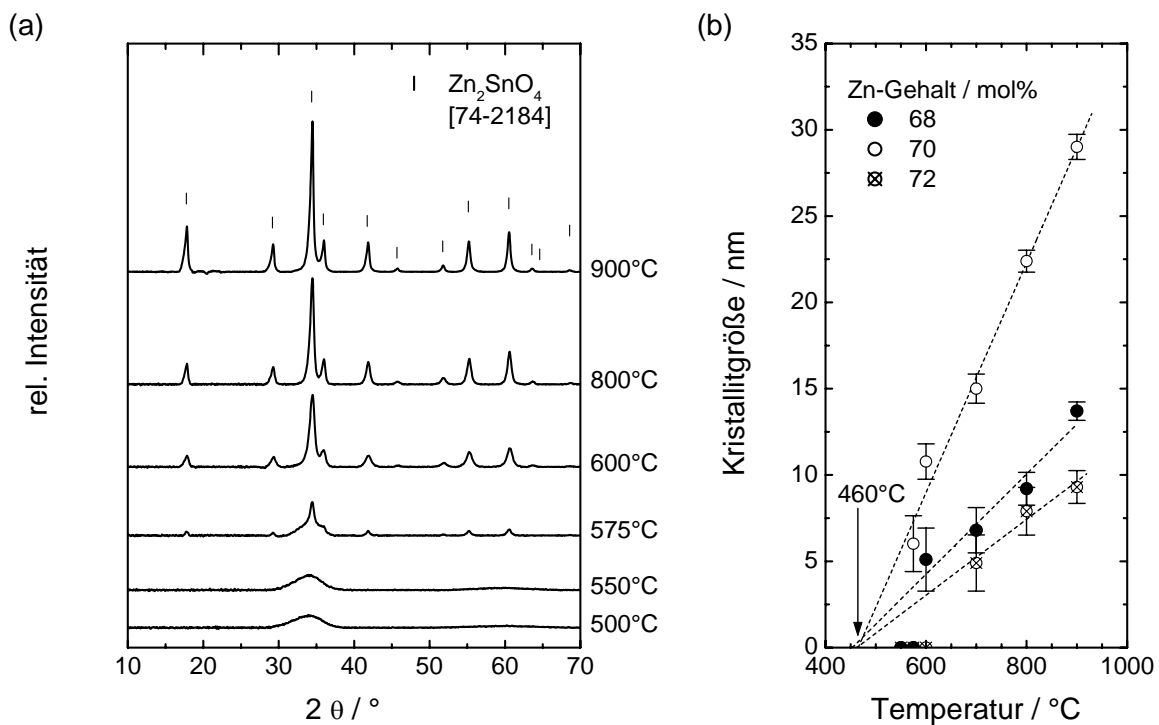


Abb. 4.27. Einfluss der Sintertemperatur auf die Kristallinität von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten. (a) XRD-Spektren des Schichtmaterials von Schichten nach Behandlung bei verschiedenen Temperaturen (Zn-Gehalt von 70 mol%, mit Untergrundkorrektur), (b) Kristallitgröße nach Scherrer in Abhängigkeit der Sintertemperatur und des Zn-Gehalts der Lösungen (die gestrichelten Linien zeigen die Extrapolation zu der im Text erläuterten intrinsischen Kristallisationstemperatur von 460°C). Lösungen ZnCl<sub>2</sub> / Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> in EtOH, Gesamtkonzentration 0,4 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> wie angegeben, t<sub>S</sub> = 1 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min).

Eine Segregation von Fremdatomen an den Korngrenzen hat nicht zwangsläufig eine Verhinderung des Kristallwachstums zur Folge. Die Auswirkungen sind stark materialabhängig. *Chiang et al.* etwa beobachteten in Pulverproben von nicht-stöchiometrischem MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erhöhte Mobilitäten der Korngrenzen im Vergleich zu stöchiometrischen Proben, wobei eine um den Faktor 10<sup>3</sup> höhere Mobilität für Proben mit Mg-Überschuss festgestellt wurde [615,616]. Andererseits können Fremdionen an den Korngrenzen das Kristallwachstum auch behindern oder gar zum Erliegen bringen [617,618]. Die Folge des letztgenannten Phänomens ist meist abnormales Kornwachstum und eine Verhinderung der Verdichtung [93]. Im speziellen Fall des SnO<sub>2</sub> fungiert eine Segregation von ZnO an den Korngrenzen [619] bzw. die Ausbildung einer ternären Phase [611] ebenfalls als Inhibitor des Kristallwachstums. Im Gegensatz dazu zeigt das Kristallwachstum von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer Matrix von TiO<sub>2</sub>-Partikeln eine im Vergleich zu reinem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> höhere Geschwindigkeit [620]. In ITO-Pulvern scheint darüber hinaus eine Erhöhung des Sn-Gehalts zu erhöhtem Kristallwachstum zu führen [621].

Die hier gemachten Beobachtungen bezüglich eines mit der Zusammensetzung variierenden Kristallwachstums wurden ebenfalls bei der Untersuchung des Einflusses der Sinterzeit festgestellt (s. Kap. 4.2.3.4) und haben nachhaltigen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten (s. Kap. 4.2.4.2).

Die Frage, ob bei geeignetem Zn / Sn-Verhältnis die Phase  $\text{ZnSnO}_3$  beobachtet werden kann, konnte im Verlauf der Arbeit nicht zufriedenstellend beantwortet werden. Bei Anwendung eines Temperaturprogrammes, welches für die Bildung von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  notwendig ist, kommt es für einen Zn-Gehalt von 50 mol%, wie bereits in Abb. 4.24 gezeigt, je nach Temperatur und Sinterzeit zu einer Kristallisation von  $\text{SnO}_2$  bzw.  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .

Durch Vortrocknung bei  $100^\circ\text{C}$  der – aus einer Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 50 mol% – abgeschiedenen Schicht und anschließendem Aushärten kann eine Phasenseparation bis zu einer Sinter Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  unterdrückt werden (Abb. 4.28). Das Schichtmaterial zeigt in diesem Temperaturbereich röntgenamorphes Verhalten. Wird die Schicht bei höherer Temperatur gehärtet, zeigen sich ab  $900^\circ\text{C}$  Reflexe, die  $\text{SnO}_2$  zuzuordnen sind, ab  $1000^\circ\text{C}$  zusätzlich Reflexe von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . Der amorphe Zustand des Schichtmaterials bis  $800^\circ\text{C}$  bleibt auch für lange Sinterzeiten erhalten.

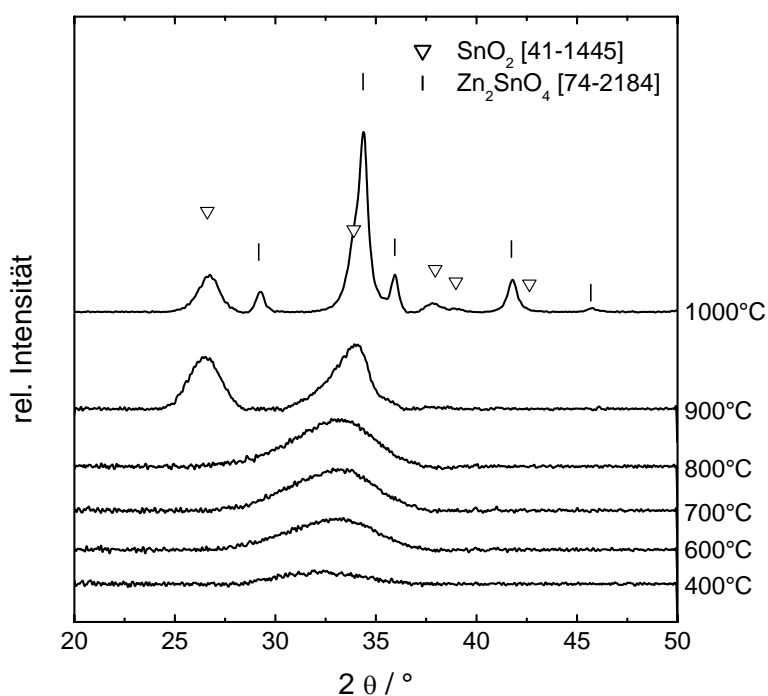


Abb. 4.28. Entwicklung der Kristallinität einer amorphen Schicht mit einem Zn:Sn-Verhältnis von 1:1. XRD-Spektren des Schichtmaterials nach Anfahren der angegebenen Temperaturen (mit Untergrundkorrektur). Lösung  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 50 mol%, Gesamtkonzentration 0,4 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas (jeweils 1 Schicht), vortrocknet bei  $100^\circ\text{C}$  für 15 min und anschließendes Heizen bis zur angegebenen Temperatur ( $T_s$  wie angegeben,  $t_s = 2$  h,  $r_s = 5$  K/min).

Widersprüchliche Angaben in der Literatur ohne eindeutige Hinweise auf ein Vorliegen von  $\text{ZnSnO}_3$  lassen an der Existenz dieser Phase zweifeln [622]. Beispielsweise erwies sich die ICDD PDF-Karte 28-1486 [623] als eine Mischung aus  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  und  $\text{SnO}_2$  und wurde auf Anraten von Palmer [622] aus der PDF-Datenbank gelöscht. Zahlreiche Veröffentlichungen von Minami *et al.* berichten von gesputterten  $\text{ZnSnO}_3$ -Schichten, die jedoch strukturell unzureichend charakterisiert werden [24,298]. Auch Berichte über Charakterisierungen nass-chemisch hergestellter  $\text{ZnSnO}_3$ -Pulver liefern ungenügende Hinweise für die Existenz dieser

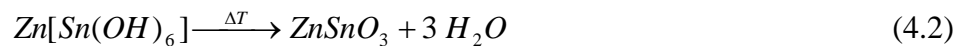
Phase. *Shen et al.* etwa erhalten durch Cofällung mit Oxalsäure und  $\text{NH}_3$  sowie anschließendem Kalzinieren bei  $600^\circ\text{C}$  angeblich hauptsächlich  $\text{ZnSnO}_3$ , die gezeigten Röntgen-Diffraktogramme sind jedoch fragwürdig [624]. *Wu et al.* verwenden das durch nass-chemische Methoden hergestellte  $\text{ZnSnO}_3$  als Gassensor, verzichten jedoch gänzlich auf eine Phasenanalyse mittels XRD [362].

Beobachtungen der Literatur deuten darauf hin, dass es sich bei  $\text{ZnSnO}_3$  um eine thermodynamisch instabile Verbindung handelt. Die Zersetzung läuft nach folgender Reaktion ab und setzt, abhängig von Form (Pulver, Schicht) und Herstellungsmethode der Probe, bei  $600 - 750^\circ\text{C}$  ein [625].



In starkem Widerspruch dazu berichten *Zang et al.* über die Festkörperreaktion zwischen  $\text{ZnO}$  und  $\text{SnO}_2$  bei  $1427^\circ\text{C}$ , welche angeblich  $\text{ZnSnO}_3$  liefert [626]. Die Identifizierung der durch Röntgenbeugung beobachteten Reflexe erfolgte jedoch anhand der oben erwähnten gelöschten Karte [623], wonach vermutlich ein Gemisch aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  vorlag. Lediglich die Arbeiten von *Kovacheva* geben einen eindeutigen Hinweis auf die Existenz einer kristallinen  $\text{ZnSnO}_3$ -Phase (trigonal), welche durch Ionenaustausch aus  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  gewonnen werden konnte [627].

Ein durch basische Cofällung herstellbares Edukt zur Erzielung von  $\text{ZnSnO}_3$  ist  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ . So erfolgte auch im Rahmen dieser Arbeit der Versuch, durch die Herstellung von  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  nach [628] und dessen anschließende thermische Zersetzung einen Hinweis auf die Existenz von  $\text{ZnSnO}_3$  zu bekommen. Die Verbindung geht laut Literatur gemäß Gl. (4.2) nach Erhitzen auf  $\sim 300^\circ\text{C}$  eine Wasserabspaltung ein [629], wobei der Stöchiometrie zu Folge  $\text{ZnSnO}_3$  resultieren sollte.



Nach *Shen et al.* ist eine Darstellung von  $\text{ZnSnO}_3$  aus  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  unmöglich [624] und auch die Hydrolyse von  $\text{ZnSn}(\text{OEt})_6$  mit anschließendem Erhitzen liefert nach Wasserverlust bei  $200^\circ\text{C}$  laut *Gulliver et al.* lediglich amorphes Material [630]. Die in dieser Literaturstelle anhand von DSC-Messungen beobachtete angebliche Kristallisation von  $\text{ZnSnO}_3$  bei  $676^\circ\text{C}$  ist vermutlich eher auf die in Gl. (4.1) angegebene Zerfallsreaktion zurückzuführen; auch die berichtete Stabilität bis  $1000^\circ\text{C}$  ist mehr als fragwürdig.

Abb. 4.29 zeigt Röntgenbeugungsdiagramme der thermischen Zersetzung einer Pulverprobe von  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ , welche durch sukzessives Heizen zu den angegebenen Temperaturen (20 K/min) nach einer Haltezeit von 15 min aufgenommen wurden. Die bis  $400^\circ\text{C}$  beobachteten Reflexe von phasenreinem  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  sind bei  $500^\circ\text{C}$  verschwunden, und die Probe zeigt bis zu einer Temperatur von  $850^\circ\text{C}$  röntgenamorphes Verhalten. Ab  $900^\circ\text{C}$  erscheinen schließlich Reflexe eines Gemisches aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . So konnte die Zersetzung von  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  zu den Produkten aus Gl. (4.1) reproduziert werden, das laut Literatur intermediär entstehende  $\text{ZnSnO}_3$  wurde jedoch nicht beobachtet.

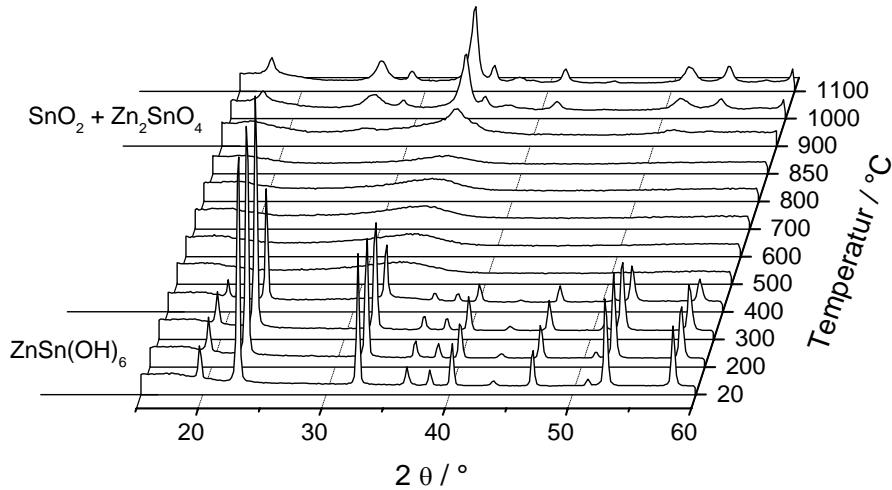


Abb. 4.29. Thermische Zersetzung von  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ . Die Aufnahme der Röntgenbeugungsdiagramme erfolgte mit Hilfe einer im Diffraktometer installierten Hochtemperaturkammer an Luft, durch welche die angegebenen Temperaturen mit einer bestimmten Heizrate angefahren werden konnten, um in situ das Beugungsdiagramm bei der entsprechenden Temperatur aufzunehmen ( $T_S$  wie angegeben,  $t_S = 15 \text{ min}$ ,  $r_S = 20 \text{ K/min}$ ).

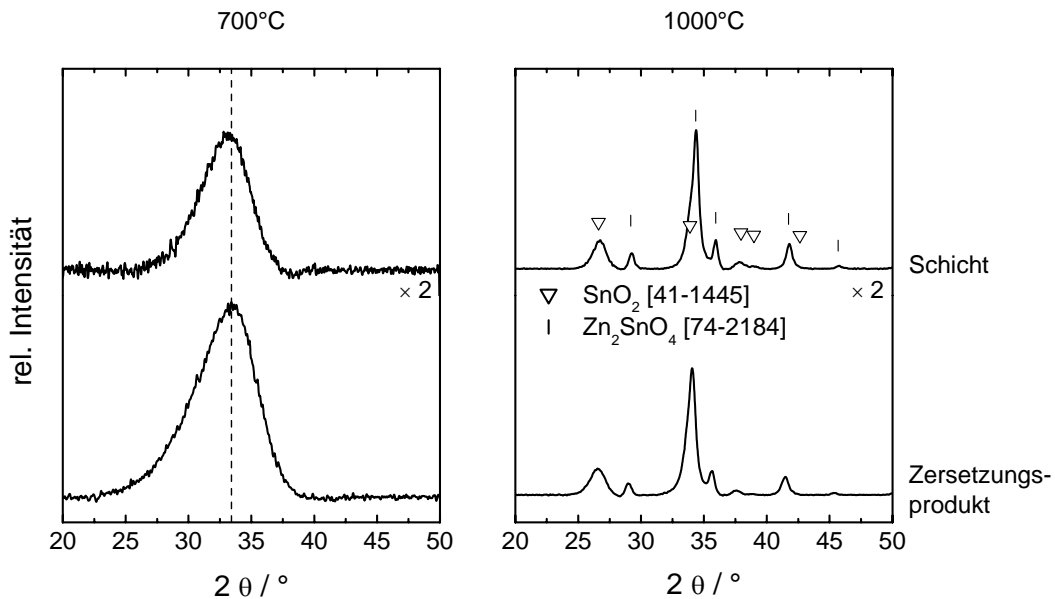


Abb. 4.30. Vergleich der XRD-Diagramme von Schichten aus Abb. 4.28 (oben, mit Untergrundkorrektur, Herstellungsparameter s. dort) und dem Zersetzungsprodukt von  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  (unten, s. auch Abb. 4.29), jeweils nach Temperaturbehandlung bei 700 (links) bzw. 1000°C (rechts).

Demgemäß zeigt die Zersetzung von  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ -Pulver ein analoges Verhalten zu Schichten der Abb. 4.28 bezüglich der Entstehung kristalliner Phasenanteile bei hohen Temperaturen. Auch die Diffraktogramme der intermediär vorliegenden amorphen Verbindung sind ähnlich (Abb. 4.30). Letztere zeigen sowohl in Pulver- als auch in Schichtform jeweils einen ausgedehnten Reflex mit einem Maximum bei  $33,4^\circ$ .

Eine genauere Untersuchung bezüglich der thermischen Zersetzung von  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  konnte mit Hilfe von DTA-TG-Messungen erfolgen. Abb. 4.31 stellt die Ergebnisse dieser Untersuchungen dar. Es zeigt sich eine stark endotherme Reaktion bei  $276^\circ\text{C}$ , die auf die Abspaltung von Wasser ( $m/z = 18$ ) zurückzuführen ist.

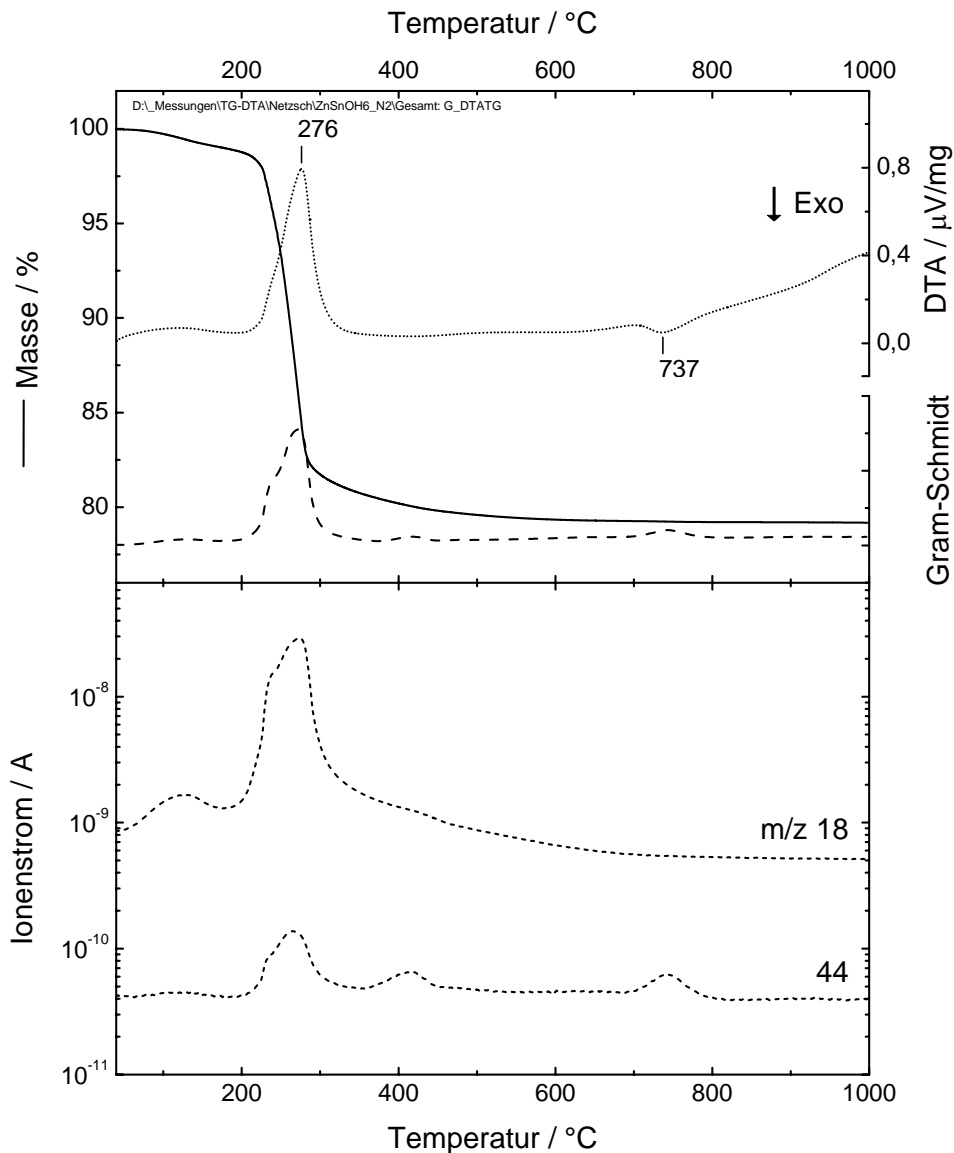


Abb. 4.31. Ergebnisse der TG-DTA Analyse von  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ -Pulver bei einer Heizrate von 10 K/min unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Die bei dieser Temperatur zusätzlich detektierte Massenzahl von  $m/z = 44$  ist die Folge von Restgehalten an bei der Synthese eingesetzten organischen Lösungsmitteln, also einer unvollständigen Trocknung des Probenpulvers im Vorfeld der Messung. Folglich ist auch der Massenverlust von 21% über den gemessenen Temperaturbereich größer als der aus Gl. (4.2) berechnete theoretische Wert von 18,9%. Die im weiteren Verlauf eintretende Gewichtskonstanz deutet auf eine vollständige Zersetzung des Ausgangsmaterials hin, bei

737°C ist lediglich in der DTA-Kurve ein exothermes Signal zu verzeichnen (parallel leichte CO<sub>2</sub>-Entwicklung,  $m/z = 44$ ).

Die hier gemachten Beobachtungen sind mit jenen von *Ramamurthy et al.* [625] und *Stambolova et al.* [631] vergleichbar, welche ebenfalls einen endothermen und exothermen Peak im Bereich von 250 - 300°C bzw. 750°C in Verbindung mit einem Gewichtsverlust von 18 - 21% zwischen 200 und 450°C feststellen konnten. Auch sie gingen nicht näher auf die kristalline Struktur der Zwischenverbindung ein.

HTEM-Untersuchungen an bei 450°C behandeltem ZnSn(OH)<sub>6</sub>-Pulver zeigten neben dem Vorliegen großer kubischer Kristallite (ZnSn(OH)<sub>6</sub>) Primärpartikel kleiner 5 nm, welche im Strukturkontrast kristallin erschienen und den bereits bei dieser Temperatur eingesetzten Zerfall von ZnSn(OH)<sub>6</sub> andeuteten. Die beobachteten Netzebenenabstände der Kristallite des Zersetzungsproduktes von 2,6 bzw. 3,3 Å ließen auf das Vorliegen von SnO<sub>2</sub> (Cassiterit) schließen. Eine eindeutige Identifizierung konnte jedoch nicht erfolgen.

Aufgrund der oben beschriebenen Erkenntnisse wird Schichtmaterial, welches eine mit den Schichten aus Abb. 4.28 vergleichbare röntgenamorphe Charakteristik zeigt, hier nicht näher strukturell charakterisiert.

#### 4.2.3.4 Sinterzeit

Anhand von TG-DTA-Untersuchungen wurde bereits gezeigt, dass nach Erreichen der Zersetzungstemperatur von 580°C bei einer Heizrate von 10 K/min (Abb. 4.16) bzw. 550°C bei 5 K/min (Abb. 4.19) keine weitere Gewichtsabnahme beobachtet werden kann. Die Trocknung und Zersetzung organischer Reste ist beendet und ein weiterer Temperaturanstieg fördert das Kristallwachstum.

Während Experimente zum Einfluss der Sintertemperatur Vorgänge in Gang setzen, die einer thermodynamischen Aktivierung bedürfen, erfolgen kinetische Untersuchungen von Sintervorgängen beim klassischen Festkörpersintern in der Regel mit Hilfe von isothermischen Sinterversuchen. Anhand des beobachteten Wachstums von Körnern lassen sich so Größen wie z. B. Sintergeschwindigkeit und Korngrenzenmobilität bestimmen. Eine kontinuierliche Beobachtung der integrierten Intensität von Reflexen einer kristallinen Phase erlaubt darüber hinaus unter bestimmten Voraussetzungen die Bestimmung von bereits gebildeten Volumenanteilen des entsprechenden Materials. Analoge Untersuchungen an Sol-Gel-Schichten geben über die bei der entsprechenden Temperatur ablaufenden Prozesse Auskunft und können zur Optimierung des Systems genutzt werden.

Die hier untersuchten Schichten wurden mittels Rotationsbeschichtung aus einer 0,4 molaren Lösung von ZnCl<sub>2</sub> und Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 68 bis 72 mol% hergestellt. Wird nach Durchfahren der Aufheizphase die Sintertemperatur von 550°C konstant gehalten, kann anhand der Entwicklung der Kristallinität beobachtet werden, dass die Kristallisation von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> kinetisch gehemmt ist und dementsprechend erst nach einer Temperaturbehandlungsdauer von 5 h einsetzt (Abb. 4.32). Für kürzere Sinterzeiten ist in den XRD-Spektren lediglich ein breiter Reflex zu beobachten, der auf das Vorliegen von

weitgehend röntgenamorphem Material zurückzuführen ist. Vergleicht man nach Untergrundkorrektur die integrierten Intensitäten der Röntgenstrahlung von amorphem und kristallinem Schichtmaterial über den gesamten Winkelbereich, so fällt auf, dass diese vergleichbare Größenordnungen besitzen und demgemäß nach dem Gesetz von *Vainshtein*<sup>9</sup> die Kristallisation von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  vollständig aus dem zuvor vorhandenen amorphen Material erfolgt ist (Abb. 4.33).

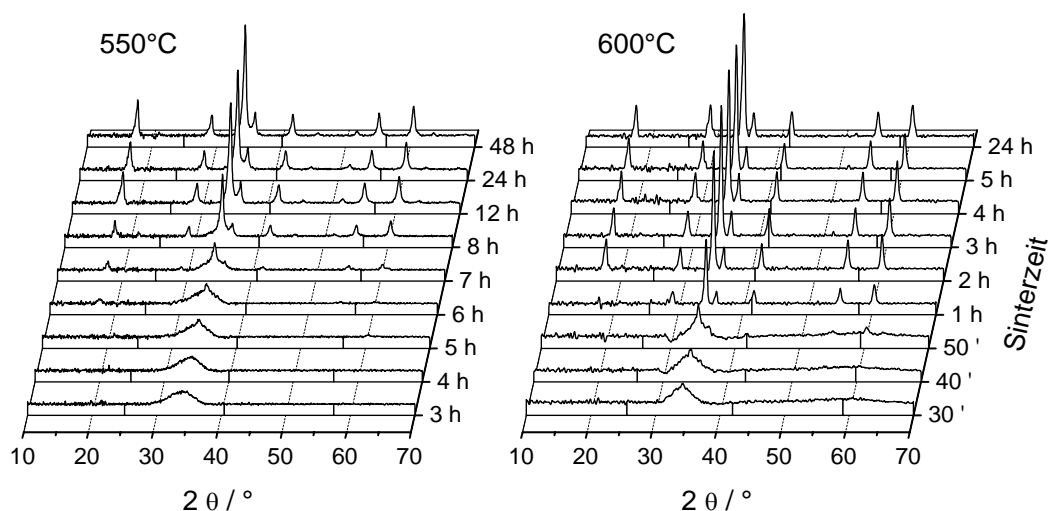


Abb. 4.32. Einfluss der Sinterzeit auf die Kristallinität von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten bei einer Sintertemperatur von 550°C (links) und 600°C (rechts). Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen an Schichten (Spektren mit Untergrundkorrektur), die jeweils für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gesintert wurden. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Beschichtungslösung 0,4 mol/l  $\text{ZnCl}_2$  /  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Temperaturprogramm B ( $T_S = 550^\circ\text{C}$  (links) bzw.  $600^\circ\text{C}$  (rechts),  $t_S$  wie angegeben,  $r_S = 5$  K/min), Schichtdicken zwischen 69 und 74 nm.

Beim Übergang zu einer höheren Sintertemperatur von 600°C sind bereits nach 30 min erste Reflexe der  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Phase zu erkennen. Die hier gemachten Beobachtungen stehen in Einklang mit den Ergebnissen der TG-DTA-Untersuchungen zum hier verwandten Lösungssystem. So ist gemäß Abb. 4.19 bei 550°C der Höhepunkt des letzten Zerfallsschritts vor Eintreten der Gewichtskonstanz erreicht, parallel dazu setzt hier die Kristallisation der DTA-Probe ein (Abb. 4.18). Auch in Form einer dünnen Schicht auf Glas zeigt die untersuchte Beschichtungslösung ein analoges Verhalten, wenn auch zeitlich verzögert. Der höhere Energieeintrag von 600°C leitet die Kristallisation schon nach kurzer Zeit ein.

<sup>9</sup> Vainshteins Gesetz besagt, dass die Intensität der Strahlung, welche von einem Material gebeugt wird, innerhalb identischer Gebiete des reziproken Raumes unabhängig vom Ordnungszustand dieses Materials ist.

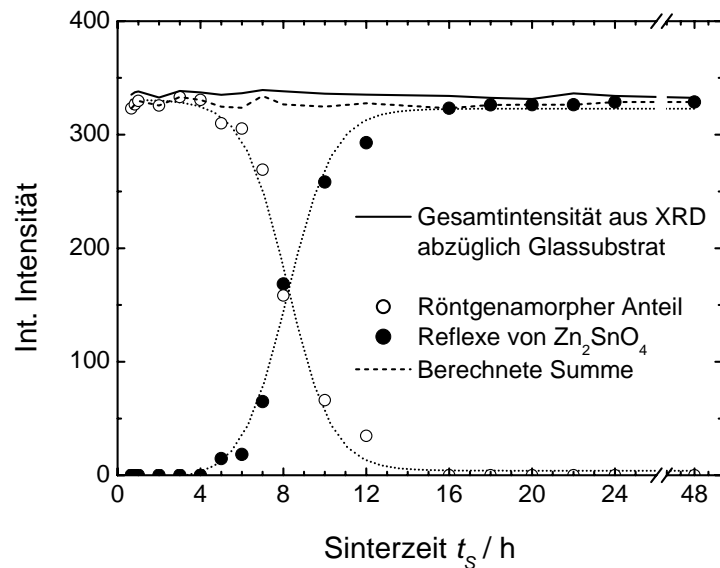


Abb. 4.33. Beispiel des zeitlichen Verlaufs der integrierten Intensitäten der beobachteten Schichtanteile, berechnet aus den Reflexen der Teilkomponenten der Röntgenbeugungsspektren. Bedingungen der Schichtherstellung s. Abb. 4.32,  $T_s = 550^\circ\text{C}$ .

Eine Auftragung der aus Abb. 4.32 ermittelten mittleren Kristallitgrößen und integrierten Intensitäten gegen die Sinterzeit verdeutlicht, neben der zeitlichen Verzögerung des Kristallisationsvorgangs bei beiden Temperaturen, die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallite und bestätigt das bereits oben erwähnte gehemmte Wachstum bei  $550^\circ\text{C}$  (Abb. 4.34 (a)). Besonderes Augenmerk sollte zusätzlich der maximal erreichbaren Kristallitgröße von 23 nm bei  $550^\circ\text{C}$  bzw. 29 nm bei  $600^\circ\text{C}$  gelten. Während diese prinzipiell von der Konzentration der Beschichtungslösung bzw. der Schichtdicke abhängt, muss bei konstanter Schichtdicke, wie in diesem Fall, davon ausgegangen werden, dass die unterschiedlichen Temperaturbehandlungen für die Varianz verantwortlich sind. Das zur Verfügung stehende Material des Gel-Films und die Heizrate bis zur Sintertemperatur waren bei beiden Temperaturreihen identisch. Bei Erreichen einer bestimmten Temperatur, der intrinsischen Kristallisationstemperatur, kommt es innerhalb des zur Verfügung stehenden Schichtvolumens zu einem Einsetzen der Bildung von Kristallisationskeimen, die, abhängig von der weiteren Temperaturbehandlung, mehr oder weniger schnell wachsen. Wird eine Sintertemperatur beibehalten, die nahe der aus Abb. 4.27 (b) ermittelten intrinsischen Kristallisationstemperatur von  $460^\circ\text{C}$ , jedoch unterhalb des Maximums der Kristallwachstumsrate (s. Abb. 2.24, Kap. 2.8.2.2, S. 73 ff) liegt (hier  $550^\circ\text{C}$ ), können sich vor Einsetzen einer merklichen Kristallisation sehr viele Keime bilden, die im Folgenden bis zum gegenseitigen Kontakt anwachsen. Die maximal erreichbare Kristallitgröße ist somit bei gegebener Schichtdicke beschränkt auf einen Wert, der sich aus einer Ansammlung gleich großer dichtest gepackter Kugeln ergibt. Wird die Zone der einsetzenden Kristallisation aufgrund einer konstanten Heizrate zügig durchfahren und wird eine Sintertemperatur nahe des Maximums der Kristallwachstumsrate beibehalten, kommt es zu der Ausbildung einer geringeren Anzahl von Embryonen innerhalb des Schichtvolumens und demgemäß kann eine geringere Zahl von Keimen bei vergleichbarer Materialmenge der Schicht zu größeren Kristalliten heranwachsen.



Der ebenfalls in Abb. 4.34 (a) gegen die Sinterzeit aufgetragene Volumenanteil kristallinen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  verdeutlicht aufgrund des sigmoidalen Verlaufs der Kurven die analog zu den Werten der mittleren Kristallitgrößen mit zunehmender Sinterzeit stetig zunehmenden volumenbezogenen kristallinen Schichtanteile. Zur Verdeutlichung des Einflusses der Sintertemperatur zeigt Abb. 4.34 (b) die Transformationsrate kristallinen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , woraus ersichtlich wird, dass eine höhere Temperatur nicht nur sehr viel früher, sondern auch mit höherer Geschwindigkeit (ca. 6-fach) zur gewünschten Phase führt.

Die Tatsache, dass ein Erreichen des Maximalwertes sowohl im Falle der mittleren Kristallitgröße als auch des Volumenanteils nach identischen Sinterzeiten eintritt, lässt auf eine abgeschlossene Kristallisation des Schichtmaterials schließen.

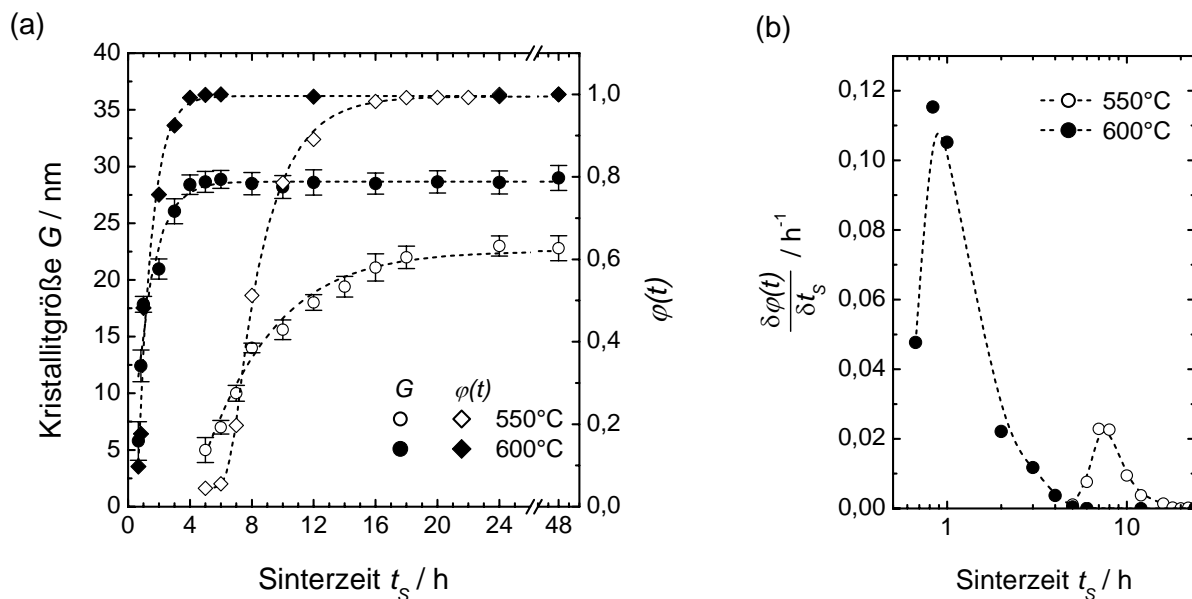


Abb. 4.34. (a) Abhängigkeit der  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Kristallitgröße  $G$  ((311), nach Scherrer, Gl. (3.4)) und des Volumenanteils der kristallinen Phase von der Sinterzeit der abgeschiedenen Schichten aus Abb. 4.32 für unterschiedliche Sintertemperaturen. (b) Berechnete Geschwindigkeit der  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Bildung in Abhängigkeit der Sinterzeit für unterschiedliche Sintertemperaturen. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Beschichtungslösung 0,4 mol/l  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Temperaturprogramm B ( $T_s = 550^\circ\text{C}$  (○) bzw.  $600^\circ\text{C}$  (●)),  $t_s$  wie angegeben,  $r_s = 5 \text{ K/min}$ , Schichtdicken zwischen 69 und 74 nm.

Neben der Höhe der Sintertemperatur hat auch eine Variation der Lösungszusammensetzung Einfluss auf das Kristallwachstum. Wie in Abb. 4.35 zu sehen ist, wird das Maximum der Kristallitgröße für einen Zn-Gehalt der Beschichtungslösung von 70 mol% erreicht, eine Abweichung von dieser Zusammensetzung führt zu vermindertem Kristallitwachstum. Diesem Verhalten liegt ein analoger Mechanismus zu den in Abb. 4.27 beobachteten Vorgängen zugrunde und ist vermutlich auf eine Segregation von Fremdatomen an den Korngrenzen zurückzuführen, wodurch deren Mobilität eingeschränkt ist. Eine Segregation konnte weder mittels Röntgenbeugung, noch anhand von TEM-Untersuchungen an Querschnittspräparaten nachgewiesen werden, was die Vermutung nahe legt, dass es sich

bei der segregierten Spezies entweder um eine röntgenamorphe Fremdphase oder lediglich um eine von der  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Stöchiometrie abweichende feste Lösung handelt.

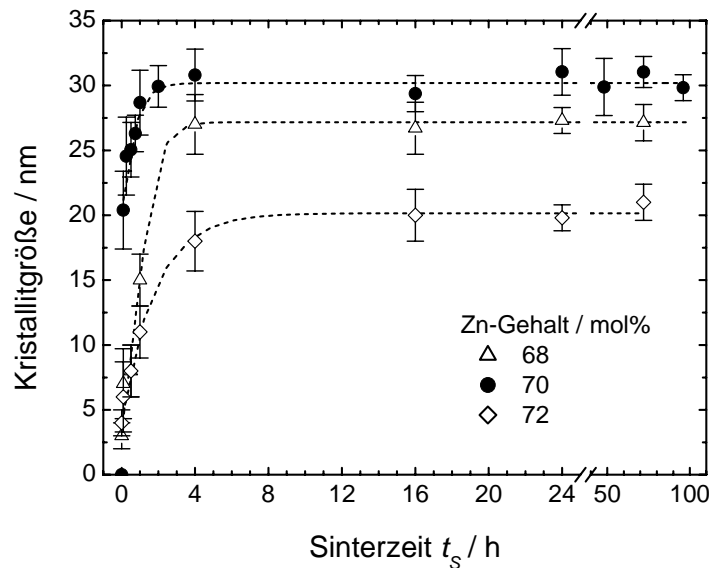


Abb. 4.35. Abhängigkeit der  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Kristallitgröße (nach Scherrer, Gl. (3.4)) von der Sinterzeit der abgeschiedenen Schichten bei  $800^\circ\text{C}$  für unterschiedliche Zn-Gehalte. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, Beschichtungslösung  $0,4 \text{ mol/l ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Temperaturprogramm D ( $T_T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_T = 30 \text{ min}$ ,  $T_S = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_S$  wie angegeben,  $r_S = r_T = 5 \text{ K/min}$ ), Schichtdicken zwischen 71 und 78 nm.

Weiterführende Analysen der Daten zu Kristallisationsvorgängen erfolgt im Diskussionsteil (Kap. 5.1, S. 241).

#### 4.2.3.5 Nachbehandlung

Wie bereits in Kap. 3.1.3.4 angedeutet, zeigten alle hergestellten Schichten nach der Aushärtung unmessbar hohe Widerstände ( $\rho > 25 \Omega\text{cm}$ ), wodurch es zum Erzielen eines gewissen Grades elektrischer Leitfähigkeit notwendig war, diese im Anschluss an die erste Temperaturbehandlung einer Behandlung unter reduzierenden Bedingungen zu unterziehen. Im Folgenden sollen demgemäß zunächst die optimalen Parameter der Nachbehandlung im Vorfeld der eigentlichen elektrischen Charakterisierung ermittelt werden.

Eine Nachbehandlung von TCO-Schichten bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck bzw. unter reduzierenden Bedingungen hat u. U. großen Einfluss auf elektrische und optische Eigenschaften (s. dazu Ausführungen in Kap. 2.1.1.4, Seite 18 ff). Dabei ist insbesondere bei der Verwendung eines reduzierenden Gasgemisches darauf zu achten, dass das behandelte Schichtmaterial erhalten bleibt und nicht etwa bis zu den Elementen reduziert wird. Bezüglich der bei einer Formiergasbehandlung ablaufenden Prozesse sei auf Kap. 2.1.1.4 verwiesen. Gerade bei den im Rahmen der Arbeit hergestellten Schichten im System  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  war es notwendig, zur Erniedrigung des spezifischen Widerstands (Näheres s. Kap. 4.2.4.2) eine Nachbehandlung unter Formiergas durchzuführen, da diese ansonsten unmessbar hohe

Widerstände aufwiesen. Die untersuchten prozessrelevanten Parameter sind Wasserstoffgehalt, Formiertemperatur, Formierdauer und Flussgeschwindigkeit des Formiergases.

Der Wasserstoffgehalt des verwendeten Formiergases wurde bis auf erste Vorversuche für alle übrigen Proben konstant gehalten. So kam bis auf wenige Ausnahmen ausschließlich Formiergas mit einem Wasserstoffgehalt von 20 Vol% zum Einsatz (FG 80/20). Abb. 4.36 zeigt die Ergebnisse der zu Beginn der elektrischen Charakterisierungen durchgeführten Untersuchungen zur Ermittlung der optimalen Formiertemperatur von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten (Formierdauer und Fluss konstant, Formiergas 80/20). Diese wurden aus einem Substrat geschnitten, welches durch Rotationsbeschichtung ( $1000 \text{ min}^{-1}$ ) mit einer 0,2 molaren Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  (Zn-Gehalt 70 mol%) in EtOH und anschließendem Aushärten bei  $550^\circ\text{C}$  für 12 h beschichtet wurde. Die resultierende Schichtdicke betrug 35 nm.

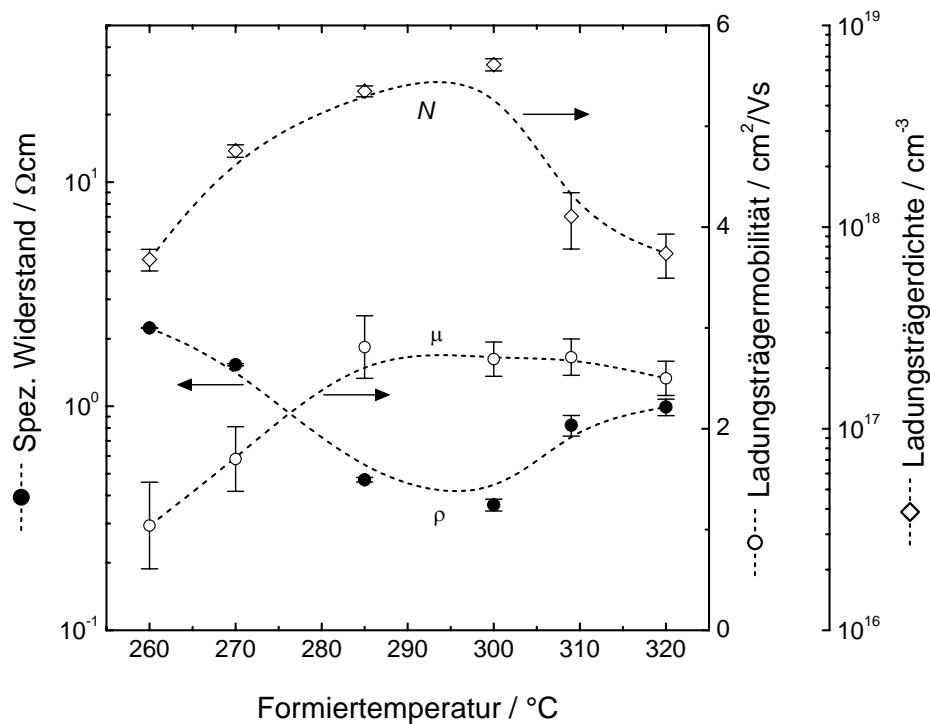


Abb. 4.36. Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten von der Formiertemperatur. Behandlung unter FG 80/20 für 1 h, Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Lösung 0,2 mol/l  $\text{ZnCl}_2$  /  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Temperaturprogramm B ( $T_S = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12 \text{ h}$ ,  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ), Schichtdicke 35 nm.

Während der spezifische Widerstand im Wesentlichen von der Änderung der Ladungsträgerdichte beeinflusst wird, ändert sich die Ladungsträgermobilität im beobachteten Temperaturbereich nur unwesentlich. Bemerkenswert ist die deutliche Zunahme der Ladungsträger bei Erhöhung der Formiertemperatur von 260 auf  $300^\circ\text{C}$  um eine Zehnerpotenz auf  $6,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Der spezifische Widerstand sinkt dementsprechend auf  $0,36 \text{ } \Omega\text{cm}$ .

Oberhalb einer bestimmten Prozesstemperatur kommt es, abhängig vom behandelten Schichtmaterial, zu einer Reduktion der oxidischen Verbindung teilweise zu den Elementen,

die Proben verfärben sich hell- bis dunkelgrau. Im Falle des Zinkstannats konnte anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen bis zu einer Temperatur von 350°C keine Änderung der Kristallinität festgestellt werden (Abb. 4.37). Überschritt die Temperatur 400°C, waren eine Intensitätsabnahme und eine Verbreiterung der Röntgenreflexe beobachtbar, was auf eine Abnahme der Kristallitgröße und somit auf das Einsetzen einer Umwandlung schließen lässt. Nach einer Formiergasbehandlung oberhalb von 500°C konnte neben geringen Mengen ZnO schließlich nur noch metallisches Zinn als Reaktionsprodukt der Reduktion nachgewiesen werden. Wird die Behandlung unter Formiergas mit geringerem H<sub>2</sub>-Gehalt von 8% (statt 20%) durchgeführt, macht sich dies durch eine Verlangsamung der Reaktion und eine entsprechende Verschiebung der Sn-Bildung um ca. 50°C bemerkbar. Die Ausscheidung von ZnO konnte im untersuchten Temperaturbereich in diesem Fall nicht beobachtet werden.

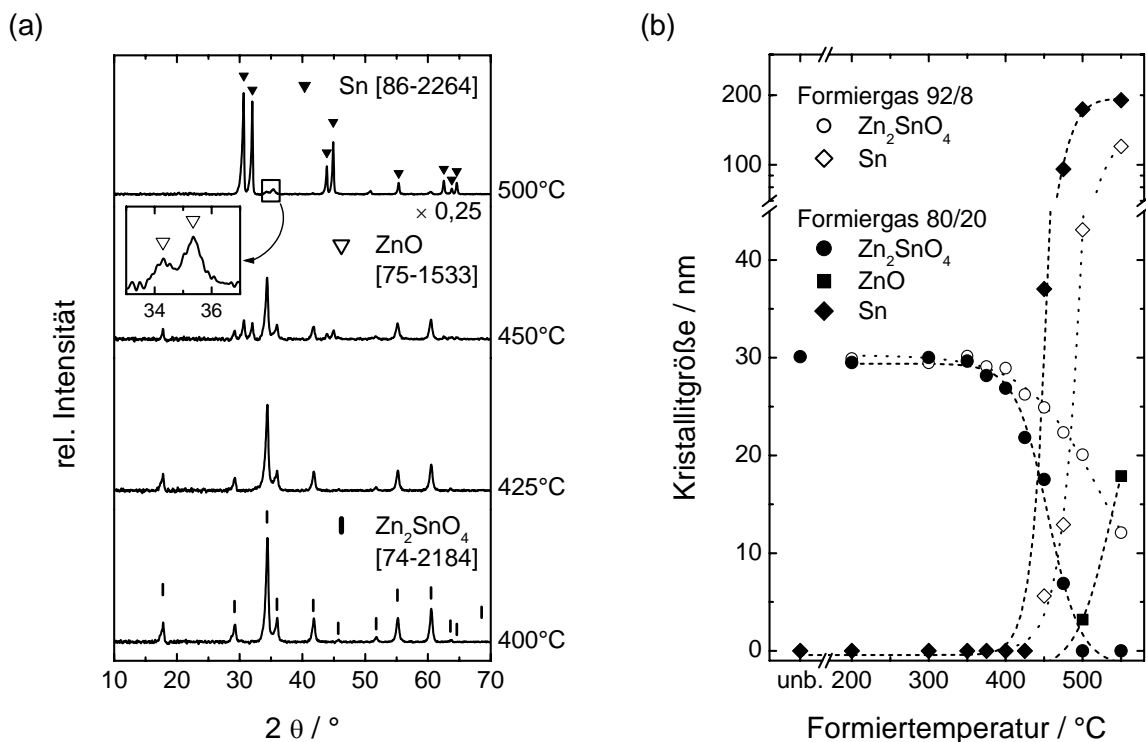


Abb. 4.37. Einfluss der Formiertemperatur auf die kristallinen Anteile der Schichten. (a) XRD-Spektren des Schichtmaterials (mit Untergrundkorrektur) nach Behandlung mit Formiergas 80/20 für 1 h bei den angegebenen Temperaturen. (b) Kristallitgrößen (nach Scherrer) der beobachteten kristallinen Phasen des Schichtmaterials in Abhängigkeit der Formiertemperatur nach Behandlung mit Formiergas 80/20 (geschlossene Symbole) bzw. 92/8 (offene Symbole) für 1 h (log. Skalierung nach y-Achsenunterbrechung, unb.: unbehandelte Schicht). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,4 mol/l ZnCl<sub>2</sub> / Sn(O<sup>i</sup>Bu)<sub>4</sub> in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = 600°C, t<sub>S</sub> = 12 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min), Schichtdicke vor der Behandlung 74 nm.

Die elektronenmikroskopische Betrachtung des nach einer Formiergasbehandlung bei 500°C resultierenden Schichtmaterials zeigt tropfenförmige Kristallite von metallischem Zinn, umgeben von irregulären ZnO-Partikeln (Abb. 4.38 (a)). So kann die mittels der Scherrer-Gleichung ermittelte Sn-Kristallitgröße von 150 - 200 nm (Abb. 4.37 (b)) auch anhand von REM-Aufnahmen bestätigt werden. Die im Vergleich zum Schmelzpunkt von

Zinn (ca. 232°C [632]) relativ hohe Prozesstemperatur von 500°C führt zu einer Ausscheidung von flüssigem Metall, welches sich auf dem Substrat zu Tropfen zusammenlagert, während das verbleibende ZnO in den Zwischenräumen segregiert und auch bei höheren Temperaturen (550°C) im Formiergasstrom stabil ist. Die chemische Zusammensetzung der beiden Partikelarten konnte zusätzlich, wie in Abb. 4.38 (b) zu sehen ist, durch EDX-Messungen bestätigt werden.

Die Aktivität der Gaskomponente eines idealen Gasgemisches wird im Wesentlichen von deren Molenbruch bestimmt. Eine Erhöhung des Gasflusses verkürzt zum einen die Verweilzeit der Reaktivkomponente über der Probe, zum anderen steht innerhalb einer bestimmten Zeit mehr Gas zur Verfügung. Da es sich bei einer Formiergasbehandlung dünner Schichten gewisser Porosität um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt, sollte eine Variation des Gasflusses Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften haben.

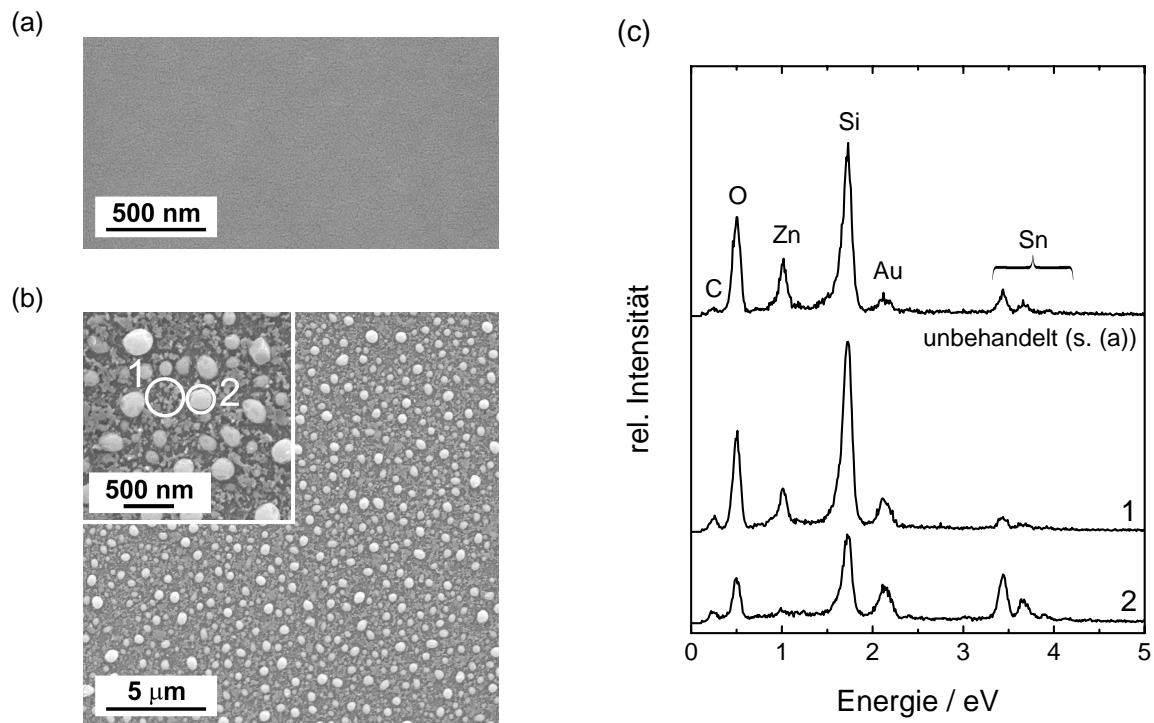


Abb. 4.38. REM-Aufsicht einer  $Zn_2SnO_4$ -Schicht, (a) unbehandelt und (b) behandelt in Formiergas 80/20 bei 500°C während 1 h. Der vergrößerte Ausschnitt in (b) zeigt die Stellen 1 und 2 der unteren EDX-Messungen in (c). (c) EDX-Spektren der unbehandelten Schicht aus (a) (oben) und der Stellen 1 und 2 aus (b) mit Zuordnung der beobachteten Peaks zu den Elementen.

Es zeigt sich, dass die Dauer der Formiergasbehandlung für Gasflüsse über 100 l/h bei Überschreitung einer gewissen Zeit keinen Einfluss auf den spezifischen Widerstand hat. Wie Abb. 4.39 zeigt, erreicht der spezifische Widerstand bei einem Gasfluss von 100 bzw. 200 l/h bereits nach einer Formierdauer von 1 h einen Sättigungswert, wohingegen die Reaktion bei einem Fluss von 50 l/h erst nach 8 h Formierdauer einen Gleichgewichtszustand erreicht.

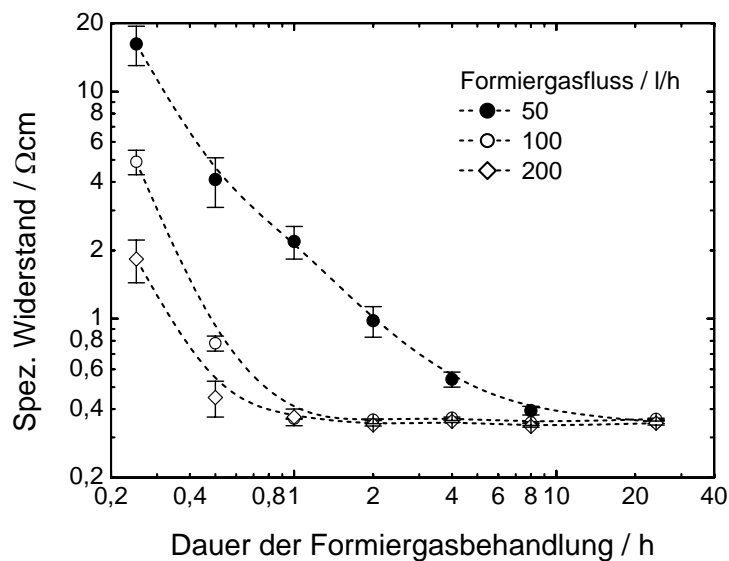


Abb. 4.39. Spezifischer Widerstand von  $Zn_2SnO_4$ -Schichten in Abhängigkeit des Formiergasflusses und der Dauer der Formiergasbehandlung (FG 80/20) bei  $300^\circ\text{C}$ . Schichten analog zu Abb. 4.36.

#### 4.2.4 Schichtcharakterisierung

Nach Ermittlung der optimalen Zusammensetzung der Beschichtungslösung und deren Untersuchung im Hinblick auf die strukturelle bzw. kristallografische Entwicklung des Schichtmaterials erfolgten weiterführende Charakterisierungen, in deren Rahmen vor allem die Ermittlung elektrischer Eigenschaften im Vordergrund stand. Darüber hinaus waren aufgrund der intrinsischen Funktionsweise von TCO-Materialien optische und morphologische Charakteristika von Interesse.

In den folgenden Kapiteln wird demgemäß zunächst auf die morphologischen Erscheinungen der Schichten eingegangen, um anschließend Ergebnisse von Hall-Messungen vorzustellen. Abschließend erfolgt die Zusammenfassung der Messungen im Rahmen der optischen Charakterisierung der Schichten.

##### 4.2.4.1 Morphologie

Zahlreiche Arbeiten im Bereich der Sol-Gel-basierenden Dünnschichten haben gezeigt, dass die morphologische Charakteristik eines Schichtmaterials entscheidenden Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften der Schicht hat [94,633]. Neben der Anordnung der Kristallite innerhalb des Schichtmaterials übt die Dichte ebenso wie auch oberflächenspezifische Größen wie Rauigkeit einen maßgeblichen Einfluss auf makroskopische physikalische Größen aus. Nahezu alle Phänomene, die mit der Kristallit-Morphologie einer Schicht korrelierbar sind (dazu zählt insbesondere die elektrische Leitfähigkeit), sind letztendlich auf Korngrenzeneffekte zurückzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit diente die Untersuchung der Morphologie des Schichtmaterials auf der Größenordnung der Kristallite, genauer eine Analyse von Querschnittspräparaten der ausgehärteten Schichten, hauptsächlich dazu, Kristallitgrößen mit Ergebnissen aus anderen Messungen zu korrelieren. Um darüber hinaus Proben unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in späteren elektrischen und optischen Messungen vergleichen zu können, war es wichtig, anhand dieser Untersuchungen Einflüsse der Schichtmorphologie weitestgehend ausschließen zu können. Eine Optimierung der kristallinen Gestalt des Schichtmaterials war dabei nebensächlich.

Alle hier gezeigten Schichten waren röntgenamorph bzw. wiesen in XRD-Messungen lediglich  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  als kristalline Phase auf. Eventuell vorhandenes amorphes Material oder gar kristalline Bereiche mit Anteilen unterhalb der Detektionsgrenze der verwandten Röntgenbeugungsmethoden sind jedoch nicht auszuschließen. Abb. 4.40 zeigt HTEM-Aufnahmen von Querschnittspräparaten zweier Proben, die unterschiedliche Temperaturprogramme durchlaufen haben. So zeigen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten, die bei  $550^\circ\text{C}$  für 6 h gehärtet wurden, eine granulare Anordnung der Kristallite (Abb. 4.40 (a)), eine Trocknung bei  $600^\circ\text{C}$  und anschließendes Sintern bei  $800^\circ\text{C}$  für 16 h scheint hingegen zu einem starken Zusammensintern der einzelnen Kristallite bzw. zur Ausbildung größerer Kristallite zu führen (Abb. 4.40 (b)).

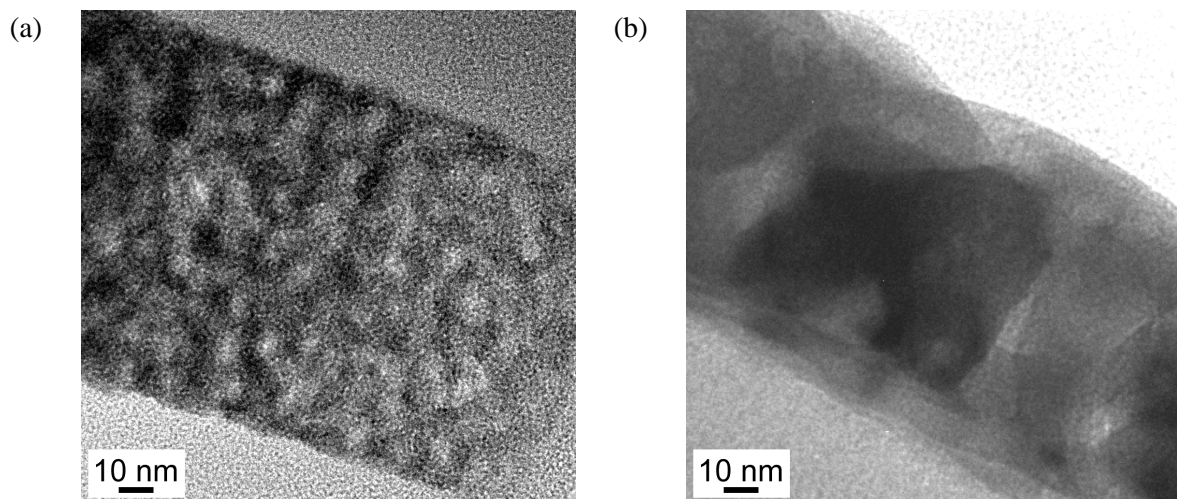


Abb. 4.40. HTEM-Aufnahmen an Querschnittspräparaten von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten, die unterschiedliche Temperaturbehandlungen erfahren haben. (a) Temperaturprogramm B ( $T_S = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 6$  h,  $r_S = 5$  K/min), (b) Temperaturprogramm D ( $T_T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_T = 30$  min,  $T_S = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 16$  h,  $r_S = r_T = 5$  K/min). Rotationsbeschichtung auf (a) Borosilikat- bzw. (b) Kieselglas, Beschichtungslösung  $0,4$  mol/l  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%. Profilometrisch bestimmte Schichtdicken betragen  $(72 \pm 3)$  nm.

Während es sich bei den anhand von XRD-Messungen ermittelten mittleren Kristallitgrößen im eigentlichen Sinne lediglich um kohärent streuende Domänen handelt, ergeben sich die unterschiedlichen Bildkontraste in der Elektronenmikroskopie sowohl aus den Unterschieden der mittleren Ordnungszahlen der Elemente eines Volumenelementes (Massendickenkontrast) als auch aus dem durch elastische Streuprozesse hervorgerufenen

Beugungs- bzw. Phasenkontrast kristalliner Bereiche variierender Orientierung (s. auch Kap. 3.2.2.4, S. 91).

Trotz dieser Unterschiede sind in den HTEM-Aufnahmen Bereiche ähnlichen Helligkeitsumfangs vorzufinden, welche sich mit Ergebnissen von Röntgenbeugungsuntersuchungen in Einklang bringen lassen. Die in Abb. 4.40 (a) gezeigte Schicht weist gemäß XRD-Analysen eine mittlere Kristallitgröße von 7 nm auf (s. Abb. 4.34), die TEM-Aufnahme zeigt im Phasenkontrast Strukturen mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 10 nm. Eine höhere Sintertemperatur und eine längere Sinterzeit führen bei der vorliegenden Schichtdicke zu Scherrer-Kristallitgrößen von ca. 30 nm (s. Abb. 4.35), und auch dieses Ergebnis stimmt mit Beobachtungen von TEM-Untersuchungen in Abb. 4.40 (b) überein.

Ein Vergleich der Querschnittspräparat-Abbildungen mit denen der mittels AFM analysierten Probenoberfläche verdeutlicht die veränderte Topologie bei Erhöhung der Sintertemperatur. Abb. 4.41 zeigt AFM-Aufnahmen der bereits in Abb. 4.40 abgebildeten Schichten. Während wenig kristalline Schichten (Abb. 4.41 (a)) aufgrund der geringen Kristallitgröße einen Mittenrauwert von 0,67 nm aufweisen ( $R_1 = 6,8$  nm), sind bei der bei 800°C gehärteten  $Zn_2SnO_4$ -Schicht größere Strukturen zu beobachten, welche sich bereits in HTEM-Aufnahmen abzeichneten (Abb. 4.40 (b)). Die relativ große Oberflächenrauigkeit von 3,4 nm ( $R_1 = 18,7$  nm) ist eine Folge der relativ zur Schichtdicke großen Kristallite von 30,2 nm. Anhand der AFM-Aufnahmen wird deutlich, dass Kristallite von Scherrer-Kristallitgröße zu größeren Körnern aggregieren, und Strukturen mit einem charakteristischen Durchmesser von ca. 50 bis 100 nm zeigen. Durch eine Aushärtung von Schichten auf Kieselglas bei 550°C konnte ein Einfluss des Substratmaterials auf den hier beobachteten Unterschied der Oberflächengestalt ausgeschlossen werden.

Die Entwicklung des Mittenrauwertes der Schichtoberflächen bei Erhöhung der Sintertemperatur zeigt einen kontinuierlichen Anstieg, wobei die Kurve für Temperaturen ab 800°C in einen Sättigungsbereich übergeht (Abb. 4.42). Im Rahmen der Untersuchungen konnte kein Einfluss des Substratmaterials auf die Oberflächenmorphologie von Schichten mit einer Dicke von ca. 70 nm festgestellt werden, und auch ohne eine Vortrocknung bei 600°C werden für hohe Sintertemperaturen ähnliche Rauwerte erhalten.

Arbeiten von *Schuler et al.* [94,634] führten, in Anlehnung an Arbeiten über physikalisch abgeschiedene Schichten, zu der Entwicklung eines Strukturzonenmodells für Sol-Gel-Schichten. Wie bereits erwähnt, erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Optimierung der kristallinen Morphologie der hergestellten Schichtmaterialien. Die hergestellten Mehrfach-Schichtsysteme zeigten typischerweise, wie in Abb. 4.43 abgebildet, bei separater Ausheizung der Einzelschichten eine körnige Lagenstruktur, welche nach Schuler verminderte elektrische Eigenschaften zur Folge haben.



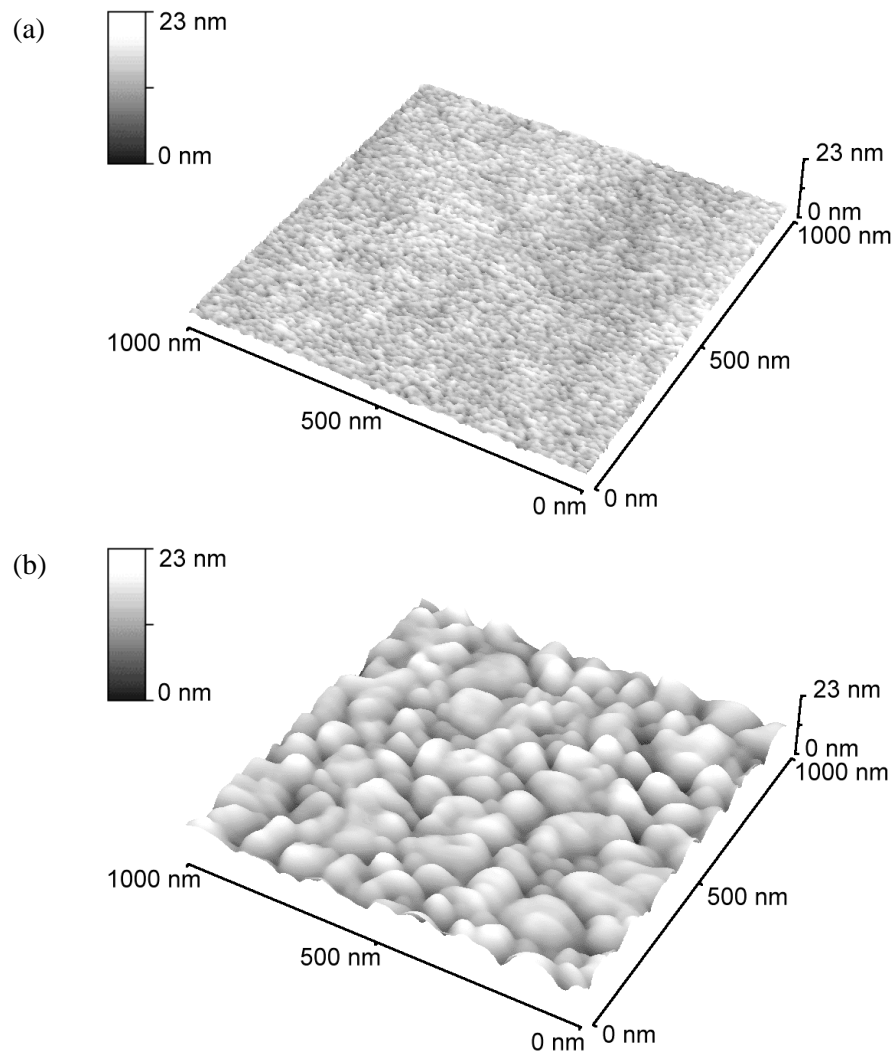


Abb. 4.41. AFM-Aufnahmen von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten, die unterschiedliche Temperaturbehandlungen erfahren haben. (a) Temperaturprogramm B ( $T_S = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 6 \text{ h}$ ,  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ), (b) Temperaturprogramm D ( $T_T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_T = 30 \text{ min}$ ,  $T_S = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12 \text{ h}$ ,  $r_S = r_T = 5 \text{ K/min}$ ). Rotationsbeschichtung auf (a) Borosilikat- bzw. (b) Kieselglas, Beschichtungslösung  $0,4 \text{ mol/l ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt  $70 \text{ mol}\%$ . Profilometrisch bestimmte Schichtdicken betragen  $(72 \pm 3) \text{ nm}$ .

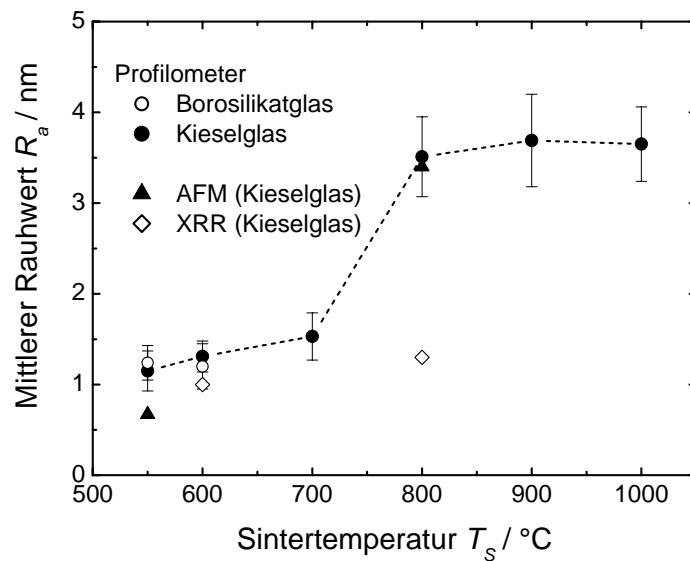


Abb. 4.42. Mittlerer Rauhwert  $R_a$  von  $Zn_2SnO_4$ -Schichten in Abhängigkeit der Sintertemperatur  $T_s$ . Neben den Ergebnissen der Profilometer-Messungen sind zwei Werte aus AFM- bzw. XRR-Messungen angegeben. Rotationsbeschichtung auf Borosilikat- ( $T_s \leq 600^\circ\text{C}$ ) bzw. Kieselglas, Beschichtungslösung 0,4 mol/l  $ZnCl_2$  /  $Sn(O^iBu)_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%. Für  $T_s \leq 600^\circ\text{C}$ : Temperaturprogramm B ( $T_s$  wie angegeben,  $t_s = 12$  h,  $r_s = 5$  K/min), für  $T_s \geq 700^\circ\text{C}$ : Temperaturprogramm D ( $T_T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_T = 30$  min,  $T_s$  wie angegeben,  $t_s = 12$  h,  $r_s = r_T = 5$  K/min). Die Schichtdicken betragen  $(72 \pm 6)$  nm.

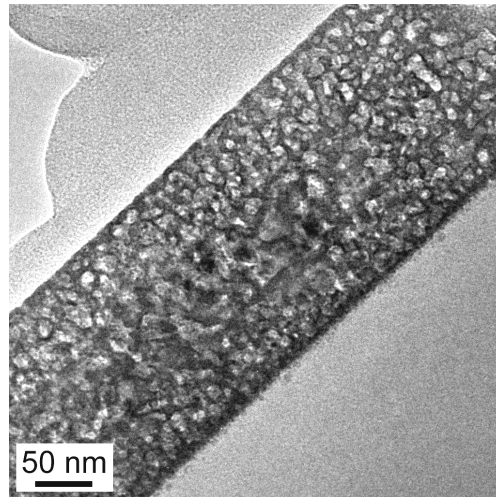


Abb. 4.43. HRTEM-Aufnahme einer  $Zn_2SnO_4$ -Dreifachschicht. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas (1000 U/min), Beschichtungslösung 0,4 mol/l  $ZnCl_2$  /  $Sn(O^iBu)_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, je Schicht Temperaturprogramm B ( $T_s = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 8$  h,  $r_s = 5$  K/min). Die profilometrisch bestimmte Schichtdicke beträgt  $(204 \pm 5)$  nm.

Die aus elektronenmikroskopischen und oberflächensensitiven Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der allgemeinen Schichtmorphologie konnten mit Hilfe von Röntgenreflektometrie-Messungen ergänzt bzw. bestätigt werden. Die in Abb. 4.44 gezeigten Ergebnisse von Röntgenreflektometrie-Messungen an  $Zn_2SnO_4$ -Schichten

verdeutlichen den Einfluss unterschiedlicher Temperaturbehandlungen auf die Morphologie des Schichtmaterials. Während Schichten, die bei 600°C ausgehärtet wurden, einen homogenen Intensitätsabfall der reflektierten Röntgenstrahlung über den registrierten Winkelbereich zeigen (Probe A und B), ist bei der bei 800°C gesinterten Schicht (Probe C) eine Überlagerung mehrerer Oszillationen zu erkennen, was auf Inhomogenitäten bezüglich der Rauigkeit bzw. Dichte des Schichtmaterials schließen lässt (s. Abb. 3.9, S. 96). Die zusätzlich in Abb. 4.44 (b) gezeigten HTEM-Aufnahmen von Querschnittspräparaten der gemessenen Schichten verdeutlichen die mit steigender Sinterzeit bzw. -temperatur zunehmende Kristallitgröße.

Die bei allen drei Proben vergleichbare Lage des Glanzwinkels lässt darauf schließen, dass die Dichte der Schichtmaterialien ähnliche Größenordnungen aufweist, während die ähnlichen Oszillationsabstände auf gleichartige Schichtdicken hinweisen.

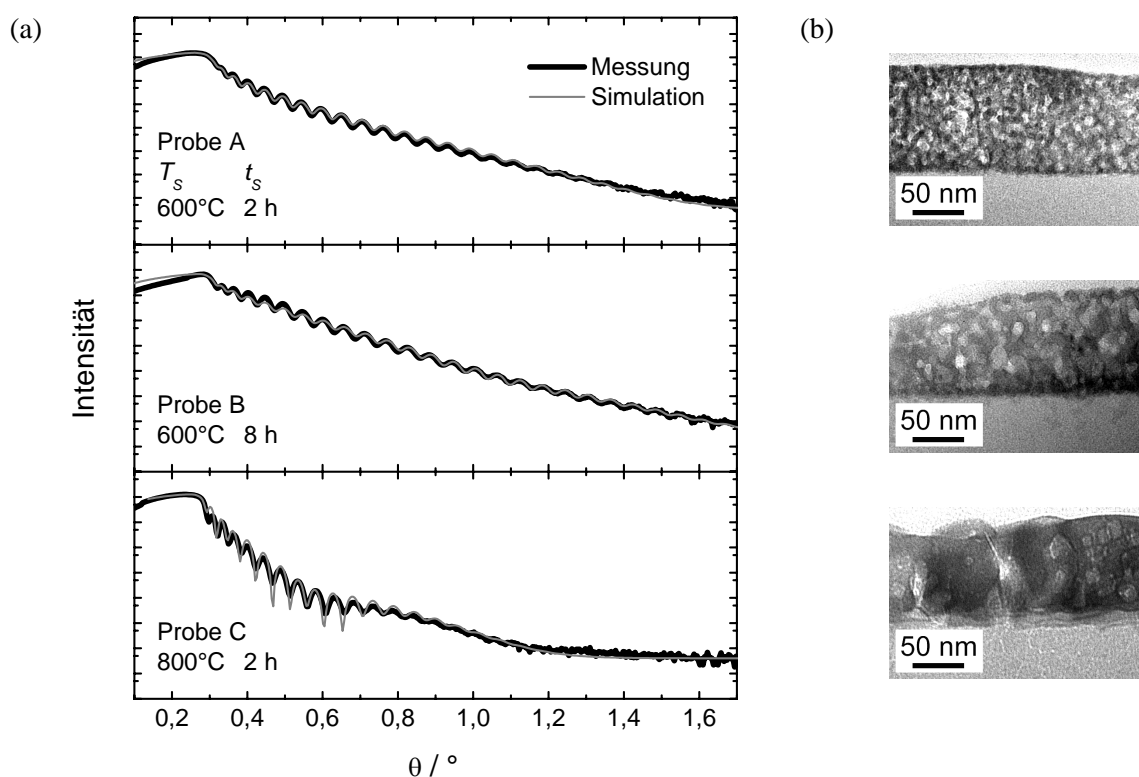


Abb. 4.44. (a) Ergebnisse von Röntgenreflektometrie-Messungen und simulierte Spektren von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten, welche unterschiedliche Temperaturbehandlungen erfahren haben (s. Abb.). Die Ergebnisse der Simulation sind in Tab. 4.2 exemplarisch für die Probe B angegeben, Tab. 4.3 fasst alle Ergebnisse der hier gezeigten Schichten zusammen. (b) HTEM-Aufnahmen der vermessenen Schichten. Beschichtungslösung 0,4 mol/l  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%. Für  $T_S \leq 600^\circ\text{C}$ : Temperaturprogramm B ( $T_S$  und  $t_S$  wie angegeben,  $r_S = 5$  K/min), für  $T_S = 800^\circ\text{C}$ : Temperaturprogramm D ( $T_T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_T = 30$  min,  $T_S$  und  $t_S$  wie angegeben,  $r_S = r_T = 5$  K/min). Die profilometrisch bestimmten Schichtdicken betragen unter Berücksichtigung der Standardabweichung zwischen 69 und 75 nm.

Um eine zufrieden stellende Übereinstimmung zwischen den gemessenen XRR-Kurven und deren Simulationen zu erreichen, war es selbst bei Einfachschichten notwendig, den

Anpassungskurven Mehrschicht-Modelle zu Grunde zu legen. Als Beispiel soll hier anhand der Probe B aus Abb. 4.44 die Ermittlung der aus den Reflektometriemessungen und deren Simulation erhaltenen wichtigsten Parameter dargelegt werden, einen Überblick gibt Tab. 4.2. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, basiert die in Abb. 4.44 gezeigte Simulationskurve der Probe B auf einem Dreifachschichtsystem, wobei die oberste Schicht von 4 nm Dicke eine relative Dichte von nahezu 100% aufweist, die mit zunehmender Schichttiefe schließlich auf 70% des theoretischen Wertes abfällt. Sowohl die profilometrisch bestimmte Schichtdicke von 73 nm, als auch der mittels AFM-Messungen festgestellte Mittenrauwert des untersuchten Schichtsystems von  $< 1$  nm ist mit den hier gefundenen Werten vergleichbar.

Tab. 4.2. Ergebnisse der Anpassungskurve zu Probe B aus Abb. 4.44. XRD-Messungen zu Folge handelt es sich um phasenreines  $Zn_2SnO_4$  (theor. Dichte:  $6,43 \text{ g/cm}^3$ ). Die profilometrisch bestimmte Schichtdicke beträgt  $(73 \pm 1,8) \text{ nm}$ .

Schicht ①	Dicke / nm	Dichte / $\text{g/cm}^3$	Rel. Dichte / %	Rauigkeit / nm
$Zn_2SnO_4$	4	6,4	99,5	1,0
$Zn_2SnO_4$	42	4,7	73,1	1,2
$Zn_2SnO_4$	25	4,5	70,0	6,2
Borosilikatglas		2,2		1,1

①: Die Auflistung der aufgeführten Schichten erfolgt von oben nach unten in der Richtung Schicht-Substrat.

Eine Zusammenfassung der XRR-Ergebnisse der hier untersuchten drei Proben gibt Tab. 4.3. Dabei ist neben der durchschnittlichen Dichte lediglich die Summe der für die Simulation notwendigen Einzelschichtdicken aufgeführt. Auffallend ist, dass die über die Schichtdicke gemittelte relative Dichte nahezu unabhängig von der Sinterzeit bzw. -temperatur ist, für hohe Temperaturen gar abzufallen scheint. Da isothermische Sinterbedingungen, wie in Kap. 4.2.3.4 gezeigt, das Kristallwachstum fördern, müssen für die Proben A und B gegenläufige Prozesse für die Konstanz der ermittelten Dichte verantwortlich sein. Anhand von HTEM-Aufnahmen der Abb. 4.44 (b) ist für die genannten Proben ein Kristallwachstum ersichtlich, und nach dem Modell der dichtesten Kugelpackung sollte eine Schicht mit geringerer Dichte resultieren. Andererseits können ein zunehmendes Zusammensintern der Kristallite und ein Ausheilen von Poren einer Abnahme der Dichte entgegenwirken.

Ein durch hohe Temperaturen erzwungenes Kristallwachstum liefert zwar für das hier untersuchte System die größten Kristallite, kann im ungünstigsten Fall jedoch zu Schichtmaterial geringerer Dichte bzw. höherer Porosität führen.

Tab. 4.3. Anpassungs-Parameter der simulierten Reflektometriekurven von Messungen aus Abb. 4.44. Alle hier untersuchten Proben wiesen laut XRD-Untersuchungen phasenreines  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  auf (theor. Dichte:  $6,43 \text{ g/cm}^3$ ).

Probe aus Abb. 4.44	Dicke ① / nm	Dicke (profil.) / nm	Rel. Dichte ① / %
A	72	$73 \pm 0,8$	71,5
B	71	$73 \pm 1,8$	71,5
C	75	$72 \pm 3$	68,4

①: Mittelwert über das für die Simulation benötigte Gesamtschichtsystem (s. Tab. 4.2 für Probe B).

#### 4.2.4.2 Elektrische Charakteristik

Die Untersuchung der Schichten hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften erfolgte mit Hilfe von Hall-Messungen in der Van-der-Pauw-Geometrie. Die zu messenden Proben wurden aus Lösungen von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH mit variierendem Zn-Gehalt hergestellt und nach vollendeter Aushärtung entsprechend den Anforderungen der Messanordnung zugeschnitten. Im Anschluss an eine Nachbehandlung unter Formiergas erfolgte die Kontaktierung der zu messenden Schicht. Eine Änderung der Schichtdicke bei den hier untersuchten Proben wurde lediglich durch eine Variation des Gesamtmetallgehalts der Beschichtungslösungen realisiert. Parameter wie die maximale Drehzahl während der Rotationsbeschichtung wurden konstant gehalten.

Zunächst war es wichtig, die optimale chemische Zusammensetzung des Schichtmaterials im Hinblick auf elektrische Eigenschaften wie spezifischer Widerstand, Mobilität und Konzentration der Ladungsträger zu ermitteln, um dann für die ausgewählten Zusammensetzungen eine Optimierung der Schichtausbildung durchführen zu können. Abb. 4.45 zeigt den Verlauf der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen über den gesamten Bereich des binären Phasensystems  $\text{SnO}_2$  -  $\text{ZnO}$ . Die Schichten wurden aus einer 0,2 molaren Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH hergestellt und bei  $600^\circ\text{C}$  während 12 h gesintert, was, nach anschließender Formiergasbehandlung bei  $300^\circ\text{C}$ , zu Schichtdicken zwischen 35 und 45 nm führte. Der beobachtete spezifische Widerstand erstreckt sich über beinahe drei Dekaden, wobei die spezifischen Widerstände von Schichten der binären Randverbindungen mit  $10,4$  ( $\text{SnO}_2$ ) bzw.  $28,2 \Omega\text{cm}$  ( $\text{ZnO}$ ) im oberen Drittel des Wertebereichs anzusiedeln sind und somit nur bedingt von elektrischer Leitfähigkeit dieser Schichten gesprochen werden kann. Bewegt man sich in Abb. 4.45 von links nach rechts so fällt auf, dass, ausgehend von  $\text{SnO}_2$  bzw. 0% Zn, der spez. Widerstand bis zu einem Zn-Gehalt von 40 mol% zunächst ansteigt. Dieser Anstieg ist einerseits auf einen Abfall der Ladungsträgermobilität von  $0,94$  auf  $0,083 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  zurückzuführen, andererseits fällt auch die Konzentration der Ladungsträger von  $1 \times 10^{17}$  auf  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ab. Ein Vergleich mit den bei den entsprechenden Zn-Gehalten beobachteten Phasen gemäß Abb. 4.23 verdeutlicht die beobachteten Kurvenverläufe elektrischer Parameter. So sind bis zu einem Zn-Gehalt von 50 mol% für bei  $600^\circ\text{C}$  gesinterten Schichten Reflexe von  $\text{SnO}_2$  sichtbar, bei steigendem Zn-Gehalt ist ein Übergang zu röntgenamorphem Schichtmaterial zu beobachten. Hall-Messungen zufolge wird dieser strukturelle Übergang von einer drastischen Abnahme des spez. Widerstandes in Verbindung mit einer Zunahme sowohl der Mobilität als auch der Konzentration der Ladungsträger eingeleitet, um für Schichten mit 60 mol% Zn bei röntgenamorpher Erscheinung einen minimalen spez. Widerstand von  $0,1 \Omega\text{cm}$  zu liefern.

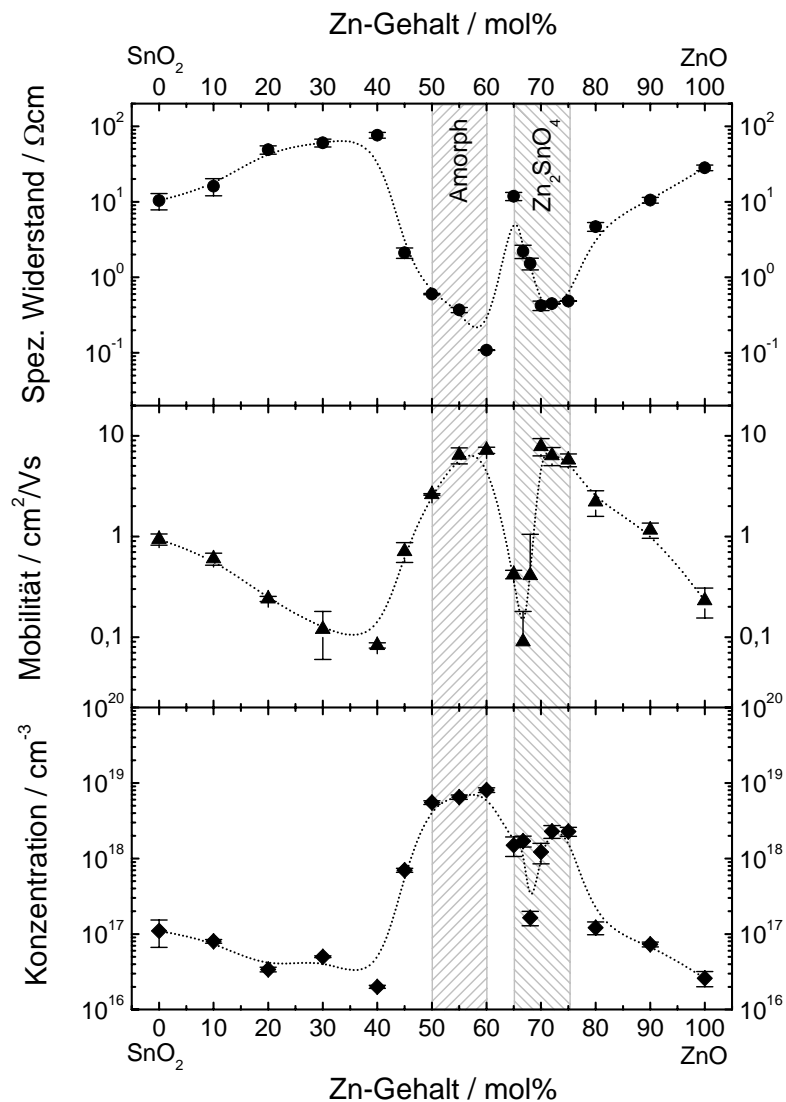


Abb. 4.45. Elektrische Eigenschaften von Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt der Beschichtungslösungen (bezüglich der vorliegenden Phasen bei den entsprechenden Zn-Gehalten s. schraffierte Flächen bzw. Abb. 4.23). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,2 mol/l ZnCl<sub>2</sub> / Sn(O<sup>i</sup>Bu)<sub>4</sub> in EtOH, Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = 600°C, t<sub>S</sub> = 12 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min), Formiergasbehandlung (FG 80/20) bei 300°C für 1 h. Die Schichtdicken betragen zwischen 35 und 45 nm.

Steigt der Zn-Gehalt weiter an, zeigen sich ab 65 mol% erste Reflexe von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, wobei der Widerstand auf 11,8 Ωcm ansteigt. Bei Erreichen des Maximums der Zinkstannat-Kristallitgröße für einen Zn-Gehalt von 70 mol% (s. Abb. 4.24) zeigt auch der Verlauf des spez. Widerstandes mit 0,42 Ωcm ein zweites Minimum. Ladungsträgermobilität und -konzentration zeigen einen nahezu spiegelbildlichen Verlauf ( $\mu = 7,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $N = 1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Eine Abnahme der Kristallinität bzw. der Übergang zu ZnO führt wiederum zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften.

Die wichtigste Erkenntnis aus diesen Messungen ist ein minimaler spezifischer Widerstand für amorphe Schichten, welcher auch in anderen Arbeiten über das System ZnO - SnO<sub>2</sub> beobachtet werden konnte [378,635].

Der Einfluss der Kristallinität auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten wird insbesondere dann deutlich, wenn die Aufnahme der elektrischen Parameter in Abhängigkeit von der Sinterzeit, also während des Kristallisationsvorgangs einer bestimmten Phase erfolgt. Diese Experimente wurden für Schichten mit einem konstanten Zn-Gehalt von 70 mol% für unterschiedliche Sintertemperaturen durchgeführt und ergab die in Abb. 4.46 gezeigten Verläufe für den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgermobilität und -konzentration.

Unabhängig von der Höhe der Sintertemperatur liegt der minimal erreichbare spez. Widerstand zwischen 0,33 und 0,37 Ωcm, die Mobilität bzw. Konzentration der Ladungsträger bei 8 cm<sup>2</sup>/Vs bzw. 2 bis 3 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. Eine zur Kristallisation notwendige minimale Sintertemperatur von 550°C erfordert, wie bereits in Abb. 4.34 gezeigt, lange Sinterzeiten über 5 h. Demgemäß zeigen die elektrischen Eigenschaften von bei 550°C behandelten Schichten erst für Sinterzeiten länger als 7 h eine drastische Verbesserung, der spez. Widerstand sinkt von 11 Ωcm (6 h) auf 0,4 Ωcm (8 h), um anschließend ab 12 h wieder stark anzusteigen. Ladungsträgermobilität und -konzentration zeigen einen entsprechend spiegelbildlichen Verlauf. Eine Erhöhung der Sintertemperatur von 550 auf 600°C führt zu einer deutlichen Verkürzung der Zeit bis zur Kristallisation der Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Phase von 5 h auf 30 min. Entsprechend zeigt sich im Verlauf des spezifischen Widerstands eine sehr viel frühere Absenkung, um bereits nach 3 h ein Minimum von 0,37 Ωcm zu erreichen. Ein erneuter Anstieg des spez. Widerstandes erfolgt analog zu 550°C ab einer Sinterzeit von 12 h.

Wird die Sintertemperatur, nach vorangegangener Trocknung bei 600°C während 30 min, auf 800°C erhöht, liegt nach Abb. 4.35 bereits nach einer Sinterzeit von 5 min Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 20,4 nm vor. Dieser Umstand äußert sich in einem um den Faktor 10 geringeren spez. Widerstand im Vergleich zu Schichten, die bei 600°C über die gleiche Zeit gesintert wurden. Der Abfall bis zu einem minimalen spez. Widerstand von 0,33 Ωcm verläuft hier flacher, steigt jedoch bereits nach 3 h wieder an. Ladungsträgermobilität und -konzentration zeigen auch hier einen gegenläufigen Trend. Der bereits nach einer Sinterzeit von 8 h erreichte spez. Widerstand beträgt 19,5 Ωcm, Widerstände bei längeren Sinterzeiten liegen außerhalb des Messbereichs (> 20 Ωcm).

Während die Ladungsträgermobilität von bei 550°C gesinterten Schichten unabhängig von der Sinterzeit stets unterhalb des Maximalwerts von 8 cm<sup>2</sup>/Vs der bei höheren Temperaturen behandelten Schichten bleibt, verhält sich die Konzentration der Ladungsträger gerade umgekehrt: Diese erreicht für 550°C-Schichten ein Maximum.

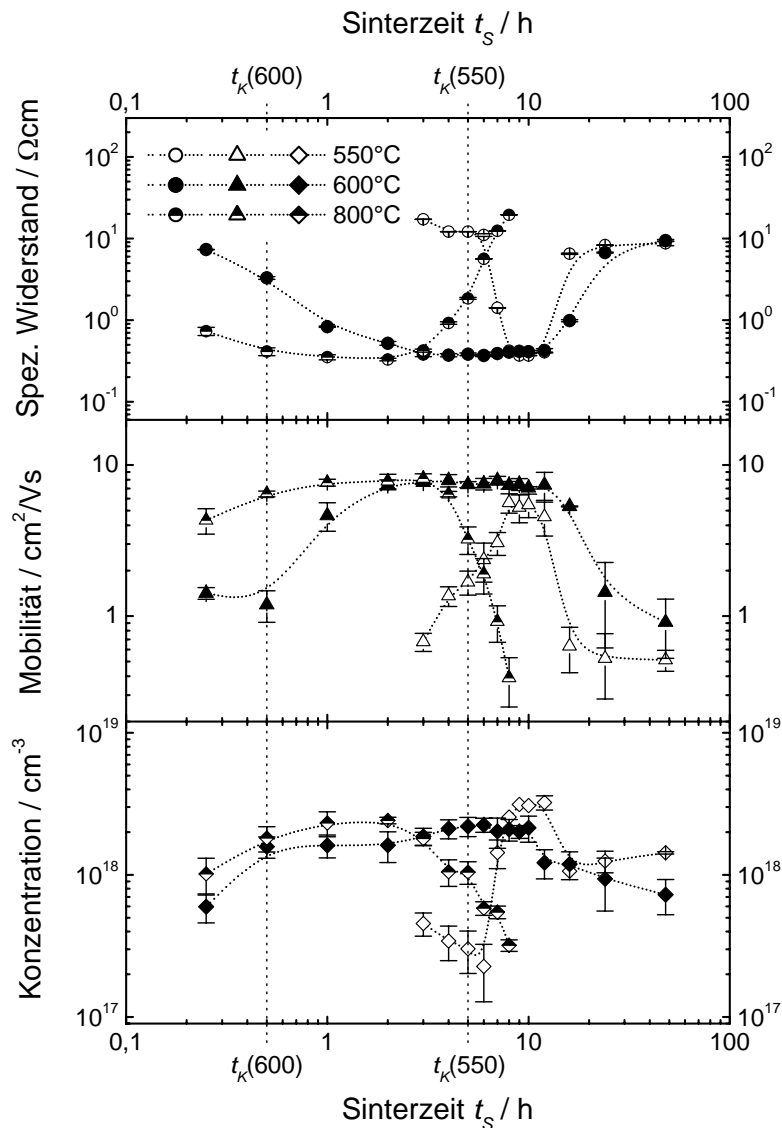


Abb. 4.46. Einfluss der Sinterzeit auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten für unterschiedliche Sintertemperaturen.  $t_K(550)$  bzw.  $t_K(600)$  geben Sinterzeiten bei 550 bzw. 600°C an, ab welchen erste Anzeichen kristallinen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  in XRD-Messungen beobachtet wurden. Rotationsbeschichtung auf Borosilikat- ( $T_S = 550$  und 600°C) bzw. Kieselglas ( $T_S = 800^\circ\text{C}$ ), Beschichtungslösung 0,2 mol/l  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Temperaturprogramm B ( $T_S = 550$  bzw. 600°C,  $t_s$  wie angegeben,  $r_S = 5$  K/min) bzw. Temperaturprogramm D ( $T_T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_T = 30$  min,  $T_S = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_s$  wie angegeben,  $r_S = r_T = 5$  K/min), Formiergasbehandlung (FG 80/20) bei 300°C für 1 h. Schichtdicken zwischen 33 und 39 nm.

Der hier beobachtete Einfluss der Sinterzeit auf elektrische Eigenschaften ist auf zwei unterschiedliche Vorgänge zurückzuführen. Während die zu Beginn erfolgende Änderung zunächst eine Folge der Phasenumwandlung von amorphem Schichtmaterial ist und bis zum Erreichen der bei der entsprechenden Temperatur maximal möglichen Kristallinität anhält (s. Abb. 4.34, S. 144 bzw. Abb. 4.35, S. 145), ist der Anstieg des Widerstands bei hohen Sinterzeiten auf eine Reaktion des kristallinen Schichtmaterials mit der umgebenden Atmosphäre bzw. auf Segregationseffekte zurückzuführen. Eine kristallografische Änderung



konnte mittels XRD nicht festgestellt werden. Der beobachtete drastische Rückgang der Ladungsträgermobilität lässt auf eine erhöhte Korngrenzenstreuung schließen [80] (s. Kap. 2.1.1.3, S. 13), wobei an Korngrenzen adsorbierter Sauerstoff und deren Reaktionsprodukt mit Schichtmaterial als Störstellen fungiert und für einen Anstieg der Potentialbarriere und somit für die Störung des Ladungsträgertransports verantwortlich ist [413,636].

Gleichen Einfluss auf den Ladungsträgertransport hätte außerdem eine bereits in den Kap. 4.2.3.3 und 4.2.3.4 (S. 135 und 141) erwähnte Segregation von in der Hauptphase ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) unlöslichen Bestandteilen. Aufgrund des geringen Volumenanteils wären diese mittels Röntgenbeugung nicht detektierbar, mittels HTEM-Untersuchungen einzelner Proben konnte dieses Problem nicht eindeutig geklärt werden.

Während sich bisherige elektrische Schichtcharakterisierungen auf das gesamte Volumen des Schichtmaterials bezogen, erlaubt die Messung der Austrittsarbeit von Schichten Einblicke in Vorgänge auf der Schichtoberfläche bzw. oberflächennahen Bereichen. Wie bereits in Kap. 3.2.3.2 (S. 99) erwähnt, erfolgt bei der Messung der Austrittsarbeit mittels der Kelvinmethode eine arithmetische Mittelung über den erfassten Schichtbereich. Um die statistische Verlässlichkeit der Messwerte zu erhöhen, wurden die Austrittsarbeiten der Proben über eine Fläche von  $17,6 \times 17,6 \text{ mm}^2$  gemittelt. In Abb. 4.47 ist das Ergebnis eines Oberflächenscans nach der Kelvinmethode für eine  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Probe dargestellt, die vor der Formiergasbehandlung bei  $600^\circ\text{C}$  während 12 h ausgeheizt wurde, also gemäß Abb. 4.45 einen spezifischen Widerstand von  $0,42 \Omega\text{cm}$  aufweist. Die gemessene Austrittsarbeit der hier gezeigten Schicht beträgt  $5,02 \text{ eV}$  mit einer mittleren Abweichung von lediglich  $0,04 \text{ eV}$ , wobei die Mehrzahl der Messungen eine geringere Abweichung vom Mittelwert aufwies. Eine hohe morphologische Homogenität der Schichtoberfläche wurde bereits in Ergebnissen von AFM-Messungen beobachtet (Abb. 4.41 (a), S. 152). Anhand von den in Abb. 4.47 gezeigten Ergebnissen scheint auch eine hohe chemische und kristallografische Homogenität der Schichtoberfläche über einen sehr viel größeren Bereich vorzuliegen.

Die kontinuierliche Variation der chemischen Zusammensetzung des Schichtmaterials zeigte einen großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften wie spezifischer Widerstand, Ladungsträgermobilität und -dichte. Abb. 4.48 zeigt die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von dem Zn-Gehalt der Beschichtungslösungen für Schichten nach unterschiedlicher Sintertemperatur, wobei zusätzlich die in Abb. 4.45 gezeigte Kurve der Ladungsträgerkonzentration abgebildet ist. Generell führt ein Aushärten bei  $550^\circ\text{C}$  im Vergleich zu  $600^\circ\text{C}$  zu geringeren Werten der Austrittsarbeit, die Kurvenverläufe sind jedoch weitestgehend parallel. Eine reduzierte Ladungsträgerdichte kann lokal begrenzt im Bereich der Schichtoberfläche vorliegen, beispielsweise dann, wenn nach einem Energieeintrag der O-Gehalt der Oberfläche ansteigt, die Leitfähigkeit an der Oberfläche also abnimmt [643,644]. Eine Oberflächenbehandlung, beispielsweise realisiert durch die Zuführung thermischer Energie in definierter Atmosphäre oder durch eine Plasmabehandlung, kann zum einen die adsorbierte Schicht auf der Probenoberfläche modifizieren, zum anderen zu einer kristallografischen Veränderung des Materials führen. Speziell im Falle von oxidischen Halbleitern wird eine Veränderung der Austrittsarbeit oft mit einer Veränderung des Sauerstoffgehalts in oberflächennahen Bereichen der Schicht erklärt [637,638]. So konnte beispielsweise für  $\text{SnO}_2$ -Schichten ein großer Einfluss der Ladungsträgerkonzentration in Oberflächennähe, deren Variation durch Behandlung der Schichten in unterschiedlichen Atmosphären realisiert wurde, auf die Austrittsarbeit beobachtet werden [639].

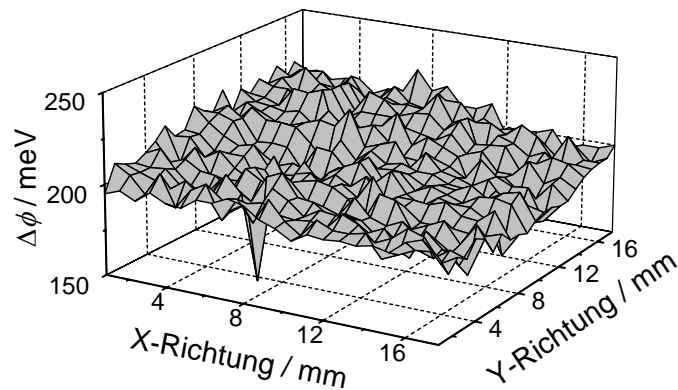


Abb. 4.47. Scan der Oberfläche einer  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schicht mittels der Kelvinmethode (resultierende Austrittsarbeit  $(5,02 \pm 0,04)$  eV). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,2 mol/l  $\text{ZnCl}_2$  /  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12$  h,  $r_S = 5$  K/min), Formiergasbehandlung (FG 80/20) bei  $300^\circ\text{C}$  für 1 h. Die Schichtdicke beträgt  $(39 \pm 0,8)$  nm, sonstige elektrische Eigenschaften s. Abb. 4.45.

Weiteren Einfluss auf die Höhe der Austrittsarbeit haben der Grad der Kristallinität und der Gehalt an Verunreinigungen des Schichtmaterials. In dem hier beobachteten Fall sind beide Faktoren für eine Erhöhung der Austrittsarbeit von Relevanz, da die Kristallitgröße gemäß Abb. 4.34 (a) stark von der Höhe der Sintertemperatur abhängig ist und sich auch der Restkohlenstoffgehalt gemäß XPS mit steigender Sintertemperatur von durchschnittlich 3,5 mol% bei  $550^\circ\text{C}$  auf ca. 1 mol% bei  $600^\circ\text{C}$  verringert. Auch diesbezüglich konnte für ITO-Schichten ein ähnliches Verhalten beobachtet werden: Diese zeigten nach IR-Bestrahlung bei  $400^\circ\text{C}$  einen höheren Grad an Kristallinität und eine höhere Austrittsarbeit, was mit stabileren Bindungen der Kristallite begründet wird [640]. Organische Verunreinigungen führen im Allgemeinen zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit [637].

Die Werte der Austrittsarbeit der Randkomponenten  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnO}$  nach Aushärtung bei  $600^\circ\text{C}$  betragen 4,83 bzw. 5,03 eV. Ein Vergleich des Kurvenverlaufs der Austrittsarbeit der Schichten, welche bei  $600^\circ\text{C}$  gesintert wurden, mit dem der Ladungsträgerdichte zeigt, dass für geringe Zn-Gehalte eine Zunahme von  $\phi$  mit abnehmender  $N$  zu beobachten ist. Wird die Zusammensetzung von 50 mol% Zn mit maximaler Ladungsträgerdichte bzw. minimalem spez. Widerstand erreicht, steigt die Austrittsarbeit jedoch kontinuierlich an, um schließlich bei einem Zn-Gehalt von 70 mol% für kristallines  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ein lokales Maximum von 5,02 eV und damit einen dem  $\text{ZnO}$  ähnlichen Wert zu erreichen. Die starke Variation der Austrittsarbeit mit variierendem Zn-Gehalt macht deutlich, dass in diesem Fall die Zusammensetzung des Schichtmaterials einen größeren Einfluss auf die elektrische Natur der Oberfläche ausübt als die Ladungsträgerkonzentration. Da es sich bei der Messung der Austrittsarbeit um eine höchst oberflächensensitive Methode handelt, durch die selbst ein Aufwachsen von Submonolagen registriert werden kann [641], liegt die Vermutung nahe, dass das hier beobachtete lokale Maximum für Schichten von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  auf den Umstand zurückzuführen ist, dass die Oberflächen von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Kristalliten aufgrund von Segregationsvorgängen mit  $\text{ZnO}$  angereichert sind.

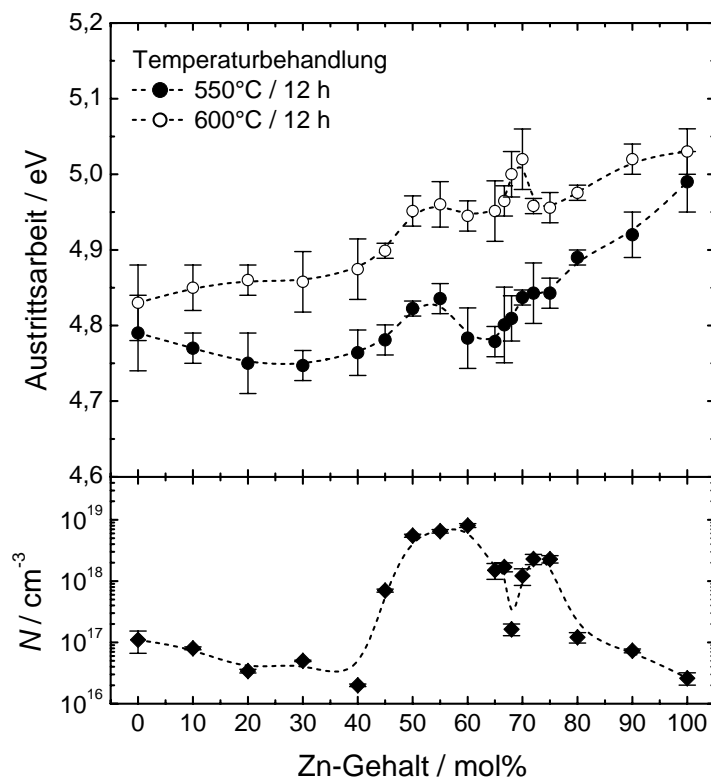


Abb. 4.48. Austrittsarbeiten von Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen, gemessen über eine Fläche von  $17,6 \times 17,6 \text{ mm}^2$ . Zusätzlich ist der bereits in Abb. 4.45 gezeigte Verlauf der Ladungsträgerkonzentration  $N$  der Schichten aufgetragen. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,2 mol/l ZnCl<sub>2</sub> / Sn(O<sup>i</sup>Bu)<sub>4</sub> in EtOH, Temperaturprogramm B ( $T_S$  und  $t_S$  wie angegeben,  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ), Formiergasbehandlung (FG 80/20, 100 l/h) bei 300°C für 1 h. Die Schichtdicken betragen zwischen 35 und 45 nm.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Austrittsarbeit ist nach *Minami et al.* vor allem auf die Änderung der Ladungsträgerdichte zurückzuführen [300], darüber hinaus bestätigten Untersuchungen, dass die Größenordnung des Effekts der Ladungstrennung an der Oberfläche, und damit die Austrittsarbeit, nach einer Adsorption von Teilchen unter Ausbildung von Dipolen sowohl vom Adsorbatatom selbst als auch von dem Adsorptionsplatz, also der chemischen Umgebung, beeinflusst wird [150].

Der Einfluss einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration auf die Austrittsarbeit konnte nach unterschiedlichen Formierbedingungen von Schichten einer Probe beobachtet werden. Wie in Abb. 4.49 zu sehen ist, konnte durch eine Variation der Dauer der Formiergasbehandlung die Ladungsträgerkonzentration der Schichten beeinflusst werden. Die Auswirkung dieses Effektes wurde bereits in Abb. 4.39 anhand des spezifischen Widerstands gezeigt, wobei dessen Abnahme im Laufe der Formiergasbehandlung also hauptsächlich auf die Zunahme der Ladungsträgerdichte zurückzuführen ist. Bezüglich des hier beobachteten Verhaltens von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten einer abnehmenden Austrittsarbeit mit steigender Ladungsträgerdichte finden sich zahlreiche Beispiele. So wurde bereits für SnO<sub>2</sub>-Schichten, die nach einem Pyrosol-Prozess hergestellt wurden, ein Anstieg der Austrittsarbeit (und Elektronenaffinität) mit abnehmender Ladungsträgerdichte beobachtet [642] und auch gesputterte ITO-Schichten zeigen dieses Verhalten, welches auch für andere Systeme

gefunden wurde [300,643]. Eine weiterführende Diskussion dieses Befundes erfolgt in Kap. 5.2.4 (S. 260).

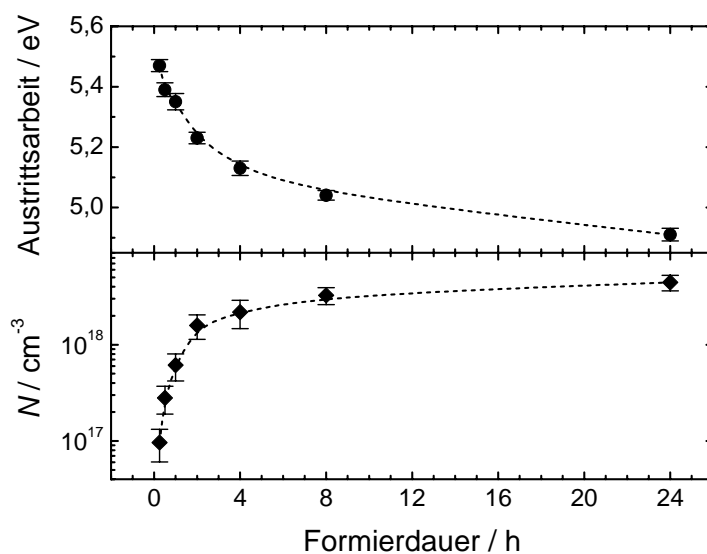


Abb. 4.49. Austrittsarbeiten und Ladungsträgerdichten  $N$  von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten in Abhängigkeit der Dauer der Formiergasbehandlung bei  $300^\circ\text{C}$ , gemessen über eine Fläche von  $17,6 \times 17,6 \text{ mm}^2$ . Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas,  $0,2 \text{ mol/l ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Temperaturprogramm B ( $T_S = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12 \text{ h}$ ,  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ), Formiergasbehandlung (FG 80/20, 50 l/h) bei  $300^\circ\text{C}$  für die angegebenen Zeiten. Die Schichtdicken betragen  $(38 \pm 0,8) \text{ nm}$ .

#### 4.2.4.3 Optische Charakteristik

Anhand der in Kap. 4.3.4.2 gewonnenen Erkenntnisse über die elektrischen Eigenschaften von Schichten im System  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  und der in den Kap. 2.1.2.1 (S. 24) und 2.1.3 (S. 30) erfolgten Ausführungen bezüglich der Zusammenhänge elektrischer und optischer Eigenschaften ist davon auszugehen, dass die hier untersuchten Schichten bis weit in den infraroten Bereich transparent sind. Dies wurde bereits in Abb. 2.10 (b) (S. 31) anhand simulierter optischer Eigenschaften mittels des *Drude*-Modells für geringe Ladungsträgerkonzentrationen  $< 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  gezeigt.

Erste Untersuchungen zeigten, dass eine Formiergasbehandlung der Schichten keinen Einfluss auf deren optische Charakteristik im Wellenlängenbereich von 400 bis 3000 nm ausübt, im Bereich der Bandkante jedoch Auswirkung auf die Lage der Absorptionskante zeigt (s. Abb. 4.53, S. 167). Abb. 4.50 zeigt Ergebnisse von Transmissions- und Reflexionsmessungen an Schichten im System  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  für Zn-Gehalte der Beschichtungslösungen von 20, 70 und 90 mol%, welche bei  $600^\circ\text{C}$  für 12 h gesintert und bei  $300^\circ\text{C}$  für 24 h unter Formiergas behandelt wurden. Die Aufnahme der hier gezeigten Spektren erfolgte gegen Luft als Referenz, diese zeigen demgemäß Charakteristika des Substratmaterials (Kieselglas), dessen Transmissionsspektrum ebenfalls in der Abbildung aufgetragen ist. Während die Transmission der beschichteten Substrate je nach Schichtzusammensetzung im untersuchten Wellenlängenbereich zwischen 80 und 90% beträgt und somit nahe dem des unbeschichteten Substrates (92 - 93%) liegt, bleibt die

Reflexion aller drei Proben unter 20% und die aus den beiden Größen berechnete Absorption ist vernachlässigbar. Aufgrund der für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten (Zn-Gehalt 70 mol%) erzielten Ladungsträgerkonzentration von lediglich  $2 - 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sind im Wellenlängenbereich bis 3000 nm keine Anzeichen eines Anstiegs der Reflexion zu beobachten, die Plasmawellenlänge liegt nach Gl. (2.32) (Kap. 2.1.2.1, S. 26) im langwelligen IR-Bereich ( $\lambda_p > 15 \mu\text{m}$ ), welcher hier nicht weiter untersucht wurde.

Für amorphe Schichten mit einem Zn-Gehalt von 50 mol% wurde zwar eine im Vergleich zu  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten höhere Ladungsträgerkonzentration von  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erreicht, die Spektren zeigten jedoch für Wellenlängen  $< 3000 \text{ nm}$  einen den Spektren in Abb. 4.50 analogen Verlauf.

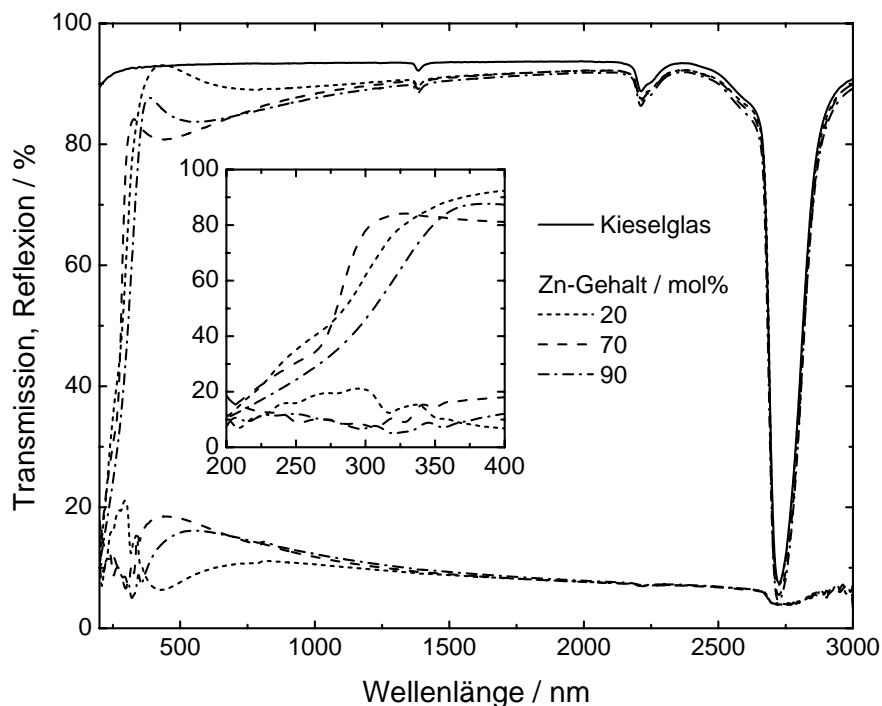


Abb. 4.50. Transmissions- und Reflexionsspektren von Schichten im System  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  auf Kieselglas. Rotationsbeschichtung,  $0,2 \text{ mol/l ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12 \text{ h}$ ,  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ), Nachbehandlung in Formiergasatmosphäre (FG80/20,  $300^\circ\text{C}$ , 24 h). Die Schichtdicken betragen zwischen 35 und 45 nm.

Im Gegensatz zu der hohen Transparenz im nahen IR-Bereich führt die sprunghafte Zunahme der Absorption von Strahlung im Energiebereich der Bandlücke des Schichtmaterials zu einer abrupten Abnahme der Transmission für Wellenlängen  $< 350 \text{ nm}$ . Anhand der Transmissions- und Reflexionsspektren aus Abb. 4.50 wurde der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  für Energien in der Nähe der optischen Bandlücke durch Gl. (3.12) (S. 102) näherungsweise bestimmt. Eine Auftragung von  $(\alpha h\nu)^2$  gegen die Energie liefert gemäß Gl. (2.33) (S. 27) nach Extrapolation des linearen Bereichs der so erhaltenen Kurve nach  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  den Wert der direkten optischen Bandlücke des Schichtmaterials. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abb. 4.51 exemplarisch für drei Schichten mit

unterschiedlichem Zn-Gehalt aufgetragen, Abb. 4.52 zeigt den Verlauf der optischen Bandlücke in Abhängigkeit der Zusammensetzungen der Schichten.

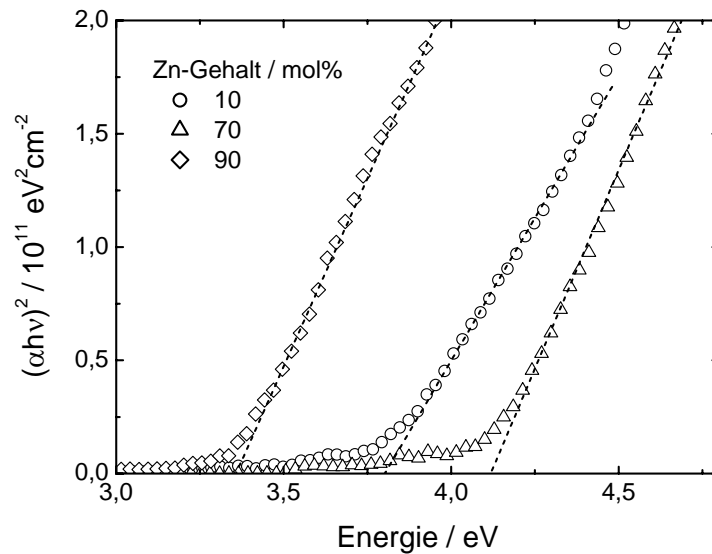


Abb. 4.51. Auftragung von  $(\alpha h\nu)^2$  gegen die Energie zur Bestimmung der optischen Bandlücke gemäß Gl. (2.33) (S. 27). Gestrichelte Linien verdeutlichen die Extrapolation des linearen Bereiches der Kurven zur Bestimmung des x-Achsenabschnitts. Herstellungsparameter s. Abb. 4.50.

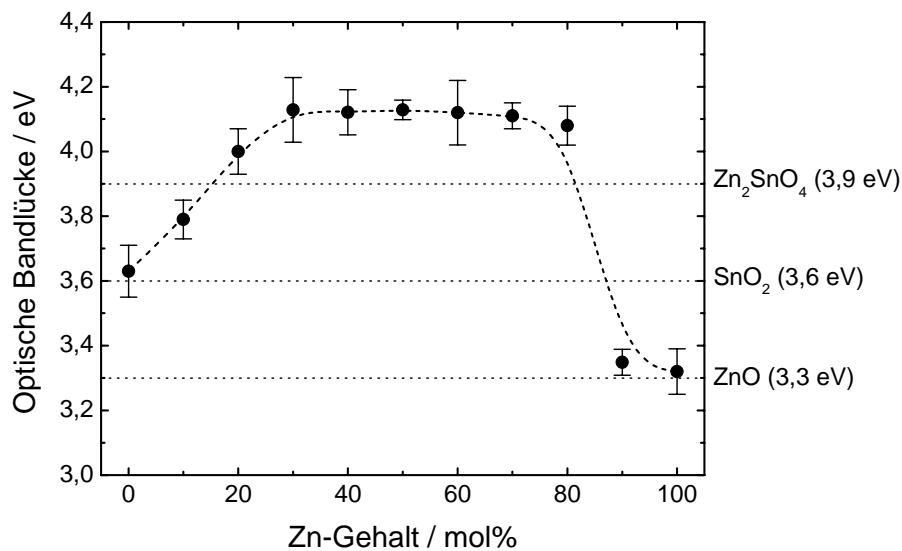


Abb. 4.52. Aus Transmissions- und Reflexionsmessungen ermittelte Bandlücken in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Schichten. Als Referenz sind Literaturwerte der Bandlücken von SnO<sub>2</sub>, ZnO und Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> angegeben. Herstellungsparameter s. Abb. 4.50.

Anhand des Verlaufs der Bandlücke in Abb. 4.52 wird deutlich, dass eine Formierdauer von 24 h besonders großen Einfluss auf das optische Verhalten von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten ausübt, während die beobachteten Werte der Bandlücken reiner SnO<sub>2</sub>- bzw. ZnO-Schichten

nur unwesentlich (ca. 1%) über den Literaturwerten liegen. So erreicht die Bandlücke von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten bei einem Zn-Gehalt von 70 mol% einen Wert von 4,11 eV und liegt somit 5% über dem Literaturwert (3,9 eV).

Der Einfluss der Dauer der Formiergasbehandlung auf die Größe der optischen Bandlücke ist in Abb. 4.53 zu sehen. Mit zunehmender Dauer der Formiergasbehandlung ist eine Abnahme des spezifischen Widerstandes zu beobachten (s. Abb. 4.39), was in erster Linie auf eine zunehmende Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen ist. Die beobachtete Aufweitung der Bandlücke während dem fortschreitenden Formierprozess bei ansonsten gleich bleibender Kristallstruktur lässt sich infolgedessen gemäß Gl. (2.2) (S. 10) als einsetzender *Burstein-Moss* Effekt deuten. Das Auftreten dieses *Burstein-Moss* Effekts (s. Kap. 2.1.1.1, S. 9) setzt einen gewissen Grad der Entartung voraus und wurde bereits für eine Vielzahl von Systemen beobachtet (z. B. ITO [38],  $\text{SnO}_2$  [39], CdO [40],  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  [644] und  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  [372]).

Handelte es sich bei den bisherigen optischen Untersuchungen um Schichtmaterial konstanter Morphologie bzw. Kristallinität, manifestieren sich während des Sinter- bzw. Kristallisationsprozesses unterschiedliche Vorgänge, welche die Bandlücke beeinflussen. Der in Abb. 4.54 gezeigte Verlauf der optischen Bandlücke in Abhängigkeit der Sinterzeit lässt demgemäß auf die Überlagerung zumindest zweier Effekte schließen. Die bereits im Rahmen der elektrischen Charakterisierung in Abhängigkeit von der Sinterzeit von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten ermittelte Variation der Ladungsträgerkonzentration und -mobilität (s. Abb. 4.46, S. 159) spielt dabei ebenso eine Rolle wie die im Rahmen von Untersuchungen zur Kristallisationskinetik beobachtete zeitliche kristallografische Entwicklung des Schichtmaterials während des Sinterns (s. Abb. 4.34, S. 144). Die ab 1 h einsetzende Kristallisation und der damit einhergehende Anstieg der Ladungsträgerkonzentration sind für den zunächst beobachteten Anstieg der Bandlücke für Sinterzeiten  $< 2$  h verantwortlich. Der beobachtete Rückgang der Bandlücke für lange Sinterzeiten  $> 12$  h ist schließlich eine Folge der Abnahme der Ladungsträgerkonzentration, wobei das Ausheilen von Defekten im kristallinen Schichtmaterial den Effekt zusätzlich verstärkt.

Die in Abb. 4.50 beobachtete Abnahme der Transmission bei Erreichen der Bandlückenenergie zeigt Bereiche unterschiedlicher Steigungen, welche strukturellen Unordnungen innerhalb des Schichtmaterials aufgrund nanokristalliner Domänen unterschiedlicher Größe zugeschrieben werden können [225]. Der aus einer Auftragung von  $\ln\alpha(\omega)$  gegen  $\hbar\omega$  bestimmte Wert der Urbach-Energie von 0,2 eV liegt unter den üblicherweise bei nanopartikulären Komposit-Gemischen beobachteten Werten von beispielsweise 0,6 eV im Falle von 3 nm großen ZnO-Partikeln in einer MgO-Matrix [225] und gibt damit einen Hinweis auf eine geringere kristallografische Störung bzw. größere Kristallite. Für Sinterzeiten  $t_s > 12$  h wurde eine Abnahme der Urbach-Energie registriert, was mit einer Zunahme der Kristallinität des Schichtmaterials und einem Ausheilen von Defekten interpretiert werden kann [645,646].

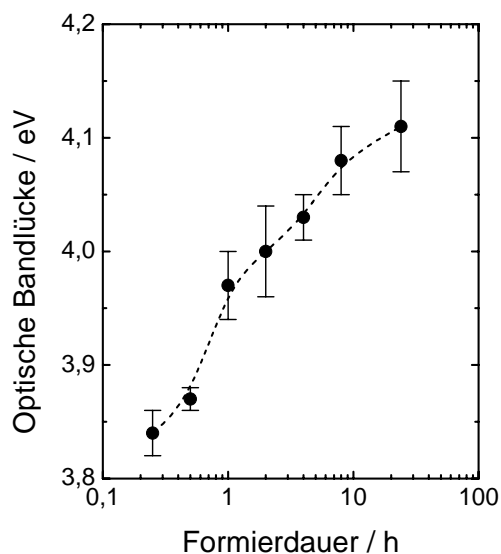


Abb. 4.53. Einfluss der Dauer der Formiergasbehandlung auf die optische Bandlücke von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten auf Kieselglas. Rotationsbeschichtung, 0,2 mol/l  $\text{ZnCl}_2$  /  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Temperaturprogramm B ( $T_s = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 12$  h,  $r_s = 5$  K/min), Nachbehandlung in Formiergasatmosphäre (FG80/20,  $300^\circ\text{C}$ , 50 l/h) für die angegebene Dauer. Die Schichtdicke beträgt 38 nm.

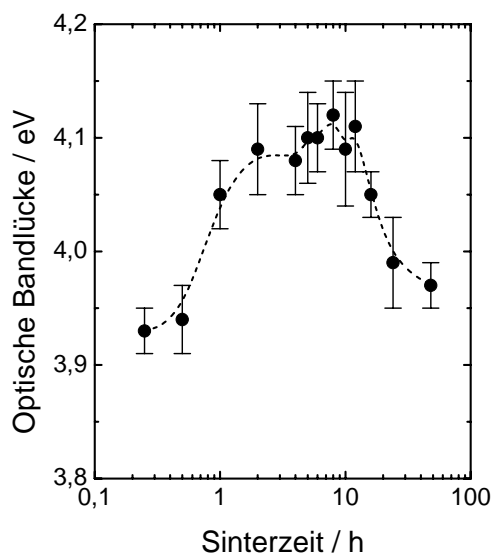


Abb. 4.54. Abhängigkeit der optisch ermittelten Bandlücke von der Sinterzeit der Schichten auf Kieselglas. Rotationsbeschichtung, 0,2 mol/l  $\text{ZnCl}_2$  /  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%, Temperaturprogramm B ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_s$  wie angegeben,  $r_s = 5$  K/min), Nachbehandlung in Formiergasatmosphäre (FG80/20,  $300^\circ\text{C}$ , 24 h). Die Schichtdicken betragen 36 bis 39 nm.

#### 4.2.5 Zusammenfassung

Die Art des Precursorsystems hat entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Schichtmaterials. Die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen führte unabhängig von der Temperaturbehandlung zu Phasengemischen von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  und röntgenamorphem Material und lediglich durch den Einsatz bestimmter Sn-Verbindungen ( $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ,  $^i\text{PrOH}$ ,  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ ) in Kombination mit  $\text{ZnCl}_2$  in EtOH konnten einphasige  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten hoher optischer Qualität mit Trübungen  $< 0,1\%$  hergestellt werden. Neben Sn-Alkoxiden führte auch  $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$  zu phasenreinen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten, welche jedoch bei der Verwendung rein ethanolscher Lösungen starke Trübungen aufwiesen. Die Zugabe von Lösungsadditiven zur Verbesserung der Benetzungseigenschaften und Verminderung der Oberflächenrauigkeit und Trübung führte zu einer starken Beeinflussung der Vorgänge während der Keimbildungs- und Kristallwachstumsphase und hatte frühzeitige Phasenseparation und gehemmt Kristallwachstum zur Folge. Temperaturbehandlungen bei  $1000^\circ\text{C}$  führten zu einem teilweisen Zn-Verlust der Schicht im Vergleich zur Lösung von bis zu 16%, bei  $800^\circ\text{C}$



konnte eine gute Übereinstimmung der Metallgehalte von Schicht und Lösung nachgewiesen werden.

Lösungen bestehend aus 0,4 mol/l  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH mit einem Zn-Gehalt von 70 mol% zeigten eine Langzeitstabilität von mindestens 100 d, wobei innerhalb des untersuchten Zeitraumes eine Zunahme der kinematischen Viskosität um ca. 3% stattfand. Der Alterungsprozess lief für Lösungen mit hohem Alkoxidgehalt beschleunigt ab. Mittels TG / DTA-Messungen (gekoppelt mit FTIR und MS) konnte für eine Heizrate von 10 K/min eine Gewichtskonstanz ab 580°C, für 5 K/min ab 550°C festgestellt werden. Die einzelnen Zersetzungsschritte umfassten eine Freisetzung von Wasser bei 120-130°C, die Entwicklung von  $\text{CO}_2$  bei 520°C und die Entstehung kristallinen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ab 550°C. Die simultane Abfolge von Zersetzung und Kristallisation hatte eine Kristallisationstemperatur von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  zur Folge, die unter der typischer Festkörperreaktionen lag. Nach Abschluss aller Zersetzungsschritte erfolgte ab 600°C ein beschleunigtes Kristallwachstum. Das Beschichtungsverhalten der Lösungen zeigte newtonsche Charakteristik und konnte für mittlere Rotationsgeschwindigkeiten mit dem von *Meyerhofer* gefundenen Verhalten in Einklang gebracht werden.

Die im System ZnO -  $\text{SnO}_2$  einzige beobachtete ternäre Phase war  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  mit einem Maximum der Kristallitgröße für einen Zn-Gehalt von 70 mol%. Ein Vorliegen der oftmals in der Literatur erwähnten Verbindung  $\text{ZnSnO}_3$  konnte anhand von Röntgenbeugung und TEM nicht nachgewiesen werden, bei hohen Temperaturen (ab 900°C) liegt ursprünglich amorphes Schichtmaterial mit einem Zn-Gehalt von 50 mol% als  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  vor. Untersuchungen zur Zersetzung von  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ -Pulver zeigten, dass im Temperaturbereich zwischen 500 und 850°C eine röntgenamorphe bzw. nanokristalline Zwischenphase vorliegt, bei der in TEM-Untersuchungen Netzebenenabstände von  $\text{SnO}_2$  gefunden wurden.

Eine bei der Herstellung von Mehrschichten hilfreiche Vortrocknung der abgeschiedenen Schichten hatte im Temperaturbereich erster Zersetzungsreaktionen (100 - 200°C) eine Unterdrückung der Keimbildung der  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Phase zur Folge, zu hohe Heizraten erzielt durch ein direktes Einführen der Probe in den Ofen führte zu einer Phasenseparation, so dass als optimale Bedingungen für maximale Kristallitgrößen eine Heizrate von 5 K/min ohne Vortrocknung ermittelt wurde. Die Kristallisation von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  war temperatur- und sinterzeitabhängig: bei 550°C konnten nach 5 h, bei 575°C bereits nach 1 h erste Reflexe kristallinen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  festgestellt werden. Ein Zn-Gehalt von 70 mol% hatte eine maximale Kristallwachstumsrate zur Folge, wobei für eine Sintertemperatur von 600°C im Vergleich zu 550°C eine 6-fach schnellere Wachstumsrate festgestellt werden konnte.

Die zur Erzielung elektrischer Leitfähigkeit notwendige Behandlung in Formiergasatmosphäre zeigte für 300°C und einem Formiergasfluss von 100 l/h ein Optimum bezüglich elektrischer Eigenschaften (Maximum von Mobilität und Ladungsträgerkonzentration), ab 400°C wurde eine schrittweise Zersetzung des Schichtmaterials in Sn und ZnO festgestellt, was sich makroskopisch in einer starken Trübung der behandelten Schichten bemerkbar machte.

Bei allen hergestellten Schichten wurden granulare Kristallite beobachtet, die Oberflächenrauwerte betragen nach einer Behandlung bei 600°C 1 nm, bei 800°C 3,5 nm, die mittels Röntgenreflektometrie bestimmte relative Dichte des Schichtmaterials betrug ca. 70%.

Mittels Van der Pauw-Messungen konnten minimale spezifische Widerstände nach einer Temperaturbehandlung bei 600°C für röntgenamorphe (60 mol% Zn,  $\rho = 0,1 \Omega\text{cm}$ ,  $\mu = 7,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $N = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) bzw.  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten (70 mol% Zn,  $\rho = 0,42 \Omega\text{cm}$ ,

$\mu = 7,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $N = 1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) festgestellt werden. Der Verlauf elektrischer Parameter in Abhängigkeit von der Sinterzeit zeigt drei Zonen, in denen unterschiedliche Mechanismen ablaufen: ein Rückgang des spez. Widerstands aufgrund der Kristallisation, das Erreichen des Maximums von Ladungsträgermobilität und -konzentration nach Erreichen maximaler Kristallitgröße und maximalem Volumenanteil und schließlich ein Anstieg des spez. Widerstands aufgrund der Reaktion des Schichtmaterials mit der Ofenatmosphäre (Luft) bzw. aufgrund von Segregationsprozessen an Korngrenzen. Eine Erhöhung der Sintertemperatur hat eine Verschiebung der drei Abläufe zu kürzeren Zeiten zur Folge.

Durch die Erhöhung der Sintertemperatur von 550 auf 600°C konnte eine höhere Austrittsarbeit von 5,02 eV für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  realisiert werden, was im Wesentlichen auf eine Erhöhung der Kristallinität und einen geringeren Gehalt an organischen Verunreinigungen auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Zusätzlich führt ein Vergleich der beobachteten Werte zu der Vermutung, dass die Oberfläche von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Kristalliten mit ZnO angereichert ist. Die Überlagerung zweier Effekte war für die Änderung der Austrittsarbeit bei Variation der Zusammensetzung des Schichtmaterials verantwortlich: Während die Lage des Fermi-Niveaus mit der Kristallstruktur variiert, zeigt auch eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration großen Einfluss auf die gemessene Austrittsarbeit. Bei Material mit konstanter Zusammensetzung konnte so eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Modellen festgestellt werden: eine Abnahme der Austrittsarbeit mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration.

Die optische Transmission im sichtbaren Spektralbereich betrug je nach Zusammensetzung 80 bis 90%, aufgrund geringer Ladungsträgerkonzentration von max.  $2\text{-}3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  war bis zu einer Wellenlänge von 3  $\mu\text{m}$  keine Plasmakante sichtbar. Nach dem Modell von *Burstein* und *Moss* stieg die optische Bandlücke mit der Formierdauer bzw. Ladungsträgerkonzentration. Die optisch bestimmten Bandlücken für  $\text{SnO}_2$ - und ZnO-Schichten entsprachen denen der Literatur, für Zn-Gehalte von 30 bis 80 mol% wurde ein konstanter Wert von 4,1 eV ermittelt, für lange Sinterzeiten ergab sich ein Rückgang auf ca. 4 eV (Literatur von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ : 3,9 eV), wobei gleichzeitig ein Rückgang der Urbach-Energie und damit eine Zunahme der kristallinen Ordnung festgestellt werden konnte.

## 4.3 Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 4.3.1 Precursorwahl

Auch im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war die Voraussetzung für die eingesetzten Verbindungen die Erfüllung der in Kap. 3.1.1 erwähnten Bedingungen eines geeigneten Sol-Gel-Precursors. Demgemäß konnte auch hier durch kombinatorische Lösungsversuche eine erste Vorauswahl ungeeigneter Kombinationen von Precursoren, Lösungsmitteln und Additiven erfolgen.

Anhand von Vorversuchen bezüglich des Beschichtungsverhaltens bestimmter Precursoren in unterschiedlichen Lösungsmitteln konnte festgestellt werden, dass vor allem Lösungen von InCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> und Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6aq in Alkoholen schlechte Benetzungseigenschaften auf Glassubstraten zeigen. Dieses Verhalten ist einer höheren Oberflächenspannung der Lösung im Vergleich zu der des reinen Lösungsmittels zuzuschreiben<sup>10</sup> und kann durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels bzw. durch den Einsatz physikalischer oder chemischer Additive vermieden werden. Da ein Zusatz von Additiven aufgrund einer zusätzlich ins System eingebrachten potenziellen Kontaminationsquelle weitestgehend vermieden werden sollte, erfolgte eine Untersuchung von Lösungsmitteln höherer Viskosität, jedoch mit vergleichbaren Lösungseigenschaften.

Zahlreiche Veröffentlichungen bezüglich In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-basierter Sol-Gel-Schichtsysteme zeigen, dass diese meist aus Lösungen chloridhaltiger Verbindungen des Indiums in Verbindung mit physikalischen bzw. chemischen Additiven (z. B. Tenside, Acetylaceton, Ethylenglykol) hergestellt werden [475,647-649]. Daneben finden auch Verbindungen wie In(OAc)<sub>2</sub>(OH) [473] und Alkoxide des Indiums [650] Verwendung. Precursoren im Hinblick auf ZnO-basierte Schichten wurden bereits in Kap. 4.2.1 erwähnt. Ein bei ZnO-Schichten oftmals beabsichtigtes orientiertes Kristallwachstum lässt sich durch die Zugabe von komplexierenden Alkanolaminen zu einer alkoholischen Lösung von Zn-Salzen (insbesondere Acetat) besonders leicht realisieren.

Ein für die Sol-Gel-Herstellung einer großen Vielzahl von Materialien geeignetes Lösungsmittel ist 2-Methoxyethanol (2-ME), welches ein den Alkoholen ähnliches Lösungsverhalten für Metallsalze zeigt. So kommt es häufig als Lösungsmittel bei der Schichtherstellung von Erdalkalititanaten (und verwandten Materialien) [31,651,652] und in Verbindung mit Alkanolaminen als Additiv (vor allem Monoethanolamin) bei der Herstellung

---

<sup>10</sup> Eine Einstufung des Einflusses einer gelösten Substanz auf die ‚innere‘ Struktur eines Lösungsmittels erfolgt mittels der Stärke des *chaotropen* Charakters der gelösten Ionen. So zeigen *chaotrope Ionen* geringer Ladungsdichte (z. B. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) je nach Konzentration eine schwächere Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen als die Lösungsmittelmoleküle mit sich selbst. Eine hohe Konzentration solcher Ionen bewirkt einen Anstieg der Anziehungskräfte der Lösungsmittelmoleküle an der Flüssigkeit-Luft-Grenzfläche und somit eine Erhöhung der Oberflächenspannung der Lösung.

ZnO-basierter Schichten [653-655] zum Einsatz. Analog zu den Lösungsvorgängen im Zusammenhang mit Alkoholen kommt es auch beim Lösen anorganischer Metallsalze in 2-ME zu einem zumindest teilweisen Austausch von Liganden durch die Methoxyethoxid-Gruppe (bei Ba, Ta, Mg und Gemischen siehe [656]) und somit zu einer Alkoxid-Bildung. Während beispielsweise bei der Reaktion von  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  mit 2-ME nur ein unvollständiger Austausch der Liganden stattfindet, erfolgt die Alkoholyse bei Ti-Alkoxiden vollständig [651,652].

Eine Auswahl der im System ZnO -  $\text{In}_2\text{O}_3$  im Rahmen der Arbeit untersuchten Precursor-Kombinationen und deren Einfluss auf die kristallografische Charakteristik des resultierenden Schichtmaterials in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Lösungen ist in Abb. 4.55 dargestellt. Die im Rahmen dieser Untersuchungen hergestellten Schichten wurden mittels Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas aufgebracht und bei  $600^\circ\text{C}$  während 24 h mit einer Heizrate von 5 K/min ausgeheizt.

Bei den hier gewählten Sinterbedingungen konnte kein Anzeichen einer ternären Phase (z. B.  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ) gefunden werden. Abhängig vom Zn-Gehalt zeigten die Diffraktogramme der Schichten lediglich  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ZnO oder röntgenamorphes Material bzw. Mischungen aus den genannten Verbindungen. Von besonderem Interesse waren dabei Schichten, die bei der hier gewählten mäßigen Sintertemperatur auch nach langen Sinterzeiten noch röntgenamorph vorlagen. Diese konnten anschließend einem erneuten Sintervorgang bei höheren Temperaturen unterzogen werden. Ein Problem bei den meisten Precursor-Kombinationen war die frühzeitige Kristallisation von ZnO, teilweise schon bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$ , so dass es notwendig erschien, die Precursor- und Additivwahl derart zu treffen, dass ein schnelles Wachstum von ZnO-Kristalliten in der frühen Phase der Temperaturbehandlung weitgehend unterdrückt werden konnte. Aus der Herstellung kolloidalen Zinkoxids ist beispielsweise bekannt, dass der Einsatz von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  besonders leicht zu kristallinen Partikeln hexagonalen Zinkoxids im einstelligen Nanometerbereich führt. Diese Behinderung des Wachstumsprozesses wird der Anwesenheit von Acetat-Gruppen auf den Oberflächen der wachsenden ZnO-Keime zugeschrieben [657], was auch bei vergleichbaren Ti-Systemen in Alkoholen beobachtet werden konnte und in diesem Zusammenhang als eine Ausbildung von Alkoxid-Acetat-Oligomeren interpretiert wird [658].

Monoethanolamin (2-Aminoethanol, MEA) gehört mit Diethanolamin (DEA) und Triethanolamin (TEA) zu der Gruppe der Ethanolamine. Aufgrund der Bifunktionalität vermag es sowohl als Amin als auch als Alkohol zu reagieren. Im Wesentlichen bestimmt jedoch die Aminfunktion die chemische Reaktivität der Verbindung, denn diese ist für deren hohe Basizität (pH-Wert der reinen Verbindung 13,8) und reduzierende Eigenschaft verantwortlich [659]. In der Gegenwart von Metallkationen vermag MEA als zweizähliger Ligand zu fungieren, mit Übergangsmetallkationen (Cr, Cu, Ni, Co, Fe) kommt es zur Ausbildung von teilweise wasserlöslichen Komplexen [659].

Während MEA in Verbindung mit Übergangsmetallen zur Herstellung von Nitriden genutzt werden kann [660], fungiert es im Zusammenhang mit Sol-Gel-Beschichtungsverfahren gleichzeitig als Base und Komplexbildungspartner [661]. Demgemäß zeigen Lösungen, welche Alkanolamine enthalten, eine höhere Stabilität, d. h. geringere Alterungseffekte im Vergleich zum Einsatz anderer Stabilisatoren (z. B. Milchsäure [662]) und kommen demgemäß bei der Stabilisierung von Metallalkoxid-Lösungen zum Einsatz (z. B. Al-Alkoxid [663]). So werden häufig die aus der Komplexchemie bekannten Eigenschaften von Alkanolaminen als Vertreter der zweizähligen Liganden bezüglich der Komplexierung von Metallen für die beobachtete Langzeitstabilität verantwortlich gemacht

[664-666] und selbst das oft beobachtete, bereits oben angesprochene orientierte Kristallwachstum in MEA-basierten ZnO-Schichten wird auf eine Komplexbildung der  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen zurückgeführt [563,667]. Für eine Komplexbildung zwischen  $\text{Zn}^{2+}$  und MEA spricht vor allem eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit von ansonsten in reinen Alkoholen und Glykolethern schwer löslichen Verbindungen wie beispielsweise  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq}$  [668]. Ein Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Alkanolamine auf die elektrischen Eigenschaften von AZO-Schichten, die aus einer Lösung von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq}$  in EtOH hergestellt wurden, zeigt darüber hinaus für MEA die niedrigsten spez. Widerstände [669].

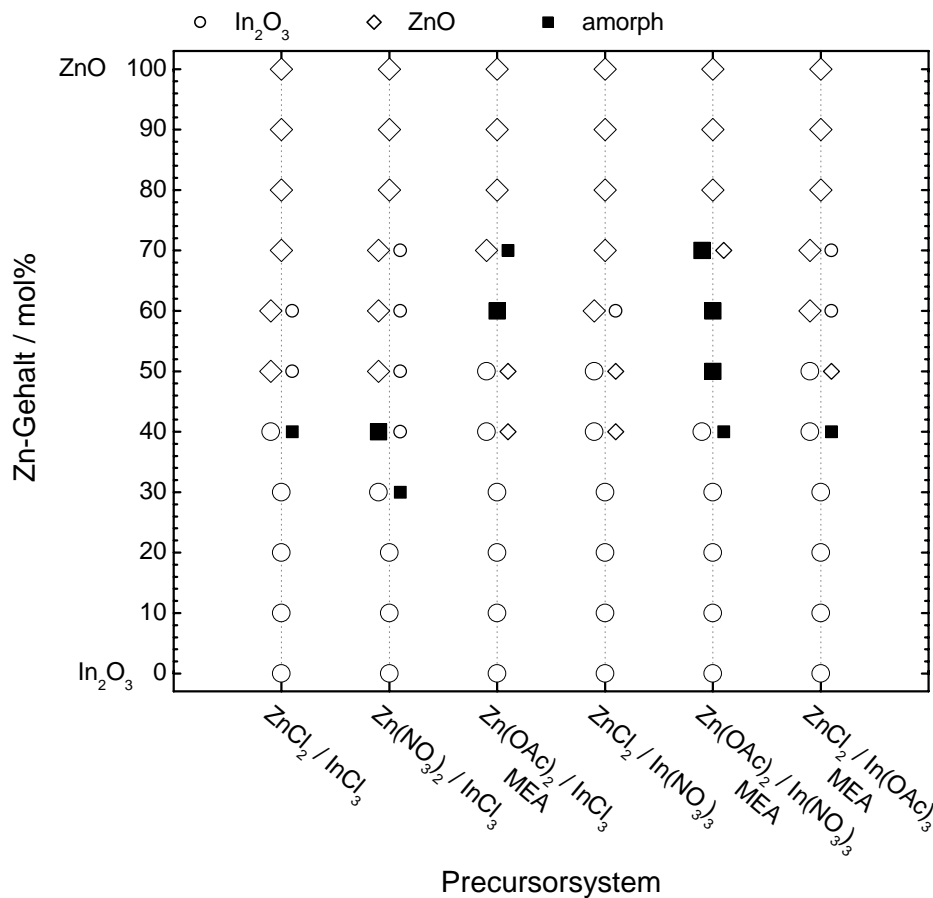


Abb. 4.55. Einfluss unterschiedlicher Precursorsysteme auf die nach der Aushärtung mittels XRD beobachteten kristallinen Anteile des Schichtmaterials im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aufgetragen in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Lösungen. Wurden in einer Schicht mehrere kristalline Phasen beobachtet, sind die entsprechenden Symbole vertikal nebeneinander angeordnet, die Größe symbolisiert den subjektiv beobachteten Anteil von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), ZnO (◇) und amorphem Material (■). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Lösungsmittel 2-ME (MEA: Zugabe von 10 Vol% bzw. 4,1 Äq bez. auf den Gesamtmetallgehalt Monoethanolamin), Gesamtmetallgehalt 0,4 mol/l, jeweils 4 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24\text{ h}$ ,  $r_S = 5\text{ K/min}$ ), resultierende Schichtdicken zwischen 300 und 400 nm.

Anhand der oben dargelegten Erkenntnisse erwies sich eine Kombination von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq}$  und  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME unter Zugabe von MEA als das am besten geeignete

Precursorsystem, einen Überblick über den Ablauf der Lösungssynthese gibt Abb. 4.56. Neuere Veröffentlichungen beschreiben ebenfalls die Herstellung von Sol-Gel-Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Zn-Acetat (Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq) und In-Nitrat (In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3aq) in 2-ME als Lösungsmittel einschließlich des Zusatzes von 1 mol-Äquivalent (1 Äq) MEA bezogen auf den Gehalt an Zn<sup>2+</sup> [388,392]. Die in diesen Arbeiten hergestellten Schichten weisen ab einer Sintertemperatur von 650 bzw. 700°C in XRD-Diagrammen lediglich einen Reflex auf, durch dessen Lage auf das Vorliegen von ternären Phasen wie Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> geschlossen wird. MEA übernimmt dabei hauptsächlich die Rolle eines chemischen Additivs, indem die Lösung aufgrund komplexbildender Reaktionen stabilisiert wird. Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigten jedoch, dass ein molarer Überschuss an MEA insbesondere für hohe In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gehalte notwendig ist, um einerseits langzeitstabile Lösungen zu erhalten (s. Kap. 4.3.2.2), andererseits gute Beschichtungseigenschaften zu gewährleisten. Demgemäß erfolgt im Folgenden die Angabe des Gehalts eines Additivs vorzugsweise bezogen auf das Gesamtvolumen der Beschichtungslösung, d. h. in Volumen-% (Vol%).

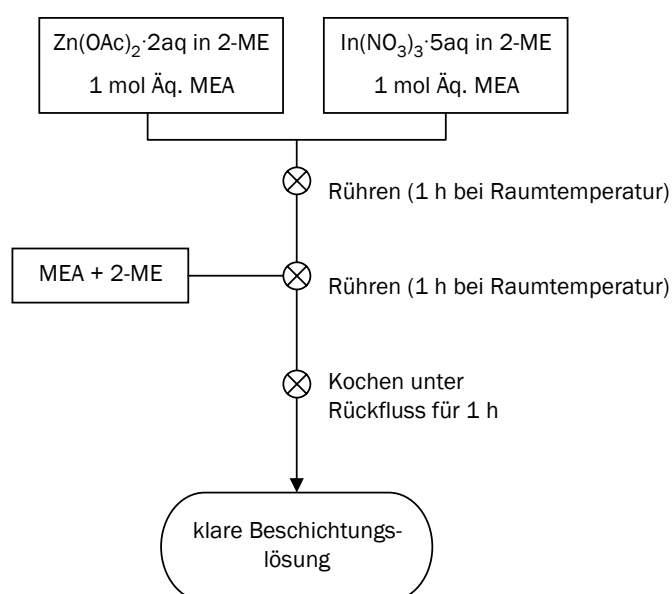


Abb. 4.56. Flussdiagramm der Lösungssynthese im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 4.3.2 Lösungscharakterisierung

Die aus thermischen Analysen gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Zersetzung des hier eingesetzten Precursorsystems zeigten gute Übereinstimmung mit Beobachtungen aus der Literatur [670,671] und sollen an dieser Stelle nicht weiter behandelt werden. Eine je nach Zusammensetzung ermittelte Zersetzungstemperatur von 580 bis 640°C stellte die vollständige Zersetzung und Austreibung organischer Bestandteile des Schichtmaterials bei den für die Kristallisation notwendigen Temperaturen sicher.

### 4.3.2.1 Quantitative Analyse

Analog zu Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> wurde auch hier eine leichte Abnahme des Zn-Gehalts der Schichten gegenüber dem der Lösungen für Temperaturen oberhalb von 1000°C mittels ICP-OES- bzw. EDX-Messungen registriert. Bei niedrigeren Temperaturen ergibt sich sowohl für Zn als auch für In eine lineare Korrelation zwischen den Metallgehalten der Lösungen und denen der Schichten (Abb. 4.57). Lediglich für hohe In-Gehalte weichen die Messwerte von der Winkelhalbierenden ab, was vermutlich auf einen Unterbefund der ICP-OES-Messungen von ca. 5% zurückzuführen ist.

Anhand von XPS- und EDX-Messungen an Schichten, die bei 600°C gehärtet wurden, konnte kein Anzeichen von chlorhaltigen Resten nachgewiesen werden.

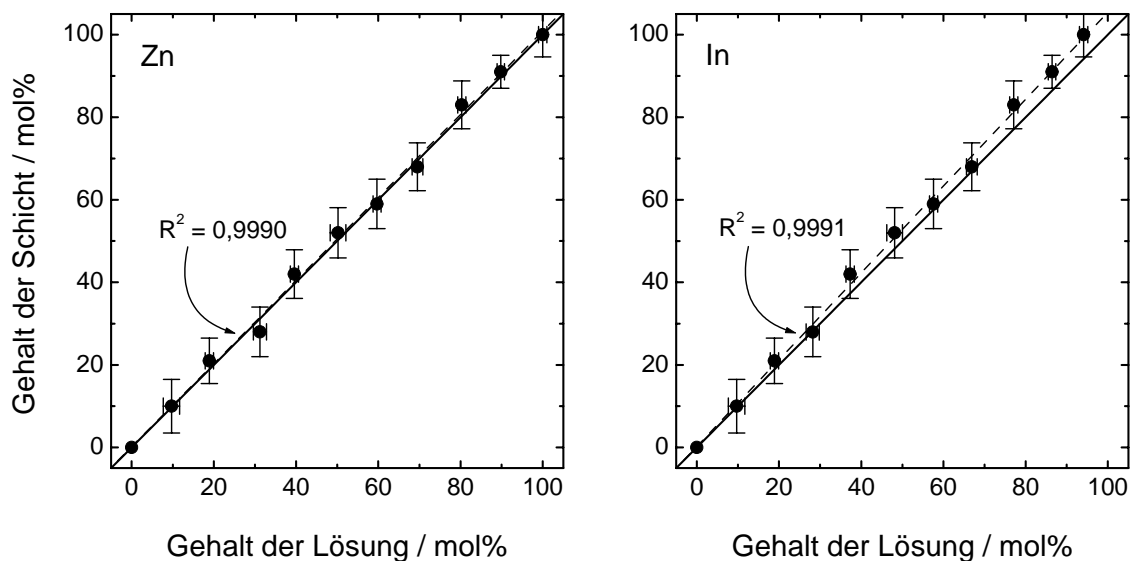


Abb. 4.57. Vergleich der Zn- bzw. In-Gehalte der Lösungen mit denen der daraus hergestellten Schichten.  $R^2$ : Korrelationskoeffizient der linearen Anpassung der Messdaten (gestrichelte Linie). Lösungen Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME (10 Vol% MEA), Gesamtmittelkonzentration 0,2 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 4 Schichten nach Temperaturprogramm A ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12\text{ h}$ ).

### 4.3.2.2 Viskosität und Stabilität

Das bereits in Kap. 4.2.2.2 im Rahmen von Viskositätsuntersuchungen zu Lösungen im System ZnO - SnO<sub>2</sub> beschriebene Altern von Sol-Gel-Systemen wurde auch bei Beschichtungslösungen im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet. Röntgenografische Untersuchungen von Schichten zeigten, dass ein Altern der Lösungen keinen erkennbaren Einfluss weder auf die Kristallinität noch auf die Kristallitgröße der entsprechenden Phase ausübt.

Abb. 4.58 zeigt die Abhängigkeit der kinematischen Viskosität von der Lagerzeit  $t_L$  der Lösungen, in diesem Fall bestehend aus Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq und In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-Methoxyethanol (2-ME) mit einem Zusatz von 10 Vol% Monoethanolamin (MEA) und

einem Zn-Gehalt von 50 mol%. Die Gesamtmetallkonzentration beträgt 0,2 mol/l. Die in der halblogarithmischen Auftragung beobachtete Anordnung der Messdaten lässt auf eine graduelle Verlangsamung des Viskositätsanstiegs schließen, was sich auch im Verlauf der Schichtdicke von Schichten widerspiegelt, die aus den entsprechenden Lösungen hergestellt wurden (Abb. 4.58, obere Kurve). So erreicht eine Lösung nach einer Lagerzeit von ca. 100 Tagen eine Viskosität von 3,4 mm<sup>2</sup>/s und die Dicke der entsprechenden Schicht 39 nm.

Bei Auflösen eines Metallchlorids in Gegenwart von MEA kann es zur Bildung von Ethanolaminhydrochlorid kommen, wodurch zum einen die Basizität der Gesamtlösung herabgesetzt wird, zum anderen Chloridliganden vom Metallkation entfernt werden. Die gleichzeitige Präsenz eines reaktiven Lösungsmittels (2-ME) ermöglicht die Bildung von Metallalkoxiden.

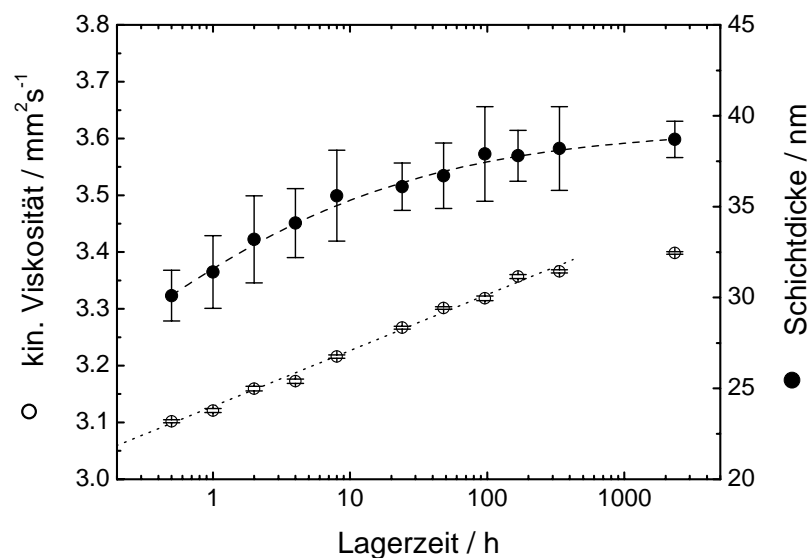


Abb. 4.58. Kinematische Viskosität der Beschichtungslösungen und Schichtdicken der daraus hergestellten Schichten in Abhängigkeit der Lagerzeit der Beschichtungslösungen. Lösung Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME (10 Vol% MEA), Zn-Gehalt 50 mol%, Gesamtmetallkonzentration 0,2 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas (1000 min<sup>-1</sup>), jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm A (T<sub>S</sub> = 600°C, t<sub>S</sub> = 2 h).

Abb. 4.59 zeigt den Einfluss der Zusammensetzung der Beschichtungslösungen auf die Rheologie des Gesamtsystems für unterschiedliche Lagerzeiten der Lösungen. Während hohe In-Gehalte (niedrige Zn-Gehalte) der Lösungen bei längerer Lagerzeit zu einem deutlichen Viskositätsanstieg führen, erhöht sich die Viskosität für hohe Zn-Gehalte nur unwesentlich mit der Lagerzeit.

Der Einfluss des Additivs MEA auf die Rheologie der Beschichtungslösungen wird besonders deutlich, wenn der Gehalt von MEA in der Lösung variiert wird. Demgemäß erhöht sich die Viskosität des Gesamtsystems für kleine Additivgehalte zunächst langsam, um schließlich nahezu exponentiell anzusteigen (Abb. 4.60).



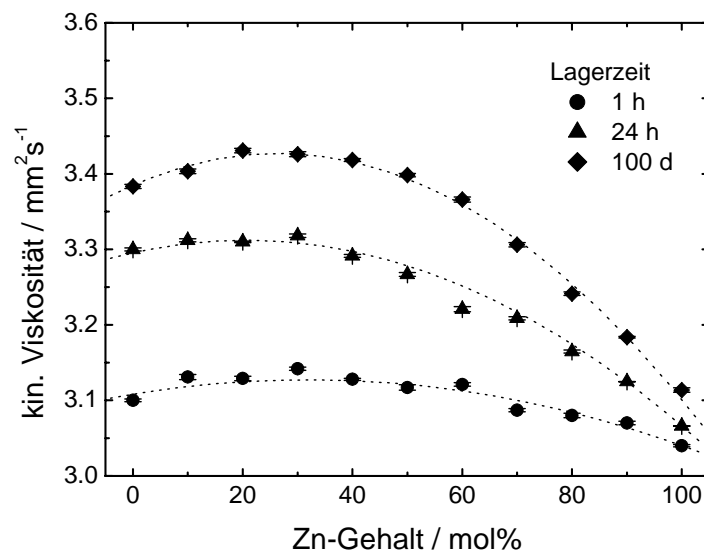


Abb. 4.59. Kinematische Viskosität der Beschichtungslösungen in Abhängigkeit des Zn-Gehalts, gemessen zum angegebenen Zeitpunkt nach der Lösungsherstellung bei 20°C.  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq} / \text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME (10 Vol% MEA), Gesamtmittelkonzentration 0,2 mol/l.

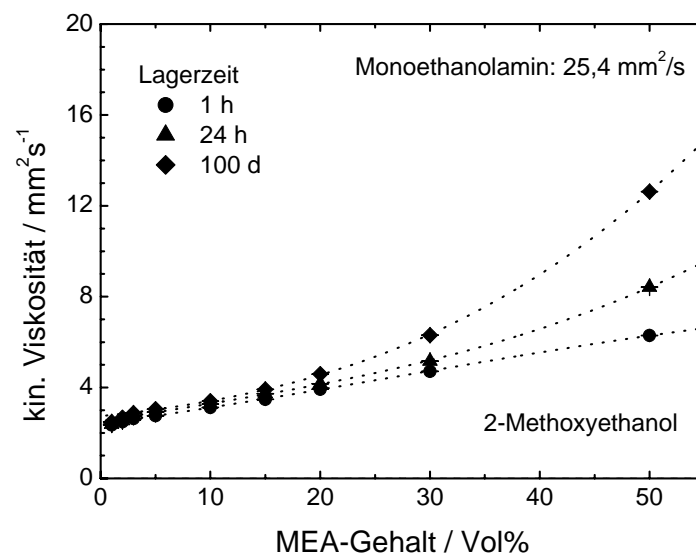


Abb. 4.60. Einfluss des Gehalts an MEA auf die kinematische Viskosität der Lösungen, gemessen zum angegebenen Zeitpunkt nach der Lösungsherstellung bei 20°C. Die angegebenen Werte für 2-Methoxyethanol (2-ME) und Monoethanolamin (MEA) sind Literaturwerte bei 20°C. Lösung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq} / \text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME, Zn-Gehalt 50 mol%, Gesamtmittelkonzentration 0,2 mol/l.

### 4.3.2.3 Beschichtungsverhalten

Während Lösungen, die der Herstellung von Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  dienten, auch ohne Additivzugabe zu hoher optischer Qualität führten, war es für Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  notwendig, Lösungsadditive zur Steuerung des Benetzungs- und

Trocknungsverhaltens zu verwenden. Das bereits in Kap. 4.3.1 erwähnte chaotrope Verhalten der Mehrzahl der getesteten Zn- und In-Precursoren in Verbindung mit einer hohen Oberflächenspannung des verwandten Lösungsmittels stellte dabei die Hauptursache für Benetzungsfehler additivfreier Beschichtungslösungen dar (Abb. 4.61 (a)). Eine frühzeitige inhomogene Trocknung der abgeschiedenen Schicht und ein damit einhergehendes Ausfallen der Precursorverbindungen aus übersättigten Lösungen war ein weiterer häufig beobachteter Schichtfehler (Abb. 4.61 (b)). Durch den Einsatz geeigneter Lösungsadditive konnten auch hier Schichten optischer Qualität hergestellt werden (Abb. 4.61 (c)).

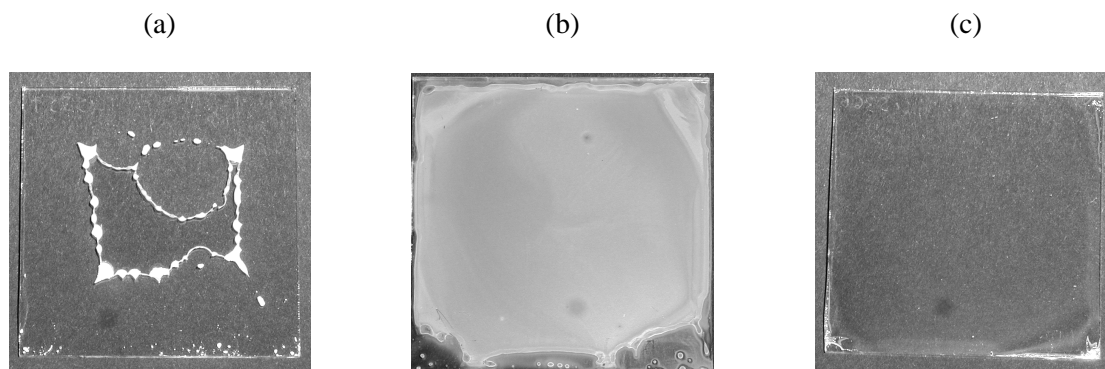


Abb. 4.61. Fotografische Aufnahmen von Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hergestellt aus Lösungen ohne ((a) und (b)) und mit Additiv ((c)). Beschichtungslösungen (0,2 mol/l, Zn-Gehalt jeweils 50 mol%): (a) ZnCl<sub>2</sub> / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME (b) ZnCl<sub>2</sub> / InCl<sub>3</sub> in EtOH, (c) Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME (10 Vol% MEA). Substratgröße 5 × 5 cm<sup>2</sup>.

Im Gegensatz zu den in Kap. 4.2.2.4 gemachten Beobachtungen bezüglich des Beschichtungsverhaltens von Sn-Alkoxid basierten Beschichtungslösungen zeigten Lösungen, welche Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq und In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME enthielten, bei Zusatz des Additivs MEA während der Rotationsbeschichtung die in Abb. 4.62 abgebildete Abhängigkeit der Schichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit.

Die hier gezeigten Verläufe der Schichtdicke der ausgeheizten Schicht entwickeln sich bei Variation der Rotationsgeschwindigkeit für die drei untersuchten Metallkonzentrationen nahezu parallel, was in erster Linie auf ein allen Lösungen zu Grunde liegendes Lösungsmittelsystem (2-ME mit 10 Vol% MEA) zurückzuführen ist. Dies legt den Schluss nahe, dass das im Vergleich zum Gehalt an Metallkationen in deutlichem Überschuss eingesetzte Additiv vielmehr die Rheologie der Lösung als die Kondensation der Precursoren während des Trocknungsvorgangs beeinflusst.

Die bei geringen Rotationsgeschwindigkeiten beobachtete Abweichung von der ebenfalls in der Abbildung gezeigten Proportionalität der Gl. (2.43) (Seite 70) ist auf eine unzureichende Benetzung des Substrates zurückzuführen. Ein vollständiges Abschleudern der Beschichtungslösung ist aufgrund der bei geringen Rotationsgeschwindigkeiten (200 - 500 min<sup>-1</sup>) wirkenden niedrigen Zentrifugalkräfte und der relativ hohen Viskosität der eingesetzten Lösungen (0,2 molare Lösung:  $\nu = 3,27 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) nicht möglich. Wird mit höherer Rotationsgeschwindigkeit beschichtet, findet sich eine Abhängigkeit von  $d_f \propto \omega^{-b}$  mit  $0,47 \leq b \leq 0,49$  und somit eine gute Übereinstimmung mit den in Kap. 2.8.1.2 beschriebenen Modellen. Die Ausdünnung des Flüssigkeitsfilms bei schnelleren Rotationsgeschwindigkeiten

erfolgt im Wesentlichen durch Flüssigkeitsströmung, d. h. durch Abschleudern der überschüssigen Beschichtungslösung vom Substrat.

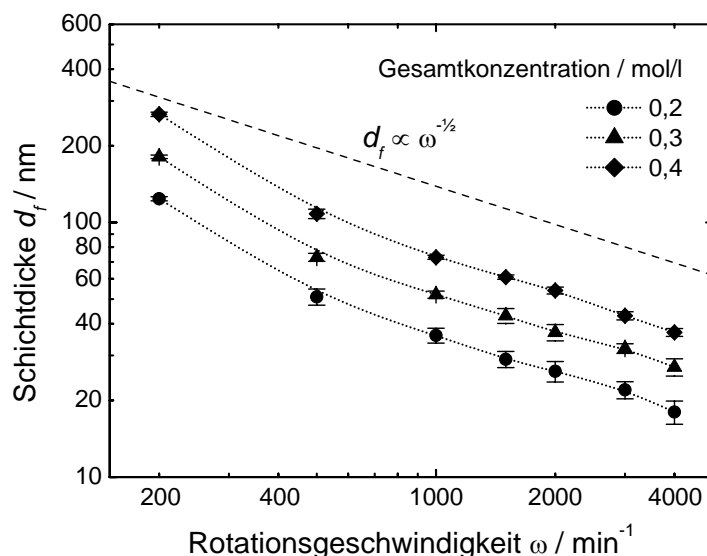


Abb. 4.62. Abhängigkeit der Schichtdicke (nach Ausheizen) von der Rotationsgeschwindigkeit des Substrates während der Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas. Beschichtet wurde 24 h nach der Lösungsherstellung. Lösung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq} / \text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME (10 Vol% MEA), Zn-Gehalt 50 mol%. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm A ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 2$  h).

Nach dem Beschichtungsvorgang und vor dem Ausheizen erscheinen die abgeschiedenen Schichten ‚nass‘. In diesem Stadium können diese leicht mit dem verwandten Lösungsmittel abgelöst werden; es liegt ein physikalisches Gel vor. Die normalerweise während des Beschichtungsprozesses eintretende Kondensation des Precursorsystems ist also nur begrenzt erfolgt. Wegen des hohen Siedepunkts des 2-Methoxyethanols ( $124^\circ\text{C}$  [632]) und der Gegenwart von Monoethanolamin erscheint die Schicht erst nach einem Trocknungsvorgang bei erhöhter Temperatur (ab  $200^\circ\text{C}$ ) für eine Trocknungszeit von 1 h als ‚trocken‘. Inwiefern die nach der Beschichtung in dem Gel-Film vorliegenden molekularen Spezies als chemisches Gel, also als kondensiertes Netzwerk vorliegen, wurde an dieser Stelle nicht weiter untersucht.

Der Einfluss des Zn-Gehalts auf die Schichtdicke ist in Abb. 4.63 für unterschiedliche Lösungszusammensetzungen abgebildet. Da die Viskosität der Lösungen gemäß Abb. 4.59 in dem hier gezeigten Bereich des Zn-Gehalts zwischen  $3,0$  und  $3,3 \text{ mm}^2/\text{s}$  beträgt, zeigt auch die Schichtdicke eine Varianz von 10%. Eine Steigerung der Schichtdicke kann entweder durch eine Konzentrationserhöhung der Precursoren in Lösung erfolgen, zum anderen durch eine Erhöhung des Additivgehalts. Während beide Wege eine Erhöhung der Viskosität zur Folge haben, zeigt sich eine deutliche Zunahme der Schichtdicke durch Verdoppelung der Lösungskonzentration um durchschnittlich 71%, während der doppelte Additivgehalt nur etwa 43% Dickenzunahme bewirkt.

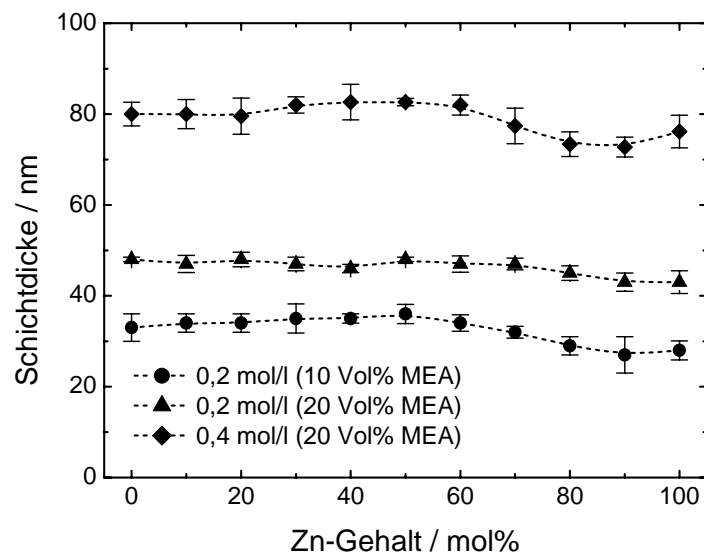


Abb. 4.63. Einfluss des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen auf die Schichtdicke der ausgeheizten Schichten für unterschiedliche Lösungszusammensetzungen, Beschichtung 24 h nach der Lösungsherstellung. Lösungen  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq} / \text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME, Zn-Gehalt 50 mol%. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas ( $1000 \text{ min}^{-1}$ ), jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm A ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 2 \text{ h}$ ).

Eine Variation des MEA-Gehalts beeinflusst nicht nur die Rheologie und Langzeitstabilität der Beschichtungslösung und die finale Schichtdicke, sondern zeigt auch Auswirkungen auf das Beschichtungsverhalten während der Trocknungsphase der abgeschiedenen Schicht. Demgemäß ist die optische Erscheinung, insbesondere die Trübung der ausgeheizten Schichten, von der Lösungszusammensetzung abhängig. Abb. 4.64 zeigt diese Abhängigkeit für zwei Lösungsreihen mit einer Gesamtmetallkonzentration von  $0,2 \text{ mol/l}$  nach unterschiedlichen Lagerzeiten. Optisch hochwertige Schichten konnten aus Lösungen mit MEA-Gehalten zwischen 5 und 15 Vol% erhalten werden, die Trübung der Schichten lag in diesem Bereich unter  $0,1\%$  (Abb. 4.64). Geringere und höhere MEA-Gehalte führen zu Trübungen der ausgeheizten Schichten, wobei je nach Bereich unterschiedliche Ursachen für die Trübung verantwortlich sind.

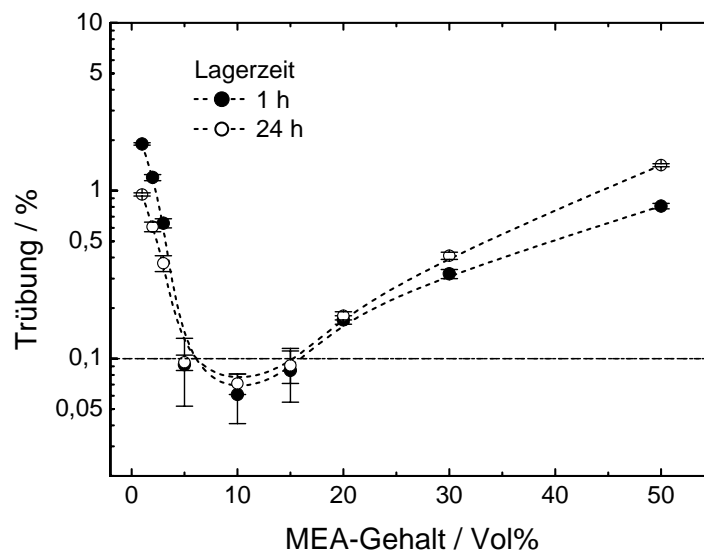


Abb. 4.64. Einfluss des MEA-Gehalts der Beschichtungslösung auf die optische Erscheinung (Trübung) der ausgeheizten Schichten für Lösungen mit einer Lagerzeit von 1 bzw. 24 h. Die gestrichelte Linie bei einer Trübung von 0,1% gibt den empirischen Grenzwert an, unterhalb dessen keine Trübung mit bloßem Auge zu erkennen ist. Lösungen 0,2 mol/l  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq}$  /  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME, Zn-Gehalt 50 mol%. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas ( $1000 \text{ min}^{-1}$ ), jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm A ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 2 \text{ h}$ ).

Während für hohe MEA-Gehalte bereits mit bloßem Auge sichtbare Benetzungsfehler für die Lichtstreuung verantwortlich gemacht werden können und die beschichteten Bereiche des Substrates darüber hinaus Risse aufweisen, ergibt sich für MEA-Gehalte unter 5 Vol% eine homogene Trübung der gesamten Schicht. Bei genauerer Untersuchung der Oberflächenstruktur der einzelnen Schichten mittels REM zeigt sich, dass ‚Schichten‘, welche aus einer 1 Vol% MEA-haltigen Lösung hergestellt wurden, eine lose Ansammlung von Partikeln mit Durchmessern von 10 - 100 nm aufweisen, die eine geringe Haftung auf dem Substrat besitzen und sich leicht mechanisch entfernen lassen (Abb. 4.65 (a)). Bei einem MEA-Gehalt von 10 Vol% erscheint die Schicht bis zu der hier eingesetzten Vergrößerung homogen, es sind lediglich kleine Risse mit einer durchschnittlichen Länge von 100 nm sichtbar (Abb. 4.65 (b)). Bei einer Variation der Temperaturbehandlung, d. h. durch langsames Aufheizen mit 2 bis 5 K/min, konnte die Rissbildung bei Verwendung dieser Lösungszusammensetzung unterdrückt werden, wohingegen bei weiterer Steigerung des MEA-Gehalts auf 30 Vol% Risse im  $\mu\text{m}$ -Bereich unabhängig von der Trocknung und Temperaturbehandlung unvermeidbar waren (Abb. 4.65 (c)). Zusätzlich führten makroskopische Benetzungsprobleme zu einem erneuten Anstieg der Trübung.

Das für 0,2 molare Lösungen beobachtete Minimum der Trübung von ausgeheizten Schichten verschob sich für Lösungen höherer Konzentration zu höheren MEA-Gehalten, d. h. Lösungen mit einem Gesamtmetallgehalt von 0,4 mol/l führten mit MEA-Gehalten zwischen 10 und 20 Vol% zu Schichten mit Trübungswerten unter 0,1%.

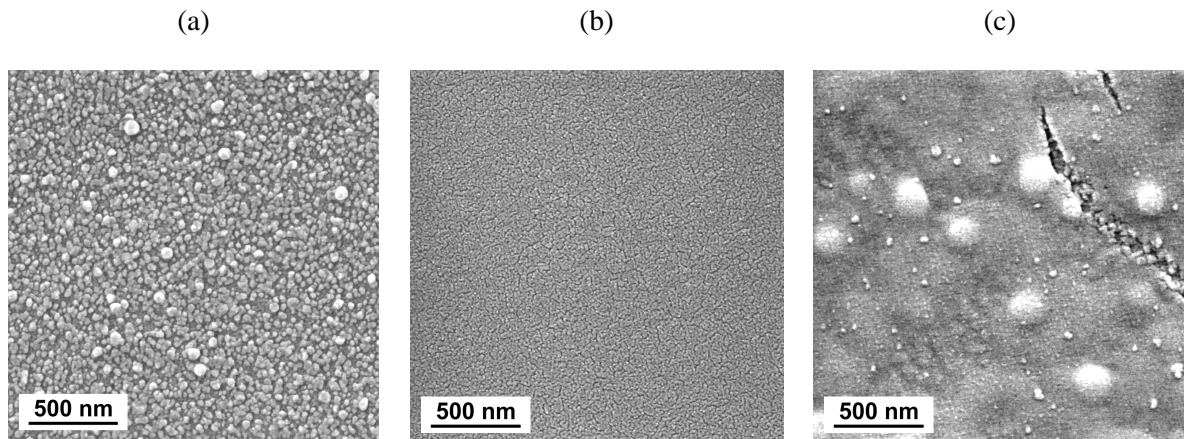


Abb. 4.65. REM-Aufnahmen der Oberflächen abgeschiedener Schichten (1 h nach Lösungsherstellung) im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Variation des Additivgehalts der Beschichtungslösung Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME mit (a) 1 Vol%, (b) 10 Vol% und (c) 30 Vol% MEA, Zn-Gehalt jeweils 50 mol%. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas (1000 min<sup>-1</sup>), jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm A (T<sub>S</sub> = 600°C, t<sub>S</sub> = 2 h). Die abgebildeten Schichten weisen die in Abb. 4.64 gezeigten Trübungswerte von (a) 1,9%, (b) 0,06% und (c) 0,32% auf.

### 4.3.3 Schichtausbildung

Nach Ermittlung eines geeigneten Precursorsystems erfolgte die Optimierung der Aushärtung der abgeschiedenen Schichten im Hinblick auf Phasenreinheit, Kristallinität und anschließender Nachbehandlung.

Anhand der in Kap. 4.2 gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Schichtausbildung von Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> war es schneller möglich, die für das System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geeigneten Prozessparameter ausfindig zu machen. Im Folgenden soll zunächst ein Überblick über die in diesem System beobachteten Phasen gegeben werden, um anschließend den Einfluss von Sinter Temperatur und -zeit auf die Kristallinität des Schichtmaterials aufzuzeigen. Abschließend erfolgt die Darstellung der Ergebnisse von Untersuchungen zur Optimierung einer Formiergasbehandlung und zur Temperaturstabilität der ausgehärteten Schichten in reduzierender Atmosphäre.

#### 4.3.3.1 Beobachtete Phasen

Analog zu den Experimenten mit Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> wurde auch hier nach Ermittlung der optimalen Zusammensetzung der Beschichtungslösung zunächst untersucht, inwiefern der Zn-Gehalt der Lösungen die kristalline Charakteristik des Schichtmaterials beeinflusst.

Abb. 4.66 zeigt Röntgenbeugungsspektren von Schichten mit variierendem Zn-Gehalt, welche aus einer 0,2 molaren Lösung von Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq und In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME mit

10 Vol% MEA hergestellt wurden. Die Aushärtung erfolgte jeweils während 24 h bei 600°C mit einer Heizrate von 5 K/min. Eine zweifache Beschichtung resultierte in Schichtdicken zwischen 50 und 70 nm, wobei jede Schicht eine separate Temperaturbehandlung erfuhr. Wie bereits in Kap. 4.3.1 erwähnt wurde, konnte bei Temperaturbehandlungen bis 600°C lediglich die Kristallisation der binären Randverbindungen ZnO und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet werden, wobei Reflexe von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über einen Bereich von 0 bis 40 mol% Zn, Reflexe von ZnO hingegen nur im Bereich von 70 bis 100 mol% beobachtet werden konnten.

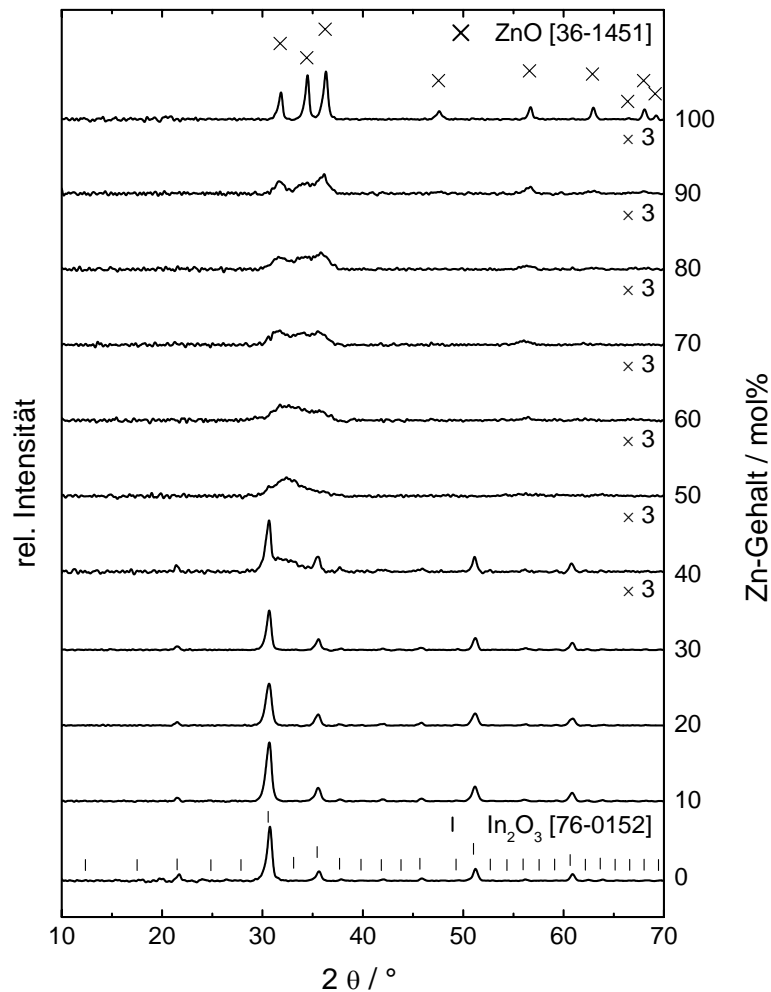


Abb. 4.66. XRD-Spektren von Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen (mit Untergrundkorrektur). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,2 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24$  h,  $r_S = 5$  K/min). Schichtdicken zwischen 50 und 70 nm.

Bei den in der Abbildung gezeigten Röntgenspektren von bei 600°C ausgeheizten Schichten zeigt sich für Zn-Gehalte von 40 bis 60 mol% im  $2\theta$ -Bereich von 30 bis 38° ein breiter Reflex, der auf das Vorliegen röntgenamorpher Materials schließen lässt. Für einen Zn-Gehalt von 40 mol% wird dieser von Reflexen kristallinen Indiumoxids überlagert.

Die Herstellung von Schichten ternärer Verbindungen des Systems ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte durch eine Erhöhung der Sintertemperatur von 600 auf 850°C realisiert werden. Wie anhand

von Röntgenbeugungsuntersuchungen an Schichten beobachtet werden konnte, die aus dem oben erwähnten Lösungssystem hergestellt wurden, erscheinen erste Anzeichen kristallinen  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  bzw.  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  für einen Zn-Gehalt der Lösungen von 60 bzw. 70 mol% im Falle des  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  bereits ab einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  für eine Sinterdauer von 24 h. Abb. 4.67 zeigt die Entwicklung der kristallinen Phasenanteile des Schichtmaterials in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt und der Sintertemperatur.

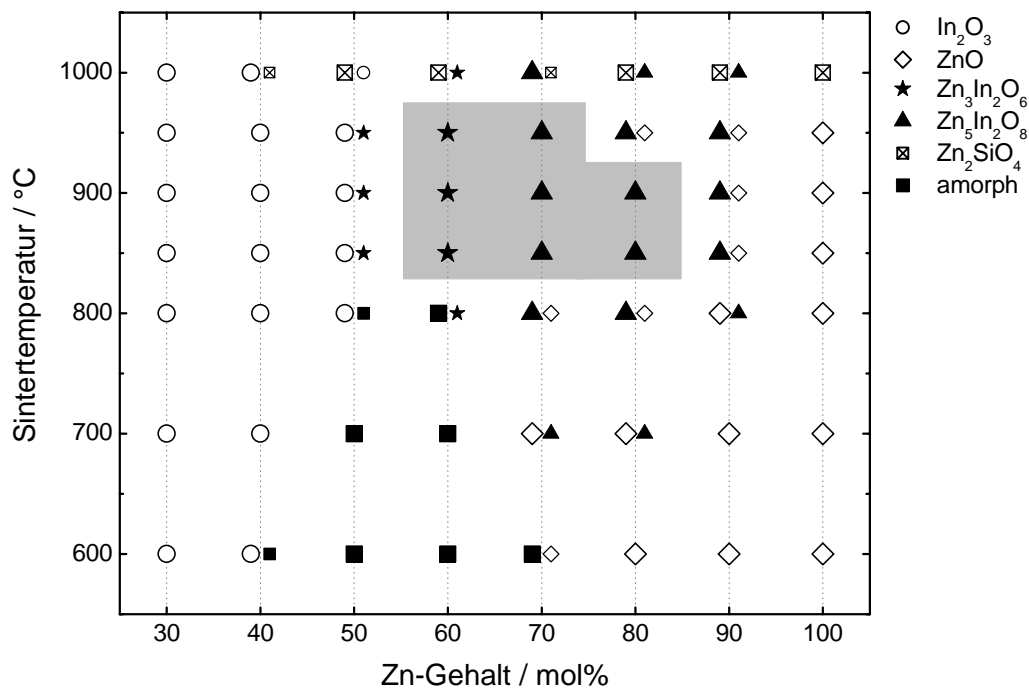


Abb. 4.67. Experimentelles Phasendiagramm des Systems  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  für Zn-Gehalte der Beschichtungslösungen von 30 bis 100 mol%. Der grau hinterlegte Bereich verdeutlicht das Vorliegen von phasenreinen ternären Verbindungen. Wurden in einer Schicht mehrere unterschiedliche Phasen beobachtet, sind die entsprechenden Symbole vertikal nebeneinander angeordnet, die Größe symbolisiert den subjektiv beobachteten Anteil von  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\circ$ ),  $\text{ZnO}$  ( $\diamond$ ),  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  ( $\star$ ),  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ( $\boxtimes$ ) und amorphem Material ( $\blacksquare$ ). Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, Beschichtungslösung  $0,2 \text{ mol/l Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq} / \text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S$  wie angegeben,  $t_S = 24 \text{ h}$ ,  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ). Schichtdicken zwischen 50 und 70 nm.

Für Temperaturen zwischen  $850$  und  $950^\circ\text{C}$  zeigen Schichten mit einem Zn-Gehalt von 60 mol% nach XRD-Maßstäben phasenreines  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ , ein Zn-Gehalt von 70 bzw. 80 mol% führt in diesem Temperaturbereich zu Schichten von  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  und auch nach langer Sinterzeit (168 h bzw. 7 d) konnten keine Reflexe von Fremdphasen in diesen Schichten beobachtet werden. Somit ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten Zusammensetzungen der Lösungen bzw. Schichten und den für die ternären Phasen entsprechenden Stöchiometrien, d. h.  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  (molarer Zn-Gehalt von  $3/5$  bzw. 60%) für einen Zn-Gehalt der Beschichtungslösung von 60 mol% und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  ( $5/7$  bzw. 71%) für einen Zn-Gehalt von 70 mol%. Für Temperaturen ab  $1000^\circ\text{C}$  setzt eine Reaktion des Schichtmaterials mit dem Substratmaterial (Kieselglas) unter Ausbildung von  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ein



und dabei sind auch in den Röntgenspektren bei dieser Temperatur für Zn-Gehalte ab 40 mol% Anzeichen von  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (Willemit, PDF #37-1485) sichtbar.

Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Beugungsmuster der beiden beobachteten ternären Phasen  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  erwies sich eine eindeutige Analyse der Röntgenbeugungsspektren in Fällen geringer Kristallinität als schwierig. Eine eindeutige Indizierung der Reflexe und die Zuordnung zu der entsprechenden Phase konnte jedoch meist bei ausreichender Kristallinität der Schichten erfolgen. Abb. 4.68 zeigt einen Vergleich von Diffraktogrammen, die an gesinterten Schichten mit Zn-Gehalten von 60 bzw. 70 mol% nach einer Temperaturbehandlung bei 900°C (24 h) gemessen wurden.

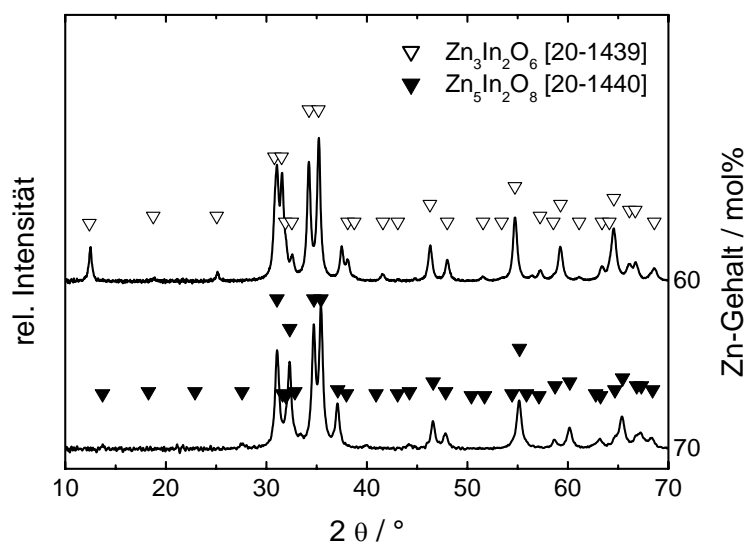


Abb. 4.68. Vergleich der Röntgendiffraktogramme zweier Schichten (mit Untergrundkorrektur) des Systems  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  mit Zn-Gehalten von 60 bzw. 70 mol%. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, Beschichtungslösung 0,2 mol/l  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq} / \text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_s = 900^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 24 \text{ h}$ ,  $r_s = 5 \text{ K/min}$ ). Schichtdicken 58 bzw. 60 nm.

#### 4.3.3.2 Vortrocknung

Eine Variation der Vorbehandlung zeigte bereits für das System  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  entscheidenden Einfluss auf die nach der finalen Sinterung vorliegende kristalline Phase und auch im System  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  sind ähnliche Trends beobachtbar.

So zeigt sich, dass je nach Höhe der Vortrocknungstemperatur zum einen eine verminderte Kristallisation bzw. gar eine Phasenseparation nach vollständig beendetem Aushärten der Schichten bei 900°C zu beobachten ist. Die Untersuchungen erfolgten an Schichten, die nach Temperaturprogramm D behandelt wurden, d. h., nach dem Beschichtungsprozess wurde die Trocknungstemperatur mit konstanter Heizrate angefahren, für 1 h gehalten und anschließend mit derselben Heizrate weiter geheizt, um schließlich die finale Sintertemperatur von 900°C für 24 h zu halten. Bei zweifacher Beschichtung erfuhr jede Einzelschicht das vollständige Temperaturprogramm. Wie in Abb. 4.69 zu sehen ist, haben niedrige und hohe Temperaturen während der Trocknungsphase kaum Einfluss auf die

Kristallinität des Schichtmaterials. Eine Vortrocknung von Schichten mit einem Zn-Gehalt von 60 mol% führt jedoch bei mittleren Temperaturen (100 - 500°C) sowohl zu reduzierten Kristallitgrößen als auch zu einer Phasenseparation: nach Sintern bei 900°C liegt neben  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  auch ZnO als kristalliner Schichtanteil vor (Trocknung bei 100 und 400°C), eine Vortrocknung bei 200 und 300°C liefert nur ZnO und  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Das Trocknungsverhalten von Schichten mit einem Zn-Gehalt von 70 mol% zeigt einen ähnlichen Verlauf, die maximal erreichbare Kristallitgröße ist jedoch geringer und der Bereich der Phasenseparation erstreckt sich bis 500°C.

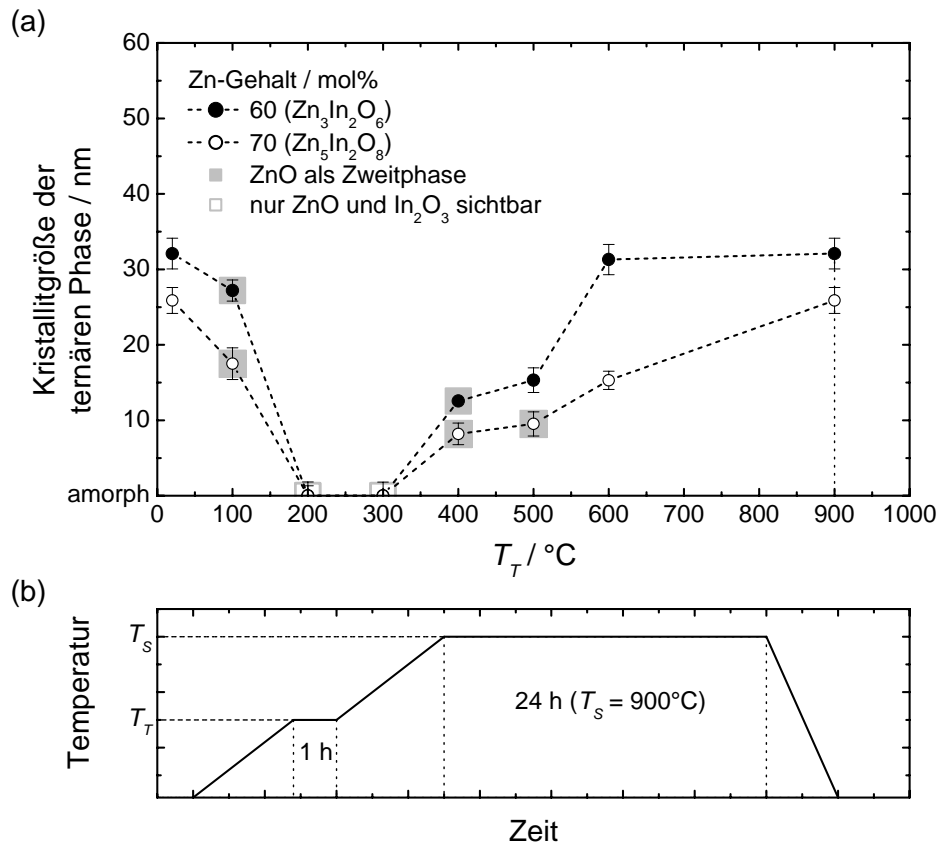


Abb. 4.69. (a) Die nach unterschiedlichen Vorbehandlungen beobachteten Kristallitgrößen von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  bzw.  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  in Schichten nach vollständig durchlaufenem Sinterprozess. (b) Veranschaulichung des angewandten Temperaturprogramms. Beschichtungslösung 0,2 mol/l  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq}$  /  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm D (siehe (b),  $T_T$  wie in (a) angegeben,  $t_T = 1$  h,  $T_S = 900^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24$  h,  $r_S = r_T = 5$  K/min). Schichtdicken 55 und 65 nm. Grau hinterlegte Punkte symbolisieren, dass bei diesen Schichten neben der ternären Phase zusätzlich ZnO als Zweitphase beobachtet wurde. Für Trocknungstemperaturen von 200 und 300°C konnten lediglich ZnO und  $\text{In}_2\text{O}_3$  mittels Röntgenbeugung detektiert werden.

Aufgrund des hier beobachteten thermischen Verhaltens der Beschichtungslösungen erfolgte die Herstellung von Mehrschichten stets durch Anwendung des Temperaturprogramms B je Beschichtungsprozess, d. h. jede Schicht wurde vor der nächsten

Beschichtung vollständig ausgeheizt. So konnte einerseits eine Phasenseparation vermieden, andererseits die Kristallitgröße maximiert werden.

#### 4.3.3.3 Temperaturbehandlung

Untersuchungen bezüglich des Vorliegens unterschiedlicher Phasen im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigten, dass die Höhe der Sinterterperatur entscheidenden Einfluss auf die Entstehung ternärer Verbindungen ausübt (s. Abb. 4.67). So entstehen diese je nach Zn-Gehalt der Beschichtungslösungen teils aus amorphem Schichtmaterial, teils durch die Reaktion bereits bestehender kristalliner Phasen. Die hier untersuchten Schichten wurden jeweils separat dem Sintervorgang unterzogen, wobei lediglich die maximale Sinterterperatur variiert, Parameter wie Heizrate und Sinterzeit jedoch konstant gehalten wurden.

In Abb. 4.70 sind die aus Röntgenbeugungsuntersuchungen ermittelten mittleren Scherrer-Kristallitgrößen der beobachteten Phasen gegen den Zn-Gehalt der Lösungen für unterschiedlich behandelte Schichten aufgetragen. Während die binären Randverbindungen ZnO und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Zunahme der Kristallitgrößen mit zunehmender Temperatur zeigen, ist hingegen die Entstehung der ternären Phasen Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> stark temperaturabhängig. So ist gemäß Abb. 4.67 erst ab einer Temperatur von 700°C die Entwicklung dieser Phasen zu beobachten, wobei eine Phasenreinheit erst für Sintertemperaturen ab 850°C erzielt werden kann. Ein Maximum der Kristallitgröße ist für Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bei einem Zn-Gehalt von 60 mol% zu beobachten, Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zeigt für 70 mol% ein Maximum. Generell ist die Kristallitgröße der entsprechenden ternären Phase bei Vorliegen eines Phasengemisches kleiner als in phasenreinen Systemen, wobei auch bei den binären Randverbindungen eine zunehmende Abweichung von der Stöchiometrie mit einer Abnahme der Kristallitgröße einhergeht. Ein Rückgang der Kristallitgröße beider ternärer Verbindungen für Sintertemperaturen oberhalb von 1000°C ist auf die Reaktion des Schichtmaterials mit Kieselglas zurückzuführen und resultiert in der Bildung von Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Einen anschaulichen Überblick über die Entwicklung der Kristallinität von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> gibt Abb. 4.71. Für die in der Abbildung gezeigten Röntgendiffraktogramme von Schichten mit Zn-Gehalten von (a) 60 und (b) 70 mol% ist ersichtlich, dass die ternären Phasen einerseits aus ursprünglich vorhandenem amorphem Material (Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), andererseits aus einer Reaktion mit kristallinem ZnO hervorgehen (Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Dieser Unterschied in der Reaktionsabfolge konnte auch unter isothermischen Bedingungen bei 900°C mit zunehmender Sinterzeit beobachtet werden.

Mit steigender Temperatur sind für Zn-Gehalte von 60 und 70 mol% ab 800 bzw. 700°C erste Anzeichen einer ternären Phase sichtbar. Anhand der aus den Diffraktogrammen berechneten Kristallitgrößen ist ersichtlich, dass sowohl Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> als auch Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> eine maximale Kristallitgröße bei einer Sinterterperatur von 900°C zeigen (Abb. 4.72). Im Falle des Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Abb. 4.72 (a)), welches für Zn-Gehalte von 60 mol% phasenrein ab 850°C vorliegt, wird mit steigender Temperatur bis einschließlich 900°C ein beschleunigtes Kristallwachstum beobachtet, während für Temperaturen > 900°C die zunehmend eintretende Reaktion zwischen Schicht- und Substratmaterial für einen sukzessiven Abbau der Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Kristallite verantwortlich ist. Deren Existenz ist nach Sintern der Schichten bei 1000°C anhand von Röntgenspektren zwar noch nachweisbar, diese schrumpfen jedoch zugunsten der Bildung von Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> zunehmend.

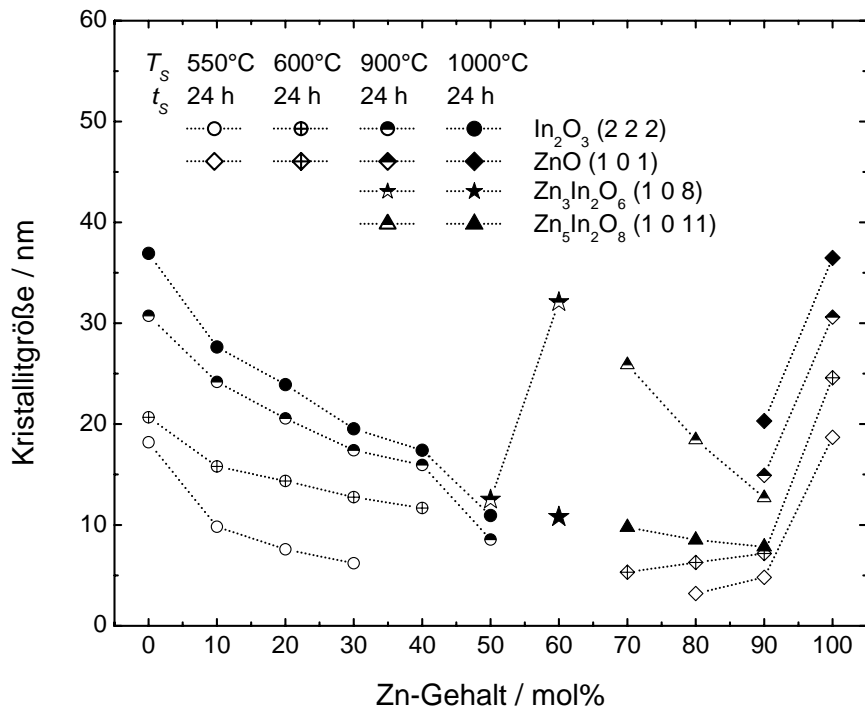


Abb. 4.70. Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Scherrer-Kristallitgröße der kristallinen Phasenanteile des Schichtmaterials, in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas ( $T_S \leq 600^\circ\text{C}$ ) bzw. Kieselglas ( $T_S > 600^\circ\text{C}$ ), Beschichtungslösung 0,2 mol/l  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq}$  /  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S$  und  $t_s$  wie angegeben,  $r_s = 5$  K/min). Schichtdicken zwischen 50 und 70 nm.

Im Gegensatz zu  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  wurde  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  über einen größeren Bereich bezüglich des Zn-Gehaltes der Beschichtungslösungen beobachtet (70 bis 90 gegenüber 50 und 60 mol%). Anhand der in Abb. 4.72 (b) für 70 mol% Zn gezeigten Abhängigkeit der mittleren Kristallitgröße von der Sintertemperatur ist ersichtlich, dass das Kristallwachstum für Temperaturen unterhalb von  $900^\circ\text{C}$  zunächst mit konstanter Geschwindigkeit voranschreitet, um dann, nach Durchlaufen des Maximalwerts bei  $900^\circ\text{C}$ , in ähnlichem Maße abzufallen.

Ein Vergleich der obersten Kurven der Kristallitgröße aus Abb. 4.72 (a) und (b) verdeutlicht, dass die maximal erreichte Kristallitgröße für  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  mit 32 nm größer ist als jene der  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ -Phase (26 nm) und es sich bei den hier beobachteten Kristallisationsvorgängen um Prozesse mit unterschiedlichen Abläufen handelt. Bezüglich einer genaueren Spezifizierung bedarf es jedoch zusätzlicher Untersuchungen zur Kristallisationskinetik, die in Kap. 4.3.3.4 näher untersucht wird.

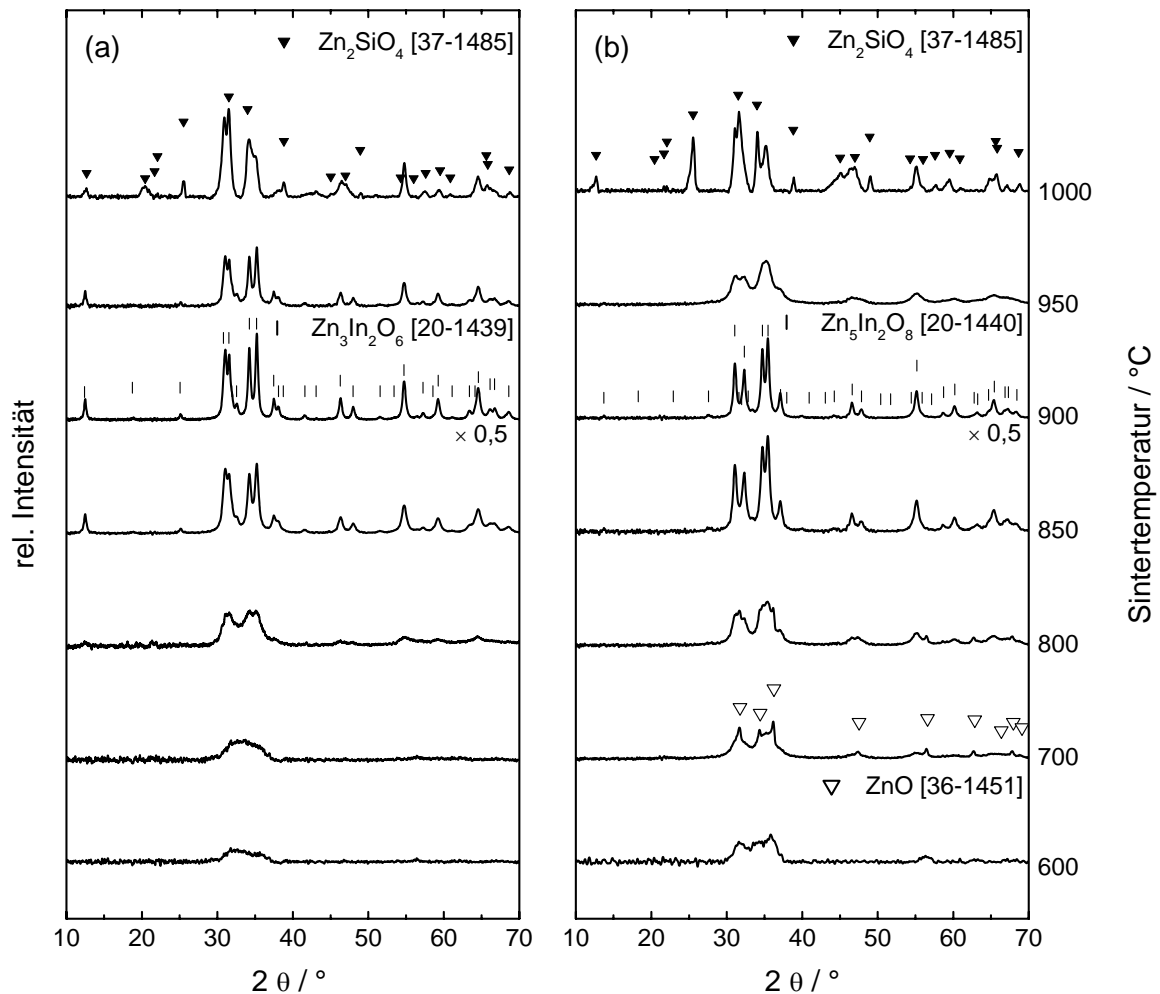


Abb. 4.71. Einfluss der Sintertemperatur auf die kristalline Struktur von Schichten im System ZnO -  $In_2O_3$  für Zn-Gehalte der Beschichtungslösungen von (a) 60 und (b) 70 mol%. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, Beschichtungslösung 0,2 mol/l  $Zn(OAc)_2 \cdot 2aq$  /  $In(NO_3)_3 \cdot 5aq$  in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S$  wie angegeben,  $t_S = 24$  h  $r_S = 5$  K/min). Schichtdicken zwischen 63 und 68 nm. Für  $Zn_2SiO_4$  (PDF #37-1485) sind nur die 19 stärksten Reflexe angegeben.

Die in Abb. 4.72 zusätzlich für Zn-Gehalte von 60 und 70 mol% aufgetragenen Verläufe der Volumenanteile  $\varphi(t)$  der ternären Phasen  $Zn_3In_2O_6$  und  $Zn_5In_2O_8$  ergeben einen weiteren Hinweis auf unterschiedliche Mechanismen während des Kristallisationsprozesses. Im Falle des  $Zn_3In_2O_6$  wird so vor Erreichen der maximalen Kristallitgröße bereits bei 850 °C die Konstanz des Volumenanteils dieser Phase erreicht, d. h., das weitere Kristallwachstum erfolgt aus bereits gebildetem  $Zn_3In_2O_6$  ohne eine weitere Zunahme des Volumenanteils dieser Phase, die Umwandlung ist somit weitgehend abgeschlossen. Der Kurvenverlauf im Falle des  $Zn_5In_2O_8$  zeigt ein Maximum des Volumenanteils der Phase bei 900 °C, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Verlauf der Kristallitgröße auch tatsächlich die Entstehung von  $Zn_5In_2O_8$  beschreibt, diese jedoch beim Übergang von 700 auf 850 °C nur verzögert eintritt.

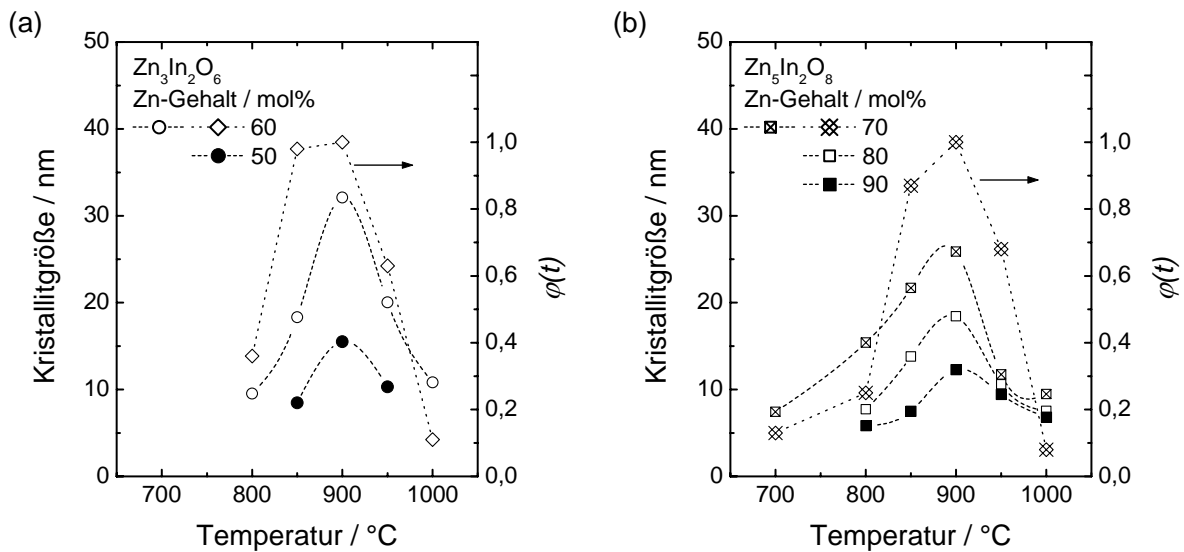


Abb. 4.72. Kristallitgrößen nach Scherrer und Volumenanteile des kristallinen Anteils des Schichtmaterials (a)  $Zn_3In_2O_6$  bzw. (b)  $Zn_5In_2O_8$  in Abhängigkeit der Sintertertemperatur für Zn-Gehalte der Beschichtungslösungen von (a) 50 und 60 mol% bzw. (b) 70, 80 und 90 mol%. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, Beschichtungslösung 0,2 mol/l  $Zn(OAc)_2 \cdot 2aq$  /  $In(NO_3)_3 \cdot 5aq$  in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S$  wie angegeben,  $t_S = 24$  h,  $r_S = 5$  K/min). Schichtdicken zwischen 50 und 70 nm.

#### 4.3.3.4 Sinterzeit

Eine Unterscheidung von unterschiedlich ablaufenden Kristallisationsvorgängen erfolgt zweckmäßigerweise anhand von Untersuchungen zur Kristallisationskinetik. Das hier untersuchte Schichtmaterial erfuhr die angegebenen Sinterzeiten ohne Unterbrechung, d. h., jeder Wert der zeitlichen Entwicklung z. B. der Kristallitgröße stammt von einer einzelnen Probe.

Abb. 4.73 zeigt den zeitabhängigen Verlauf der mittleren Kristallitgröße für die angegebenen Zn-Gehalte während des Sinterprozesses. Auch hier wird deutlich, dass bei den untersuchten Zusammensetzungen des Schichtmaterials größere Kristallite der Phase  $Zn_3In_2O_6$  im Vergleich zu  $Zn_5In_2O_8$  gebildet werden. Bei näherer Betrachtung des Kurvenverlaufs der Kurve in Abb. 4.73 (a) lässt sich eine Abhängigkeit der Kristallitgröße  $G$  von der Sinterzeit  $t_S$  mit  $G \propto \log(t_S)$  für Sinterzeiten bis 4 h angeben. Übersteigt der Sintervorgang eine Dauer von 8 h, erreicht die Kurve ein Plateau und damit den maximal erreichbaren Wert der Kristallitgröße von  $(31,6 \pm 0,68)$  nm. Beim Übergang zu höheren Zn-Gehalten (Abb. 4.73 (b)) fällt zunächst die im Vergleich zu (a) geringere maximale Kristallitgröße von  $(25,1 \pm 0,54)$  nm für  $Zn_5In_2O_8$ -Kristallite auf, wobei diese mit steigendem Zn-Gehalt weiter abnimmt. Das für geringe Sinterzeiten beobachtete Kristallwachstum zeigt bis zu 16 h einen nahezu linearen Anstieg ( $G \propto t_S$ ), um auch hier wiederum den oben erwähnten Sättigungswert zu erreichen. Der davon abweichende Verlauf der 80 mol%-Kurve bei hohen Sinterzeiten kann einerseits auf eine eintretende Phasenseparation von  $Zn_5In_2O_8$ , andererseits auf die Kristallisation von bis dahin röntgenamorphem ZnO zurückgeführt werden, dessen Reflexe sowohl für 900°C ab Sinterzeiten von 48 bis 72 h als auch für 950°C

(Sinterzeit 24 h, s. Abb. 4.67) beobachtet werden können; die 80 mol%-Kurve zeigt demgemäß ein Maximum.

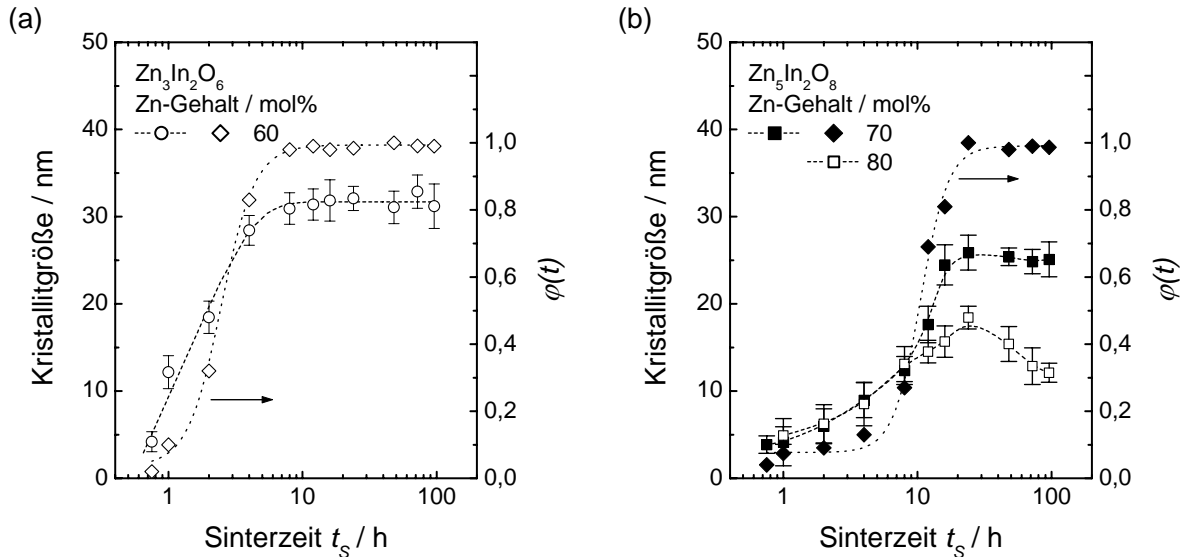


Abb. 4.73. Einfluss der Sinterzeit auf die Kristallitgröße (nach Scherrer) und den Volumenanteil von (a)  $Zn_3In_2O_6$ - bzw. (b)  $Zn_5In_2O_8$ -Schichten für jeweils unterschiedliche Zn-Gehalte von (a) 60 mol% bzw. (b) 70 und 80 mol%. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, Beschichtungslösung 0,2 mol/l  $Zn(OAc)_2 \cdot 2aq$  /  $In(NO_3)_3 \cdot 5aq$  in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 900^\circ C$ ,  $t_s$  wie angegeben,  $r_S = 5$  K/min). Schichtdicken zwischen 63 und 67 nm.

Ein Vergleich der Kurven für Zn-Gehalte von 60 und 70 mol% verfestigt die bereits im vorhergehenden Kapitel geäußerte Vermutung, dass die Kristallisationsvorgänge jeweils unterschiedliche Stadien durchlaufen und somit verschiedene Kinetiken zeigen. Im Falle des  $Zn_3In_2O_6$ , welches bei zunehmender Temperatur aus amorphem Material kristallisiert (s. Abb. 4.71), erfolgt das Wachstum der Kristallite in der amorphen Matrix durch viskoses Fließen, ein Prozess, welcher höhere Wachstumsraten zeigt als Sintervorgänge in kristallinen Festkörpern [122] (s. auch Kap. 2.8.2.2, Seite 73). Demzufolge zeigt die Kristallisation von  $Zn_5In_2O_8$  (Abb. 4.73 (b), Zn-Gehalt 70 mol%) aufgrund der für ein Kristallwachstum erforderlichen Diffusionsvorgänge aus bereits kristallin vorliegendem ZnO ein verzögertes Kristallwachstum und eine geringere maximale Kristallitgröße. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass bei der Herstellung von  $Zn_kIn_2O_{k+3}$  in Pulverform aus cogefälltem amorphem Zn / In-Hydroxid bzw. -Oxid während des Aufheizens bei  $300^\circ C$  zunächst die Kristallisation von ZnO, ab  $500$  bzw.  $600^\circ C$  diejenige von  $In_2O_3$  beobachtet werden konnte. Die Bildung der ternären Verbindungen erfolgte schließlich je nach Zn-Gehalt ab einer Temperatur von  $900^\circ C$  aus zuvor bereits kristallin vorliegendem ZnO und  $In_2O_3$ , wobei speziell für  $k = 5$  zunächst ein verzögertes Kristallwachstum von  $In_2O_3$  und demzufolge auch von  $Zn_5In_2O_8$  beobachtet wurde [401]. Dies steht in Einklang mit den hier beobachteten Abläufen.

Im Falle der hier durchgeführten Versuche dient ein Vergleich der Kristallitgröße und des Volumenanteils der entsprechenden Phase dazu, eine vollständige Phasenumwandlung des Schichtmaterials zu bestätigen. Der Vergleich zeigt darüber hinaus, dass das Erreichen der

maximalen Kristallitgröße und des maximalen Volumenanteils für beide Zusammensetzungen zeitgleich stattfindet.

#### 4.3.3.5 Nachbehandlung

Zu Beginn der Untersuchungen des Einflusses einer Formiergasbehandlung auf Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde analog zu dem in Kap. 4.2.3.5 beschriebenen Vorgehen die optimale Temperatur der Nachbehandlung ermittelt. Da auch die in diesem Kapitel beschriebenen Schichten nach der Aushärtung unmessbar hohe Widerstände zeigten ( $\rho > 25 \Omega\text{cm}$ ), konnte durch eine Nachbehandlung in reduzierender Atmosphäre eine Leitfähigkeit der Schichten erzielt werden.

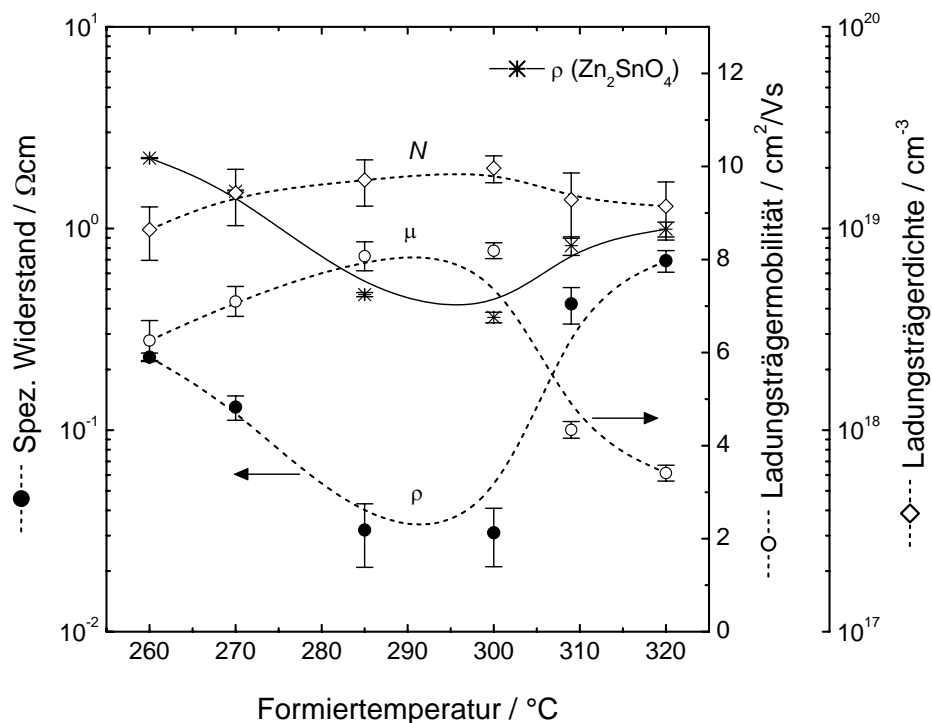


Abb. 4.74. Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von amorphen ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit einem Zn-Gehalt von 50 mol% von der Formiertemperatur. Zusätzlich ist die, bereits in Abb. 4.36 gezeigte Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Formiertemperatur von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten aufgetragen. Behandlung unter Formiergas 80/20 für 1 h, Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Lösung 0,4 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 20 Vol% MEA, Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = 600°C, t<sub>S</sub> = 12 h, r<sub>S</sub> = 2 K/min), die Schichtdicke vor der Formiergasbehandlung betrug (83 ± 3) nm.

Der Einfluss der Nachbehandlungstemperatur auf die elektrischen Eigenschaften von amorphen Schichten mit einem Zn-Gehalt von 50 mol% ist in Abb. 4.74 dargestellt. Die Beschichtungslösung enthielt neben Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq und In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME (Gesamtmetallgehalt 0,4 mol/l) 20 Vol% MEA. Die Schichtdicken der hier untersuchten



Schichten betragen vor der Formiergasbehandlung ( $83 \pm 3$ ) nm und zeigten keine Änderung durch den angewandten Prozess.

Bei einem Vergleich der hier gezeigten Daten mit entsprechenden Untersuchungen von Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> ist auffallend, dass der Temperaturbereich, bei welchem ein minimaler spezifischer Widerstand besteht, mit 285 - 300°C bei beiden Messreihen übereinstimmt. Bereits hier wird außerdem deutlich, dass In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Schichten niedrigere spez. Widerstände zeigen. Die Variation der Temperatur der Formiergasbehandlung zeigt einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Mobilität der Ladungsträger (Maximum von 8,2 cm<sup>2</sup>/Vs), als es bei Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten der Fall ist, so dass die Änderung des spezifischen Widerstandes von  $2,3 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$  (260°C) auf  $3,1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  (300°C) vor allem auf die veränderte Mobilität zurückzuführen ist, während die Konzentration der Ladungsträger mit  $1 - 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  über das hier untersuchte Prozessfenster nahezu unverändert bleibt.

Eine Erhöhung der Formiertemperatur über den oben gezeigten Bereich hinaus führt schon bald zu einer chemischen Reaktion des Schichtmaterials mit der Formiergasatmosphäre. Abhängig von der Vorbehandlung der zu formierenden Schicht, d. h. der Kristallinität des vorliegenden Schichtmaterials, zeigen Schichten je nach Formiertemperatur einen sukzessiven Abbau der ursprünglich vorhandenen Phase und eine damit einhergehende Kristallisation von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO bzw. metallischen Indiums. Wie für eine Formiergasbehandlung ursprünglich amorpher Schichten (Zn-Gehalt 50 mol%) in Abb. 4.75 (a) zu sehen ist, sind bereits bei 375°C (Formierdauer 1 h) erste Anzeichen von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Röntgendiffraktogramm zu erkennen, die entsprechenden mittleren Kristallitgrößen sind in Abb. 4.75 (b) gegen die Formiertemperatur aufgetragen. Das so gebildete In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erreicht bei 400°C eine maximale Kristallitgröße, um dann bei weiterer Temperaturerhöhung zu metallischem Indium abzureagieren, bis schließlich ab 500°C nur noch Reflexe des Indiums zu erkennen sind. Die so behandelten Schichten zeigen demgemäß eine bei ca. 400°C einsetzende dunkelgraue Trübung, mittels SEM sind kugelförmige Kristallite metallischen Indiums erkennbar (mittlere Größe ca. 200 nm bei 550°C). Auch hier ist die Kugelform eine Folge der im Vergleich zum Schmelzpunkt von Indium (ca. 157°C [632]) hohen Prozesstemperaturen und folglich der Ausscheidung flüssigen Metalls. Im Unterschied zu Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> sind hier auch nach einer Temperaturbehandlung von 550°C keine Reflexe von ZnO sichtbar.

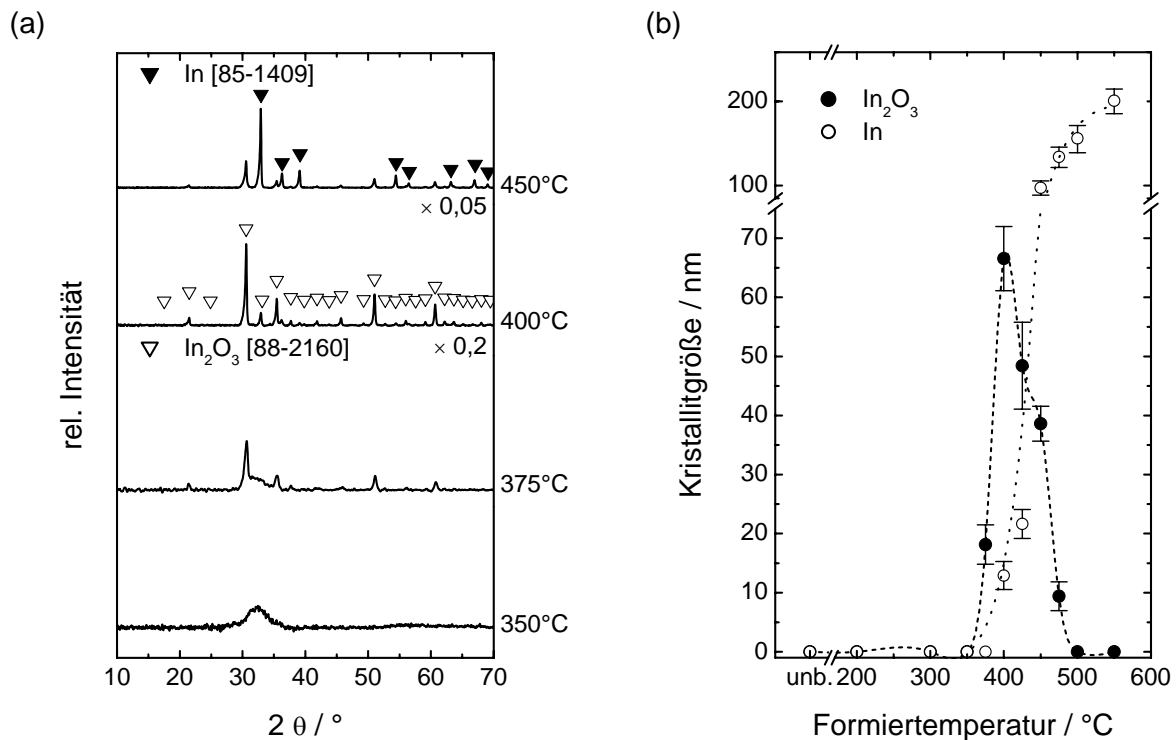


Abb. 4.75. Einfluss der Temperatur der Formiergasbehandlung auf die kristalline Erscheinung von Schichten mit einem Zn-Gehalt von 50 mol%. (a) XRD-Spektren des Schichtmaterials (mit Untergrundkorrektur) nach Behandlung in Formiergasatmosphäre 80/20 für 1 h bei den angegebenen Temperaturen. (b) Kristallitgrößen (nach Scherrer) der beobachteten kristallinen Schichtanteile in Abhängigkeit der Formiertemperatur (Bedingungen s. (a), log. Skalierung nach y-Achsenunterbrechung, unb.: unbehandelte Schicht). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,2 mol/l  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq}$  /  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24$  h,  $r_S = 5$  K/min). Schichtdicke vor der Behandlung 65 nm.

Liegt die zu behandelnde Schicht in kristalliner Form vor, ergibt sich ein anderer Reaktionsmechanismus insofern, als das Einsetzen der Reduktion im Vergleich zu amorphem Schichtmaterial zu höheren Temperaturen verschoben ist. Abb. 4.76 zeigt die Ergebnisse analoger Untersuchungen im Falle von kristallinem  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ . Ab einer Temperatur von  $375^\circ\text{C}$  ist ein leichter Rückgang der Kristallitgröße von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  zu verzeichnen (s. Abb. 4.76 (a)). Reflexe von kristallinem Indium und ZnO sind ab  $400^\circ\text{C}$  bzw.  $425^\circ\text{C}$  zu erkennen. Bei Formiertemperaturen oberhalb von  $450^\circ\text{C}$  besteht das Schichtmaterial schließlich nur noch aus ZnO und Indium, die resultierenden Schichten sind grau verfärbt und zeigen eine deutliche Trübung.

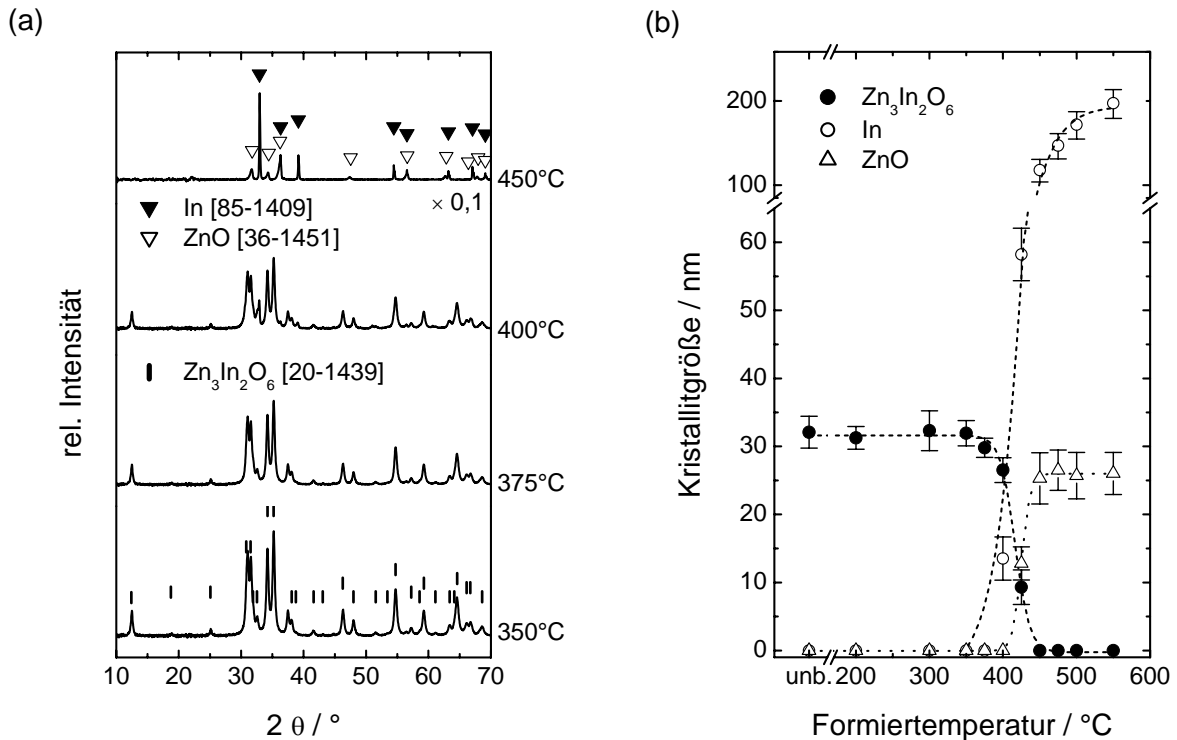


Abb. 4.76. Einfluss der Temperatur der Formiergasbehandlung auf die kristalline Erscheinung von Schichten mit einem Zn-Gehalt von 60 mol%. (a) XRD-Spektren des Schichtmaterials (mit Untergrundkorrektur) nach Behandlung in Formiergasatmosphäre 80/20 für 1 h bei den angegebenen Temperaturen. (b) Kristallitgrößen (nach Scherrer) der beobachteten kristallinen Schichtanteile in Abhängigkeit der Formiertemperatur (Bedingungen s. (a), log. Skalierung nach y-Achsenunterbrechung, unb.: unbehandelte Schicht). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Beschichtungslösung 0,2 mol/l  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq}$  /  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 900^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24$  h,  $r_S = 5$  K/min). Schichtdicke vor der Behandlung 63 nm.

#### 4.3.4 Schichtcharakterisierung

Untersuchungen von Schichten im System  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  zeigten bereits, dass insbesondere in amorphen Schichten erhöhte Leitfähigkeiten zu beobachten sind. Daneben ist die zeitliche Entwicklung elektrischer Eigenschaften während des Kristallisationsprozesses von besonderem Interesse, da hierdurch Rückschlüsse auf die während des Kristallwachstums ablaufenden Vorgänge gezogen werden können.

Im Folgenden sollen demgemäß sowohl Schichten, die bei Temperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur der ternären Phasen  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  behandelt wurden, als auch solche von phasenreinem Material näher in Hinsicht auf deren morphologische, elektrische und optische Eigenschaften untersucht werden.

#### 4.3.4.1 Morphologie

Da es im Rahmen der Arbeit, wie bereits in Kap. 4.2.4.1 (S. 149) erwähnt, nicht das Ziel war, die hergestellten Schichten in Hinsicht auf deren kristalline Morphologie zu optimieren, besaßen Schichten des Systems ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ungeachtet ihrer chemischen Zusammensetzung ein granulares Erscheinungsbild bezüglich der Kristallitmorphologie, wie es bereits für Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> beobachtet wurde.

Die für Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten erzielten mittleren Rauwerte von zum Teil unter 1 nm konnten für die hier beschriebenen Schichten nicht erreicht werden. AFM-Messungen zufolge weisen Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Schichten abhängig von der Höhe der Temperaturbehandlung für Sintertemperaturen zwischen 600 und 900°C mittlere Rauwerte von 1 bis 4 nm auf ( $5,1 \text{ nm} \leq R_t \leq 9,4 \text{ nm}$ ), höhere Sintertemperaturen führen aufgrund einsetzender Reaktionen des Schicht- mit dem Substratmaterial zu noch höheren Rauwerten von bis zu 5 nm. Anhand der in Abb. 4.77 gezeigten AFM-Aufnahmen von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Schichten nach Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich die bereits in Kap. 4.3.3.3 beobachtete Zunahme der mittleren Kristallitgröße als Ursache der Zunahme des Rauwerts mit der Temperatur ausmachen. Die bei 900°C ausgeheizte Schicht (Abb. 4.77 (c)) zeigt darüber hinaus Oberflächenstrukturen, welche mit der ermittelten mittleren Scherrer-Kristallitgröße von 32 nm vergleichbar sind, es scheint also keine nennenswerte Agglomeration der einzelnen Kristallite an der Oberfläche vorzuliegen.

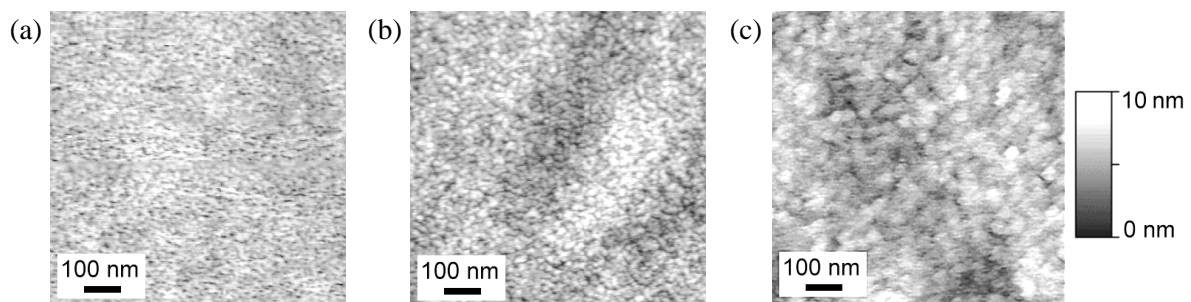


Abb. 4.77. AFM-Aufnahmen von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Schichten, die bei unterschiedlichen Sintertemperaturen von (a) 600°C, (b) 800°C und (c) 900°C behandelt wurden. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, Beschichtungslösung 0,4 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 20 Vol% MEA, Zn-Gehalt 60 mol%, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = (a) 600°C, (b) 800°C bzw. (c) 900°C, t<sub>S</sub> = 24 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min). Profilometrisch bestimmte Schichtdicken betragen 78 bis 86 nm.

Einen Überblick der mittels verschiedener Methoden ermittelten Rauwerte gibt Abb. 4.78. Erstaunlich ist dabei die relative Abweichung der Ergebnisse unterschiedlicher Methoden untereinander, die sich auf ca. 20% des Messwertes beläuft. Die hier untersuchten Schichten wurden aus einer Lösung hergestellt, die 20 Vol% MEA bei einer Gesamtmetallkonzentration von 0,4 mol/l enthielt und wiesen nach Sintern bis 900°C eine Trübung von unter 0,1% auf. Eine Temperaturbehandlung bei 1000°C führte zu einem bereits mit bloßem Auge erkennbaren leichten Eintrüben der Schicht und einem Trübungswert von 0,23%.

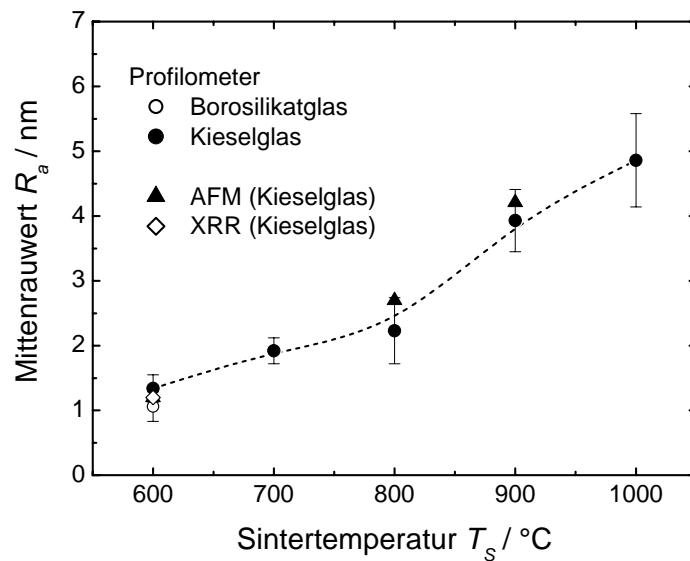


Abb. 4.78. Mittentrauert  $R_a$  von  $Zn_3In_2O_6$ -Schichten in Abhängigkeit der Sintertemperatur  $T_s$ . Neben den Ergebnissen der Profilometer-Messungen sind zusätzlich Werte aus AFM- bzw. XRR-Messungen angegeben. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, Beschichtungslösung 0,4 mol/l  $Zn(OAc)_2 \cdot 2aq$  /  $In(NO_3)_3 \cdot 5aq$  in 2-ME, 20 Vol% MEA, Zn-Gehalt 60 mol%, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B ( $T_s$  wie angegeben,  $t_s = 24$  h,  $r_s = 5$  K/min). Profilometrisch bestimmte Schichtdicken betragen 78 bis 88 nm.

Wie eingangs erwähnt, wiesen auch die hier untersuchten Schichten ein granulares Kristallitwachstum auf, welches anhand von TEM-Aufnahmen an Querschnittspräparaten nachgewiesen werden konnte. Röntgenreflektometrie-Messungen bestätigten eine analog zu  $Zn_2SnO_4$ -Schichten niedrige relative Dichte von ca. 70% nach einer Temperaturbehandlung bei 900°C während 24 h, sowohl für  $Zn_3In_2O_6$ - als auch für  $Zn_5In_2O_8$ -Schichten (Abb. 4.79). Die hohe Qualität der an die Messkurven angepassten Fit-Kurven konnte mit Hilfe eines Vergleichs der simulierten mit den profilometrisch ermittelten Schichtdicken sichergestellt werden (s. Tab. 4.4). Im Verlauf der Auswertung von XRR-Messungen zeigte sich, dass auch hier – vergleichbar zu  $Zn_2SnO_4$ -Schichten – unabhängig vom Zn-Gehalt des Schichtmaterials ein Dreischichtmodell (dünne Oberschicht hoher relativer Dichte von ca. 95%, eine dicke und dünne Schicht mit ca. 70% relativer Dichte) zur Anpassung der Reflektometriekurven notwendig war, um bestmögliche Fit-Kurven zu erhalten.

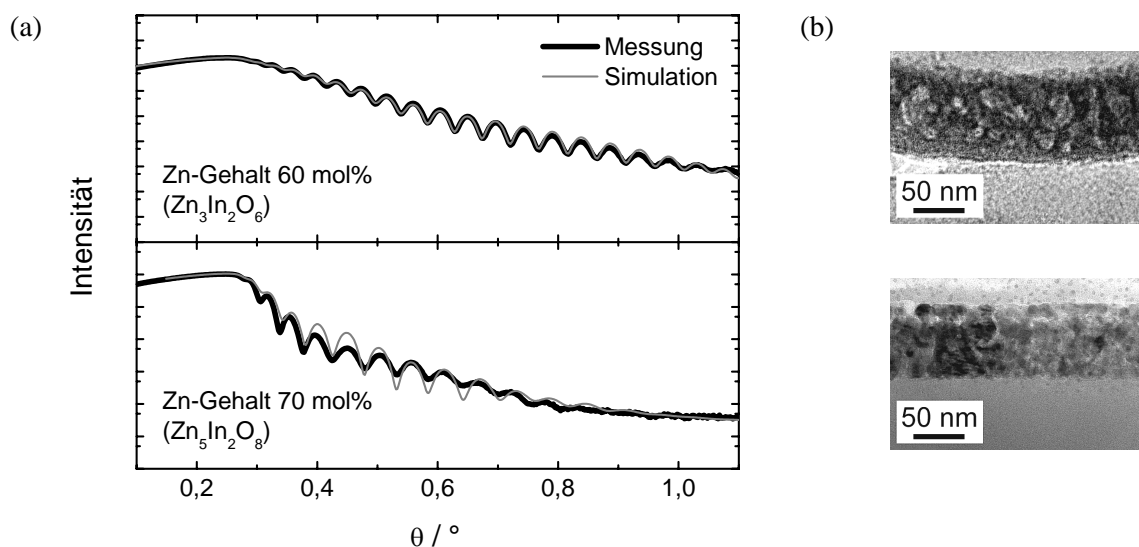


Abb. 4.79. (a) Ergebnisse von Röntgenreflektometrie-Messungen und simulierte Spektren von Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Zn-Gehalten von 60 (Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) bzw. 70 mol% (Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Tab. 4.4 fasst die Ergebnisse der hier gezeigten Schichten zusammen. (b) HTEM-Aufnahmen der vermessenen Schichten. Beschichtungslösung 0,4 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 20 Vol% MEA, Zn-Gehalt 60 (Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) bzw. 70 mol% (Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = 900°C, t<sub>S</sub> = 24 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min). Die profilometrisch bestimmten Schichtdicken betragen (85 ± 2,1) bzw. (72 ± 1,7) nm.

Tab. 4.4. Anpassungs-Parameter der simulierten Reflektometriekurven von Messungen aus Abb. 4.79. Alle hier untersuchten Proben wiesen laut XRD-Untersuchungen phasenreines Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bzw. Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> auf (theor. Dichte: Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 6,27 g/cm<sup>3</sup>, Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: 6,12 g/cm<sup>3</sup> [382]).

Probe aus Abb. 4.79	Dicke ① / nm	Dicke (profil.) / nm	rel. Dichte ① / %
Zn <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	87	85 ± 2,1	69,2
Zn <sub>5</sub> In <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	74	72 ± 1,7	69,0

①: Mittelwert über das für die Simulation benötigte Gesamtschichtsystem.

#### 4.3.4.2 Elektrische Eigenschaften

Die Ermittlung elektrischer Eigenschaften der hergestellten Schichten mit Hilfe von Hall-Messungen sollte zunächst Bereiche im binären Phasensystem ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufzeigen, für deren Zusammensetzung möglichst niedrige spezifische Widerstände zu erwarten waren. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass die Zusammensetzung der Schichten im Minimum des spez. Widerstandes vor allem von der Kristallinität bzw. der vorliegenden Phase des Schichtmaterials abhängt. Alle im Folgenden untersuchten Schichten wurden ausnahmslos aus einer 0,2 molaren Lösung von Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq und In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME mit einem MEA-Gehalt von 10 Vol% hergestellt, wobei bei den gewählten Beschichtungsparametern eine Einzelschichtdicke von ca. 30 nm resultierte. Nach erfolgter Aushärtung wurden alle Schichten einer Nachbehandlung unter Formiergas unterzogen,

wobei diese für Proben einer Serie stets gleichzeitig erfolgte. Nach einer Lagerung von 24 h in konstanter Atmosphäre (20°C, 40% RH) erfolgte schließlich die Charakterisierung der Probe.

Der Einfluss der Zusammensetzung des Schichtmaterials auf die elektrischen Eigenschaften von Schichten, die bei einer Temperatur von 600°C gehärtet wurden, zeigt Abb. 4.80. Ähnlich zu den Ergebnissen der Hall-Messungen an Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> erstreckt sich auch hier der Wertebereich des beobachteten spezifischen Widerstandes über 3 Zehnerpotenzen. Schichten der binären Randverbindungen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO sind mit spezifischen Widerständen von 8,4 bzw. 11,4 Ωcm nur wenig elektrisch leitfähig und demgemäß im oberen Drittel der gemessenen Werte zu finden. Ausgehend von reinem Indiumoxid steigt der spez. Widerstand der Schichten mit zunehmendem ZnO-Anteil bis zu einem Zn-Gehalt von 30 mol% stetig an, was vor allem auf eine drastische Abnahme der Ladungsträgermobilität von 1,4 (0 mol% Zn) auf 0,1 cm<sup>2</sup>/Vs (30 mol% Zn) zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu kann eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration von 1 × 10<sup>17</sup> (0 mol% Zn) auf 3 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> (30 mol% Zn) verzeichnet werden. Bei weiterem Anstieg des Zn-Gehalts sind anhand röntgenografischer Untersuchungen ab 40 mol% Zn zunehmend amorphe Schichtanteile zu beobachten (s. Abb. 4.66, S. 182 bzw. Abb. 4.67, S. 183), wobei sich als Folge dieser strukturellen Umwandlung eine deutliche Abnahme des spezifischen Widerstandes ab 40 mol% Zn einstellt. Parallel hierzu zeigen sowohl Mobilität als auch Konzentration der Ladungsträger eine sprunghafte Zunahme auf 4,3 cm<sup>2</sup>/Vs bzw. 1,8 × 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>. Bei Erreichen des maximalen Grades an Röntgenamorphizität für Schichten mit einem Zn-Gehalt von 50 mol% ist auch im spezifischen Widerstand ein Minimum von 3,6 × 10<sup>-2</sup> Ωcm zu beobachten. Steigt der Zn-Gehalt weiter an, zeigen sich ab 70 mol% deutliche Reflexe von ZnO und der spez. Widerstand steigt um eine Dekade auf 0,3 Ωcm, wobei im Wesentlichen die Abnahme der Mobilität für diesen Anstieg verantwortlich gemacht werden kann. Die Bildung einer Fremdphase höheren spezifischen Widerstands (ZnO) stört den Transport der Ladungsträger innerhalb der Schicht, die gemessene Ladungsträgerdichte fällt demzufolge kontinuierlich ab.

Hohe elektrische Leitfähigkeit in amorphen Schichtmaterialien wurde bereits für zahlreiche Systeme festgestellt, wobei spezifische Widerstände erreicht werden können, die mit denen von Schichten hochkristallinen Materials vergleichbar sind, so z. B. im Falle amorphen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Zn (10 Gew-% Zn) [672], amorpher Schichten des Systems In-Ga-Zn-O [345] und selbst Schichten amorphen Indiumoxids [67].

Vor Erreichen des reinen ZnO ist für einen In-Gehalt von 5 mol% ein lokales Minimum im spezifischen Widerstand festzustellen. Diese Zusammensetzung entspricht aufgrund des geringen In-Gehalts In-dotiertem ZnO, welches anhand der allgemeinen Dotierungstheorie eine im Vergleich zu reinem ZnO höhere Ladungsträgerkonzentration aufweisen sollte. Dies stimmt mit den hier beobachteten experimentellen Befunden überein. Da der Bereich der Zusammensetzung In-dotierten ZnO (0 - 10 mol% In) bereits vielfach in der Literatur untersucht wurde und das Hauptaugenmerk der Arbeit auf der Herstellung und Untersuchung ternärer Phasen lag, wurde dieser Bereich nicht näher untersucht. Der im Vergleich zu Literaturangaben (2 × 10<sup>-3</sup> Ωcm [673]) höhere spezifische Widerstand von ZnO:In-Schichten mit 5 mol% In von 0,1 Ωcm ist vor allem auf die nicht optimierte morphologische Struktur der hergestellten Schichten zurückzuführen und könnte durch eine Abscheidung mehrerer dünner Einzelschichten mit dem Ziel eines kolumnaren Kristallitwachstums deutlich reduziert werden [94].

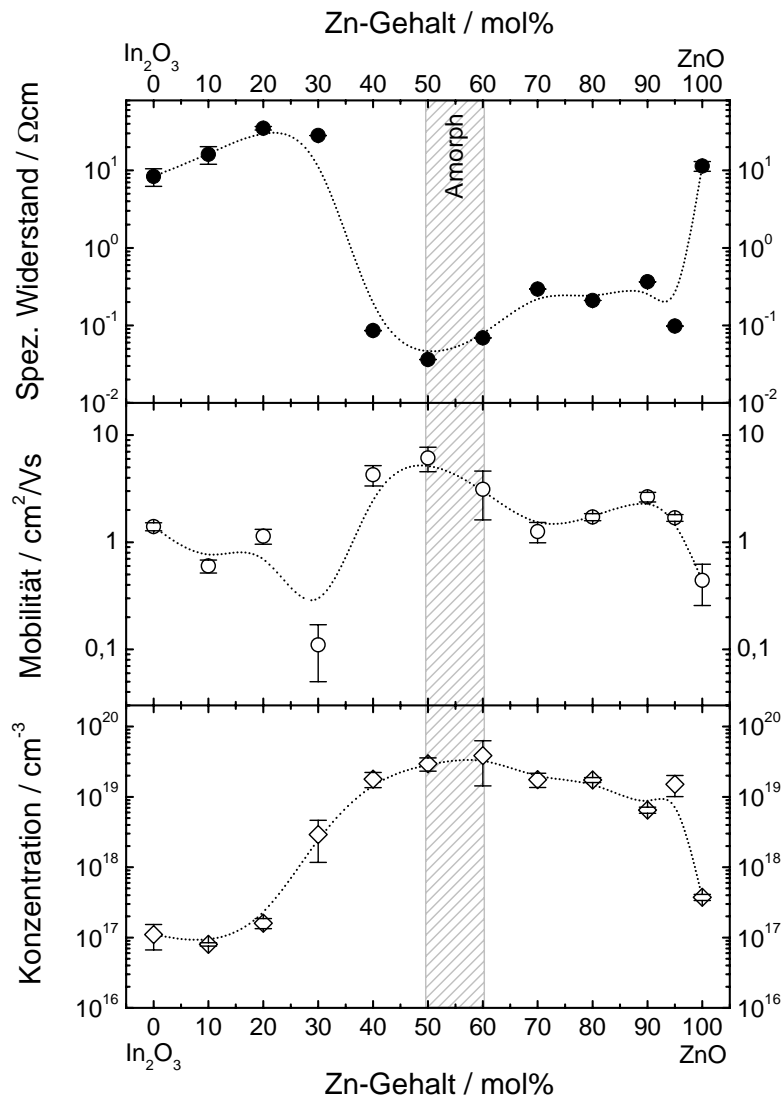


Abb. 4.80. Elektrische Eigenschaften von bei 600°C gehärteten Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen (bezüglich der vorliegenden Phasen bei den entsprechenden Zn-Gehalten s. schraffierte Flächen bzw. Abb. 4.66 und Abb. 4.67). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,2 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = 600°C, t<sub>S</sub> = 24 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min). Schichtdicken zwischen 50 und 70 nm.

Beim Übergang zu Sintertemperaturen, die zur Kristallisation der ternären Phasen Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bzw. Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> notwendig sind, ergibt sich der in Abb. 4.81 gezeigte Verlauf der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Schichtmaterials (bezüglich der Kristallinität der hier untersuchten Schichten s. Abb. 4.67). Nach einer Temperaturbehandlung von 900°C für eine Dauer von 24 h umfassen die Werte des spez. Widerstandes der Schichten ein Intervall mit drei Zehnerpotenzen, wobei die Kurvenverläufe in den Bereichen der binären Randverbindungen wiederum die Maximalwerte, in diesem Fall bis zu 10 Ωcm, aufweisen. Der spez. Widerstand reinen Indiumoxids liegt mit 3,6 Ωcm deutlich unter dem reinen Zinkoxids (8,6 Ωcm).



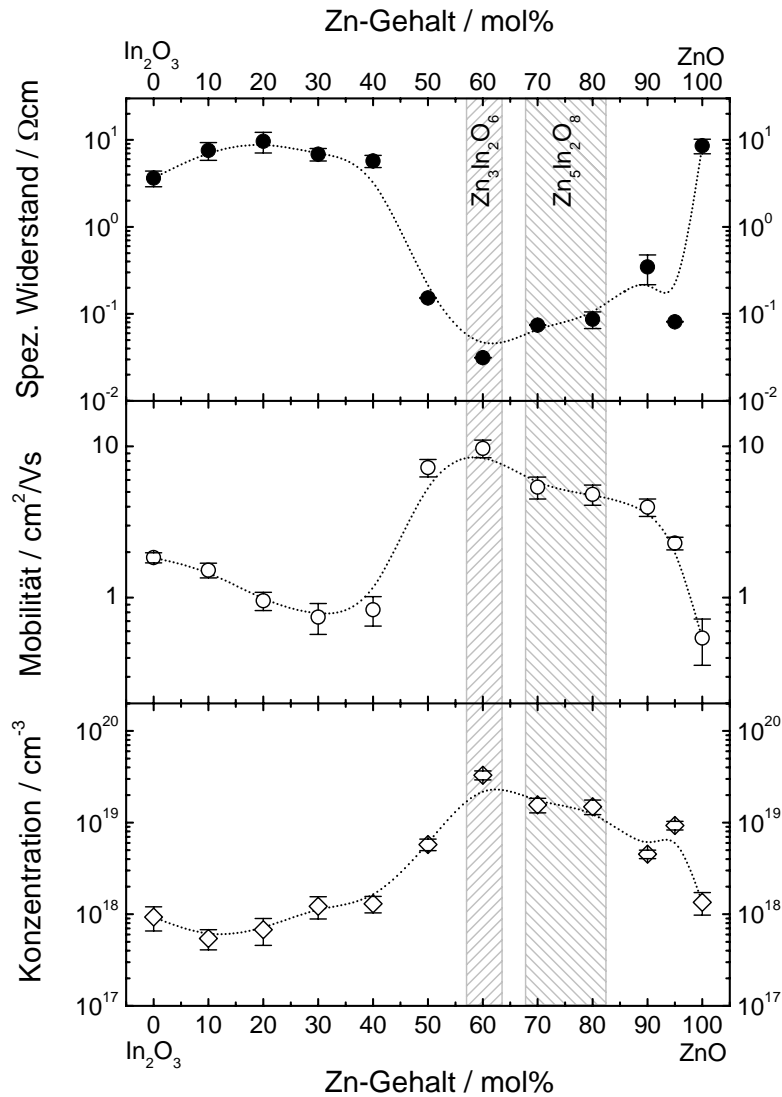


Abb. 4.81. Elektrische Eigenschaften von bei 900°C gehärteten Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen (bezüglich der vorliegenden Phasen bei den entsprechenden Zn-Gehalten s. schraffierte Flächen bzw. Abb. 4.67). Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, 0,2 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = 900°C, t<sub>S</sub> = 24 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min). Schichtdicken zwischen 50 und 70 nm.

Bewegt man sich von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgehend in Richtung steigender Zn-Gehalte, tritt ein deutlicher Rückgang des Widerstandes erst bei einem Zn-Gehalt von 50 mol% ein, der Übergang zu phasenreinem Schichtmaterial von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> für einen Zn-Gehalt von 60 mol% stellt gleichzeitig das Minimum des Kurvenverlaufs dar. Der spezifische Widerstand beträgt hier  $3,1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ . Sowohl die Mobilität als auch die Konzentration der Ladungsträger zeigen einen dem spezifischen Widerstand spiegelbildlichen Verlauf, und somit ein Maximum bei 60 mol% Zn von  $9,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bzw.  $3,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Das bei steigendem Zn-Gehalt von 70 und 80 mol% gebildete Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zeigt im Rahmen der Messungen einen leicht höheren spez. Widerstand von ca.  $8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , die Mobilität bzw. Ladungsträgerkonzentration beträgt  $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bzw.  $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Bei Verlassen des

Bereichs der ternären Verbindungen kommt es zu einem drastischen Anstieg des spez. Widerstandes, der im Wesentlichen auf einen deutlichen Rückgang der Mobilität zurückzuführen ist. Auch hier zeigt sich für einen In-Gehalt von 5 mol% ein geringerer spezifischer Widerstand, der vor allem eine Folge einer erhöhten Konzentration von Ladungsträgern ist und wiederum mit einem Substitutionseffekt des Zn durch In im ZnO-Kristallgitter in Verbindung gebracht werden kann.

Die beobachteten Verläufe der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt sind sowohl im Falle weitgehend röntgenamorphem (s. Abb. 4.80) als auch kristallinen Schichtmaterials (s. Abb. 4.81) mit Beobachtungen der Literatur (s. Kap. 2.6, S. 49 bzw. [388-391]), nahezu unabhängig des Herstellungsverfahrens, vergleichbar.

Bereits bei Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> konnten durch eine Verfolgung der Entwicklung von elektrischen Eigenschaften während des Sinterprozesses Erkenntnisse über Kristallisationsvorgänge gewonnen werden. Auch die Kristallisation der ternären Phasen Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> wurde auf diese Weise verfolgt. Wie in Abb. 4.72 (S. 189) bereits gezeigt werden konnte, erreichen Schichten bei einer Sintertemperatur von 900°C ein Maximum bezüglich der Kristallitgröße beider Verbindungen. Die Ergebnisse von Hall-Messungen an Schichtmaterial mit einem Zn-Gehalt von 60 bzw. 70 mol% nach sukzessiver Temperaturerhöhung ist in Abb. 4.82 (a) bzw. (b) zu sehen. Der Verlauf des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Sintertemperatur wird dabei weniger von der mittleren Kristallitgröße der entstehenden ternären Phasen als vielmehr von deren Volumenanteil im Schichtmaterial beeinflusst. Die ebenfalls in den beiden oberen Dritteln der Abb. 4.82 aufgetragenen Kurven des Volumenanteils dieser Phasen sollen dies verdeutlichen. Während die Kristallitgröße von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bei 900°C ein Maximum zeigt, für 850 bzw. 950°C jedoch nur etwa den halben Wert erreicht, kann anhand von Hall-Messungen kaum ein Einfluss der Kristallitgröße für Sintertemperaturen von 850 bzw. 900°C beobachtet werden. Die entsprechenden Widerstände betragen dort  $3,3 \times 10^{-2}$  bzw.  $3,1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ . Vielmehr korrelieren die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften mit den Volumenanteilen: Der Volumenanteil von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ist für 850 und 900°C nahezu identisch. Die Mobilität der Ladungsträger zeigt einen dem spezifischen Widerstand gegensätzlichen Verlauf, die Ladungsträgerkonzentration bleibt über den hier beobachteten Temperaturbereich nahezu unverändert.

Im Falle von Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Abb. 4.82 (b)) ist zunächst ein Anstieg des spez. Widerstandes für niedrige Sintertemperaturen von 600 und 650°C zu beobachten. Ein Vergleich mit Röntgenbeugungsspektren (s. Abb. 4.71, S. 188) zeigt, dass in diesem Temperaturbereich zunächst ZnO kristallisiert. Die im Folgenden ab 700°C einsetzende Kristallisation von Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> bewirkt zunächst eine leichte Erniedrigung des spezifischen Widerstands der Schichten, der Volumenanteil dieser Phase beträgt jedoch bis 800°C nur maximal 25% des Wertes bei 900°C. Ab 850°C ist ein sprunghafter Anstieg des Volumenanteils von Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zu beobachten, wodurch der spezifische Widerstand in gleicher Weise auf ein Minimum von  $7,4 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  abfällt. Während die Mobilität auch hier einen gegensätzlichen Verlauf zeigt, bleibt diese jedoch von dem zu Beginn entstehenden ZnO unbeeinflusst. Dieser Vorgang macht sich in einem leichten Rückgang der Ladungsträgerkonzentration bemerkbar.

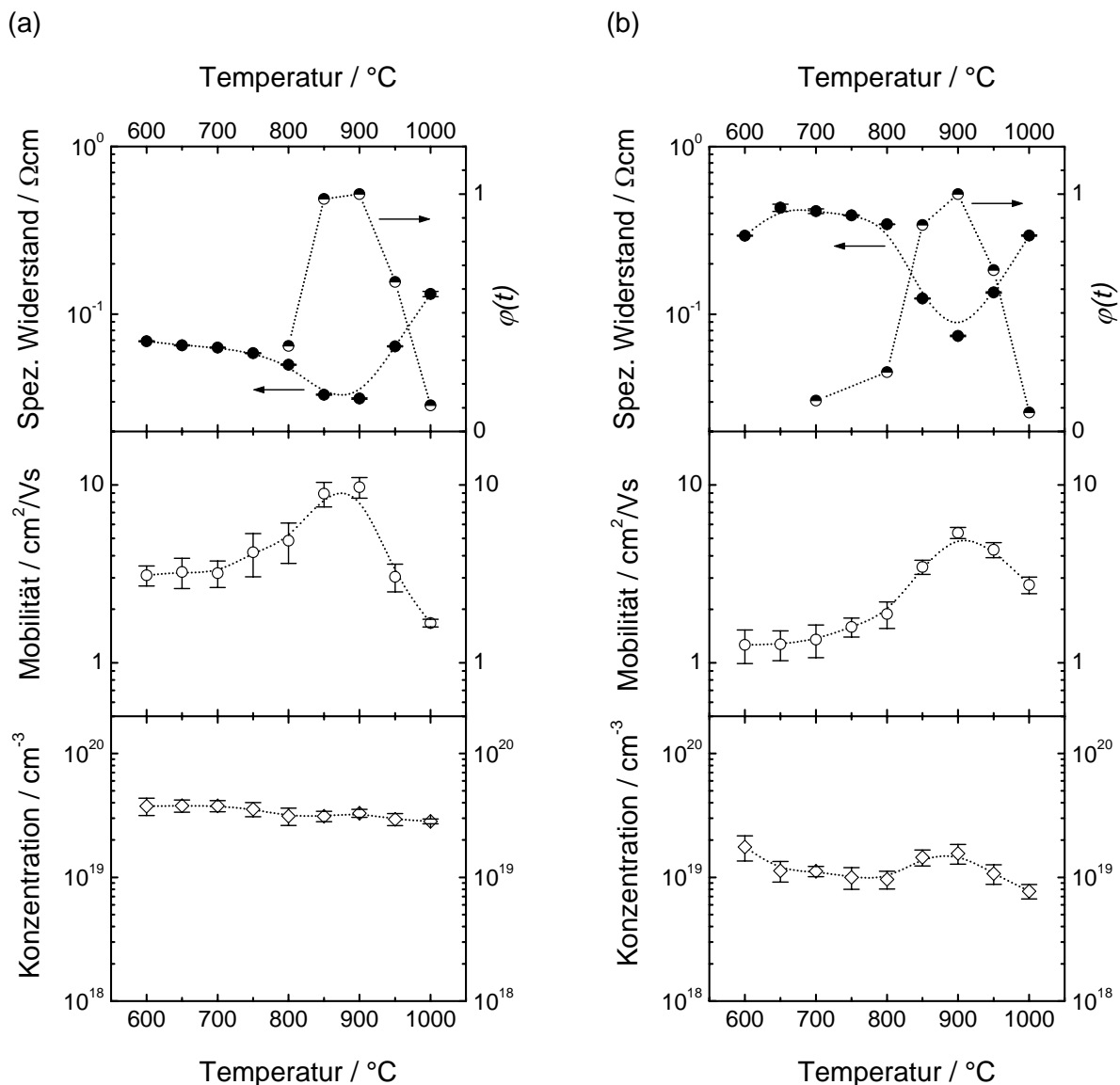


Abb. 4.82. Einfluss der Sintertemperatur auf die elektrischen Eigenschaften von Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Zn-Gehalt von (a) 60 mol% und (b) 70 mol% (bezüglich der vorliegenden Phasen bei den entsprechenden Temperaturen s. Abb. 4.71 (S. 188), Kristallitgrößen s. Abb. 4.72 (S. 189)). Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, 0,2 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> wie angegeben, t<sub>S</sub> = 24 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min). Schichtdicken zwischen 63 und 68 nm.

Während ein durch Temperaturerhöhung vorangetriebenes Sintern das Wachstum derjenigen Phasen fördert, deren Kristallisation bei der entsprechenden Temperatur thermodynamisch begünstigt ist, kann mittels eines isothermischen zeitabhängigen Sinterprozesses die zeitliche Entwicklung der Kristallinität des Schichtmaterials nachvollzogen werden. Der Einfluss der Sinterzeit auf die elektrischen Parameter von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>- bzw. Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Schichten ist in den Abb. 4.83 (a) bzw. (b) zu sehen, die entsprechenden Kristallitgrößen und Volumenanteile zeigt Abb. 4.73 (S. 190).

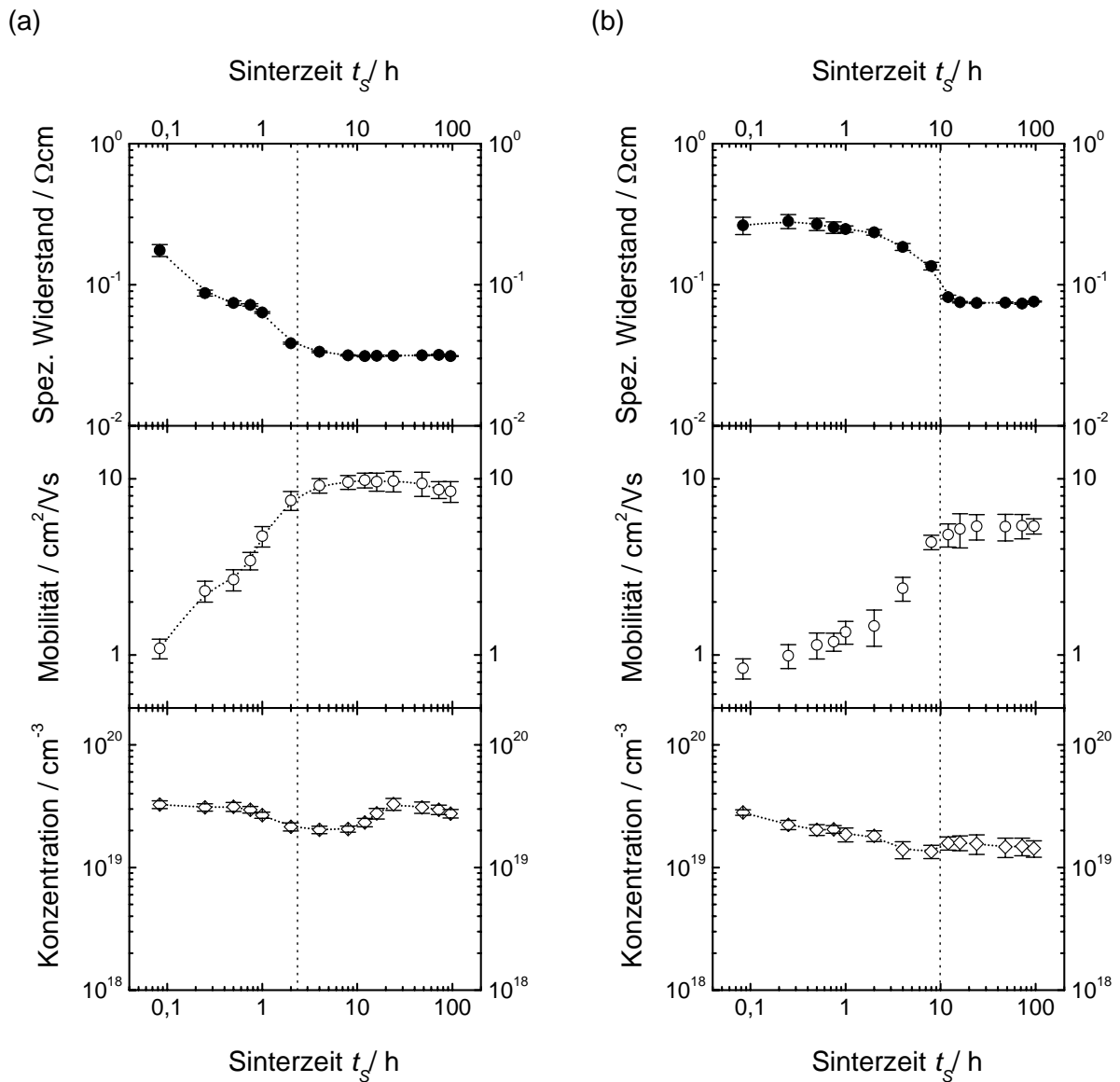


Abb. 4.83. Einfluss der Sinterzeit  $t_s$  auf die elektrischen Eigenschaften von Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Zn-Gehalt von (a) 60 mol% und (b) 70 mol% (bezüglich der Kristallitgrößen bzw. Volumenanteile bei den entsprechenden Zeiten s. Abb. 4.73, S. 190). Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, 0,2 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B ( $T_s = 900^\circ\text{C}$ ,  $t_s$  wie angegeben,  $r_s = 5 \text{ K/min}$ ). Schichtdicken zwischen 63 und 67 nm.

Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, entwickelt sich in beiden Systemen sowohl der spezifische Widerstand als auch die Mobilität der Ladungsträger parallel zum Volumenanteil der ternären Phasen. Die in den Abbildungen gezeigten vertikalen gestrichelten Linien markieren den Zeitpunkt, ab dem der Volumenanteil der entsprechenden ternären Phase 50% beträgt (vgl. Abb. 4.73, S. 190). Während der spez. Widerstand im Falle von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, welches aus amorphem Material kristallisiert, nach einer Sinterzeit von 15 min bereits auf den halben Wert gefallen ist, ist eine nennenswerte Abnahme des spez. Widerstandes von Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Schichten erst ab einer Sinterzeit von 12 h zu beobachten. Die Werte der

Ladungsträgerkonzentrationen beider Systeme bewegen sich hingegen unabhängig von der Sinterzeit im Bereich von  $1 \times 10^{19}$  bis  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Analog zu den bereits in Kap. 4.2.4.2 (S. 156) gemachten Beobachtungen der Abhängigkeit der Austrittsarbeit von Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> von deren Zusammensetzung (Abb. 4.48, S. 162) bzw. für Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten von deren Ladungsträgerkonzentration (Abb. 4.49, S. 163) konnten auch für Schichten des Systems ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einflüsse dieser Größen auf die Austrittsarbeit registriert werden. Wie in Abb. 4.84 zu sehen ist, variiert die Austrittsarbeit der Schichten je nach Zn-Gehalt. Ein Vergleich dieser Kurven mit denen der Ladungsträgerkonzentrationen (s. Abb. 4.80 bzw. Abb. 4.81) verdeutlicht jedoch, dass deren Verlauf weitgehend parallel ist und legt hier den Schluss nahe, dass der Einfluss der Zusammensetzung des Schichtmaterials den der Anzahl freier Elektronen überwiegt, also der Wert der Austrittsarbeit im Wesentlichen von der Zusammensetzung beeinflusst wird.

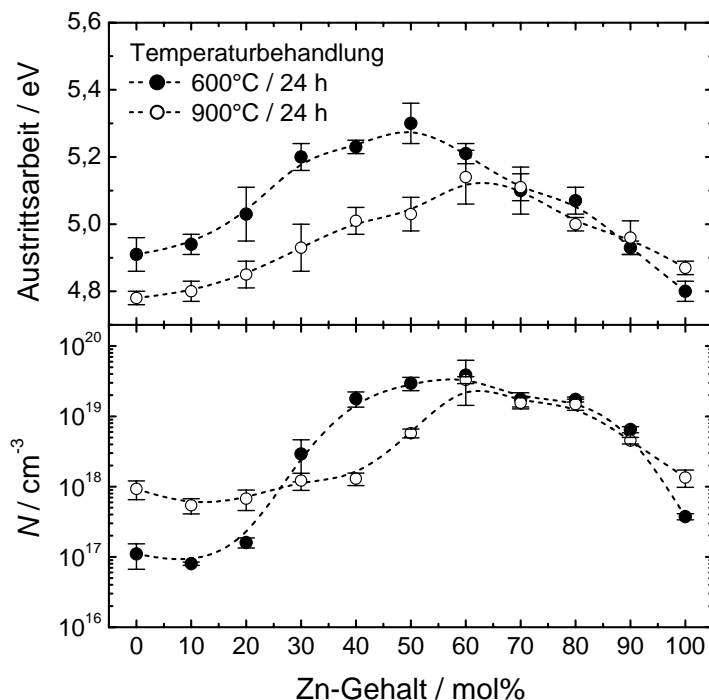


Abb. 4.84. Austrittsarbeiten von Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen, gemessen über eine Fläche von  $17,6 \times 17,6 \text{ mm}^2$ . Zusätzlich sind die bereits in Abb. 4.80 bzw. Abb. 4.81 gezeigte Verläufe der Ladungsträgerkonzentration  $N$  der Schichten aufgetragen (bez. der Herstellungsparameter s. dort).

Bei niedrigen Sintertemperaturen und damit röntgenamorphen bzw. wenig kristallinen Schichten ist bei einem Zn-Gehalt von 50 mol% ein Maximum in der Austrittsarbeit von 5,3 eV zu finden, Zusammensetzungen im Randbereich zeigen Austrittsarbeiten unter 5 eV ( $\phi(\text{In}_2\text{O}_3)$ : 4,91 eV,  $\phi(\text{ZnO})$ : 4,8 eV). Eine Kristallisation der ternären Phasen Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bzw. Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> führt zu einer Verschiebung der für eine maximale Austrittsarbeit optimalen

Zusammensetzung: Diese ist jetzt mit 5,14 eV bei 60 mol% Zn, also für  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ , vorzufinden.

#### 4.3.4.3 Optische Charakteristik

Aufgrund einer im Vergleich zu Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  ähnlich großen Ladungsträgerdichte zeigen auch die hier untersuchten Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  für Wellenlängen im Bereich 200 - 3000 nm keine optischen Hinweise auf freie Ladungsträger. Die Plasmakante liegt auch hier im längerwelligen IR-Bereich, welcher nicht weiter untersucht wurde.

Die in Abb. 4.85 gezeigten Transmissions- und Reflexionsspektren wurden an zweifach beschichteten Kieselglassubstraten gemessen, wobei jede Schicht einzeln die angegebene Temperaturbehandlung erfahren hat. Die Beschichtungslösungen beinhalteten  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq}$  und  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{aq}$  in 2-ME (10 Vol% MEA) mit variierendem Zn-Gehalt und einer Gesamtmetallkonzentration von 0,2 mol/l, was in Schichtdicken von 63 bis 69 nm resultierte. Generell zeigten Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  im Vergleich zu  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten eine um ca. 5% geringere Transmission im sichtbaren Spektralbereich. Eine je nach Zusammensetzung des Schichtmaterials und erfolgter Temperaturbehandlung beobachtete graduelle Abnahme der Transmission bzw. Zunahme der Reflexion in Richtung der Wellenlängen der Bandkante machte sich durch eine leichte Gelbfärbung der abgeschiedenen Schichten bemerkbar, welche für Schichten der Phasen  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  besonders ausgeprägt war.

Der Einfluss der Temperaturbehandlung auf die optische Charakteristik der Schichten bei konstanter Zusammensetzung des Schichtmaterials macht sich im Wesentlichen im Bereich der Bandlücke bemerkbar. Die in Abb. 4.85 gezeigten Transmissionsspektren von Proben mit einem Zn-Gehalt von 60 mol% lassen einen Rückgang der Energie der Bandlücke bei Erhöhung der Sinter Temperatur vermuten, der Übergang von amorphem ( $600^\circ\text{C}$ ) zu kristallinem Schichtmaterial ( $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ,  $900^\circ\text{C}$ ) geht also anscheinend mit einer Verkleinerung der Bandlücke einher.

Neben dem bereits in Abb. 4.85 beobachteten Einfluss der Sinter Temperatur auf die Lage der Bandkante trägt vor allem die Zusammensetzung des Schichtmaterials entscheidend zur Größe der resultierenden optischen Bandlücke bei. Abb. 4.86 zeigt diese Abhängigkeit für Schichten mit variierendem Zn-Gehalt nach unterschiedlicher Temperaturbehandlung. Die gleichen Schichten wurden bereits einer elektrischen Charakterisierung unterzogen (s. Abb. 4.80 bzw. Abb. 4.81, Herstellungsparameter s. dort), die bei der entsprechenden Zusammensetzung vorliegende Phase ist in Abb. 4.70 (S. 187) dargestellt.

Untersuchungen zeigten, dass Schichten, welche bei  $600^\circ\text{C}$  gesintert wurden, mit Zn-Gehalten von 50 und 60 mol% röntgenamorph sind, während niedrigere bzw. höhere Gehalte zu kristallinem  $\text{In}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{ZnO}$  führen. Der Verlauf der Bandlücke dieser Schichten zeigt eine graduelle Abnahme von 3,83 eV für reines  $\text{In}_2\text{O}_3$  auf 3,32 eV für  $\text{ZnO}$ , wobei ab einem Zn-Gehalt von 90 mol% ein nahezu konstanter Wert festgestellt werden kann. Dieses Verhalten der Bandlücke konnte auch für amorphe Schichten beobachtet werden, welche mittels PLD hergestellt wurden [405].

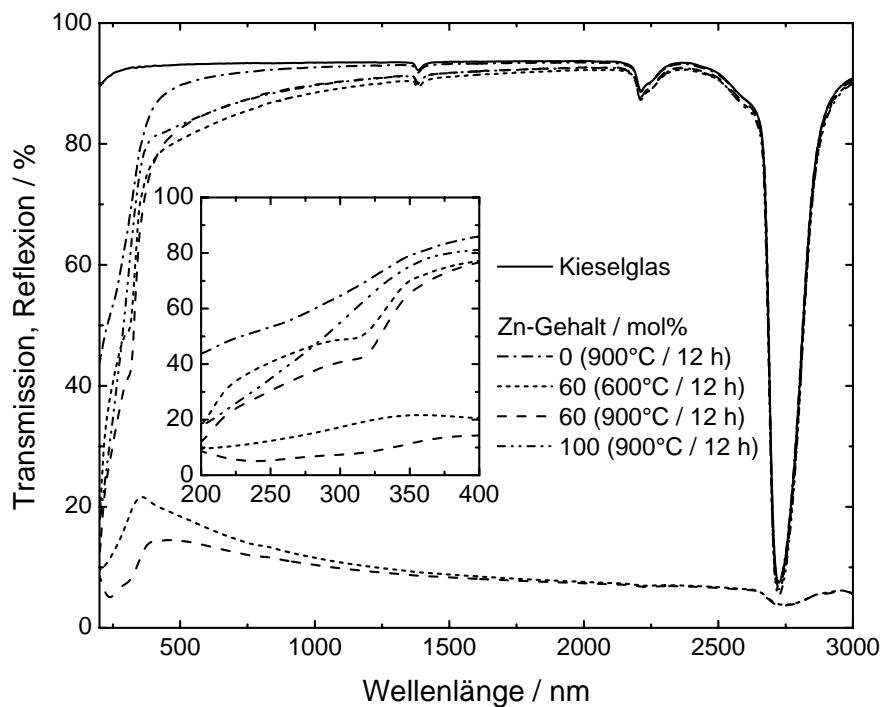


Abb. 4.85. Transmissions- und Reflexionsspektren von Schichten im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Kieselglas mit einem Zn-Gehalt von 0, 60 und 100 mol%. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, Beschichtungslösung 0,2 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> und t<sub>S</sub> wie angegeben, r<sub>S</sub> = 5 K/min). Schichtdicken zwischen 63 und 69 nm.

Der Wert der optischen Bandlücke von kristallinem Schichtmaterial (900°C) fällt mit zunehmendem Zn-Gehalt kontinuierlich ab, um schließlich bei 70 mol% Zn ein Minimum von 3,0 eV zu erreichen. Anhand von XRD-Untersuchungen konnte für diesen Zn-Gehalt lediglich Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nachgewiesen werden. Die Urbach-Energie erreicht bei dieser Zusammensetzung einen Wert von 0,3 eV und lässt somit auf das Vorliegen kristalliner Partikel im einstelligen Nanometerbereich schließen [674]. Steigt der Zn-Gehalt weiter an, wird eine Vergrößerung der Bandlücke mit einem lokalen Maximum für einen In-Gehalt von 5 mol% beobachtet, um schließlich einen Wert von 3,3 eV für reines ZnO zu erreichen. Abweichend von den stöchiometrischen Zusammensetzungen der beobachteten ternären Phasen sollten Schichten mit einem Zn-Gehalt ≤ 5 bzw. ≥ 95 mol% nicht als Mischoxid, sondern vielmehr als Zn-dotiertes In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. In-dotiertes ZnO bezeichnet werden. Während Zn<sup>2+</sup> als Dotand in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechend dem allgemein akzeptierten Verständnis als Elektronenakzeptor fungiert, die elektrische Leitfähigkeit also eher herabsetzt, hat die Dotierung von ZnO mit In<sup>3+</sup> (analog zu einer Al<sup>3+</sup>-Dotierung) innerhalb gewisser Grenzen positiven Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials (s. auch Kap. 2.2.3). Dementsprechend ist der hier beobachtete Anstieg der optischen Bandlücke für einen In-Gehalt von 5 mol% höchstwahrscheinlich auf den bereits in Abb. 4.80 (S. 199) und Abb. 4.81 (S. 200) beobachteten Anstieg der Ladungsträgerdichte und somit auf einen Anstieg des Fermi-Niveaus (*Burstein-Moss* Effekt) zurückzuführen.

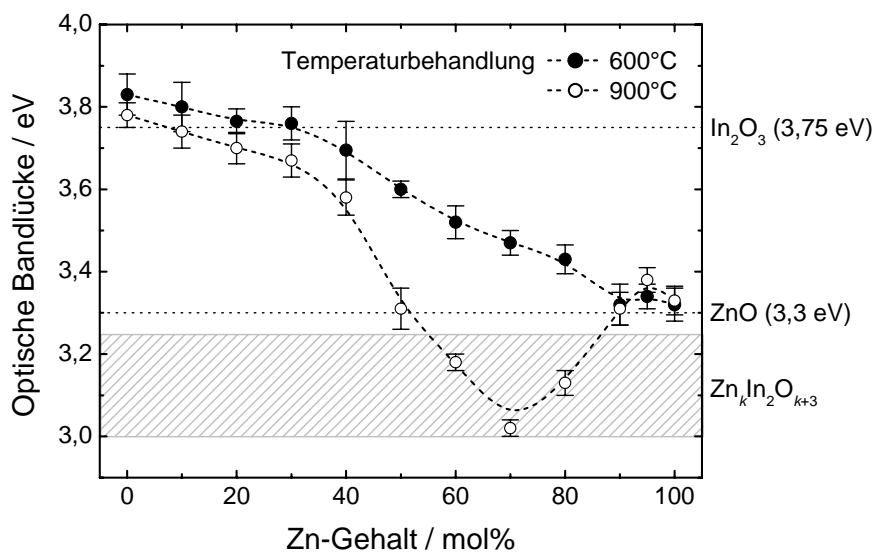


Abb. 4.86. Abhängigkeit der Größe der optischen Bandlücke von der Temperaturbehandlung (für 24 h) und der Zusammensetzung des Schichtmaterials. Herstellungsparameter s. Abb. 4.80 ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ) bzw. Abb. 4.81 ( $T_S = 900^\circ\text{C}$ ).

Die elektrische Charakterisierung der Schichten zeigte, dass die Ladungsträgerdichte für Zusammensetzungen, bei denen ternäre Phasen beobachtet werden, maximal ist. Bei alleiniger Einflussnahme des *Burstein-Moss* Effekts sollte die Bandlücke entsprechend ansteigen. Da jedoch die Ladungsträgerdichte amorpher Schichten einen ähnlichen Verlauf zeigt und die Bandlücke dieser Reihe ebenfalls kontinuierlich abfällt, ist davon auszugehen, dass ein Schrumpfen der optischen Bandlücke für Zn-Gehalte  $\leq 50$  mol% vielmehr durch die Variation der Zusammensetzung verursacht wird. Die bereits erwähnte Funktion von  $\text{Zn}^{2+}$  als Elektronenhaftstelle in  $\text{In}_2\text{O}_3$  führt zu der Ausbildung von lokalisierten Störstellen innerhalb der Bandlücke, welche sich, bei genügend hoher Anzahl, zu einem Störstellenband zusammenschließen und den unteren Teil des Leitungsbandes überlagern, die optische Bandlücke also letztendlich verkleinern. Das Erreichen des Minimums der Bandlücke im Bereich der ternären Phasen ist eine Folge eines Übergangs der Bandstruktur des  $\text{In}_2\text{O}_3$  zu derjenigen von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  bzw.  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ , welche beide eine deutlich kleinere intrinsische Bandlücke von 3 - 3,3 eV aufweisen (s. schraffierter Bereich in Abb. 4.86, bezüglich gesputterter dünner Schichten s. [24], sprüh-pyrolytisch hergestellter Schichten s. [404], Pulverproben s. [401]). Ein analoges Verhalten der Bandlücke konnte bereits für teilkristalline Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Schichtmaterials beobachtet werden, welche mittels PLD hergestellt wurden [398].

Die Entwicklung der Bandlücke mit fortschreitender Kristallisation des Schichtmaterials bei  $900^\circ\text{C}$  ist in Abb. 4.87 für zwei unterschiedliche Zusammensetzungen aufgetragen. Die kristallografische Entwicklung der hier untersuchten Schichten ist in Abb. 4.73 (S. 190) dargestellt. Anhand dieser Untersuchungen zeigte sich, dass die Kristallisation von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  (Zn-Gehalt 60 mol%) schneller abläuft als jene von  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ -Kristalliten (70 mol% Zn). Dieses Verhalten lässt sich ebenso anhand des Verlaufs der optischen Bandlücke während des isothermischen Sinterns verfolgen: während die Bandlücke von 60 mol%-Schichten bereits nach 1 bis 2 h einen konstanten Wert von 3,2 eV erreicht (Abb. 4.87 (a)), zeigen Schichten von  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  erst nach 16 h einen Wert von 3 eV (Abb. 4.87 (b)).



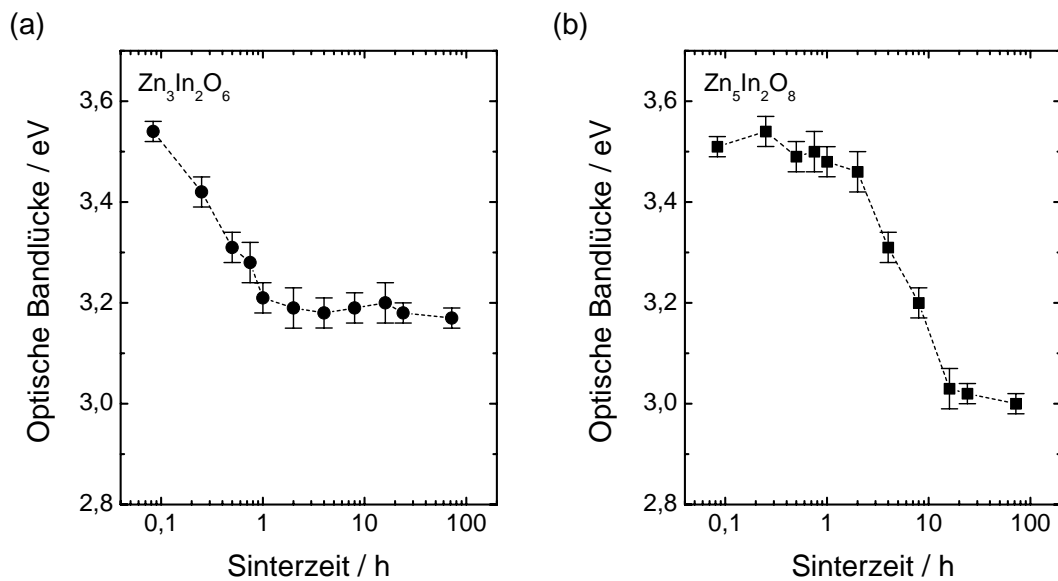


Abb. 4.87. Einfluss der Sinterzeit bei 900°C auf die Größe der optischen Bandlücke für Schichtmaterial mit einem Zn-Gehalt von (a) 60 mol% und (b) 70 mol%. Herstellungsparameter s. Abb. 4.73 (S. 190) bzw. Abb. 4.83 (S. 203).

#### 4.3.5 Zusammenfassung

Die Zusammensetzung des nach der Temperaturbehandlung vorliegenden Schichtmaterials war analog zu Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> stark von der Formulierung der Beschichtungslösungen abhängig. So konnte eine Phasenseparation zu In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO während des Ausheizens durch den Einsatz von Zn(OAc)<sub>2</sub> und InCl<sub>3</sub> bzw. In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 2-ME als Lösungsmittel verhindert werden. Bei der Verwendung chaotroper Verbindungen (z. B. ZnCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>) war zur Erzielung defektfreier Schichten eine Verbesserung der Benetzungseigenschaften der Lösungen durch den Einsatz von Lösungsadditiven notwendig, wobei die niedrigsten Mittenrauwerte von 1 - 3 nm und Trübungswerte von 0,06 - 0,1% mit MEA als Additiv erzielt wurden.

Eine Bestimmung der Metallgehalte von Schichten und Lösungen mittels EDX bzw. ICP-OES bestätigte eine gute Übereinstimmung, lediglich für Sintertemperaturen von 1000°C war ein leichter Zn-Verlust zu verzeichnen (ca. 10%). Eine hohe Langzeitstabilität der Lösungen (0,2 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub> / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 2-ME mit 10 Vol% MEA und einem Zn-Gehalt von 50 mol%) von mind. 100 d mit einer Zunahme der kinematischen Viskosität um ca. 10% gewährleistete eine hohe Reproduzierbarkeit der abgeschiedenen Schichten. Weitere Untersuchungen zur Rheologie zeigten, dass hohe In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gehalte das Altern der Lösungen beschleunigten und die Viskosität in Abhängigkeit des Zn-Gehalts bis zu einer Lagerzeit von 24 h nur um ca. 6% schwankte. Eine minimale Trübung der Schichten von 0,06% wurde bei einem MEA-Gehalt von 10 Vol% festgestellt. Die Schichtdicke verhielt sich weitgehend unabhängig vom Zn-Gehalt der Lösungen und zeigte eine Varianz von 6 - 10%, welche hauptsächlich auf eine Veränderung der Viskosität zurückzuführen war. Generell zeigten

Beschichtungslösungen die von *Meyerhofer* gefundene Abhängigkeit der finalen Schichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit.

Die beobachteten ternären Phasen im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waren Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, welche für Zn-Gehalte von 60 bzw. 70 und 80 mol% erst ab einer Sinter Temperatur von 800°C bzw. 700°C erhalten wurden. Bei niedrigen Temperaturen liegen in der Regel Phasengemische vor, XRD-phasenreine Schichten wurden ab 850°C beobachtet. Eine Vortrocknung bei 200 - 300°C führte zu röntgenamorphen Schichten bzw. einer Phasenseparation. Die maximale Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Kristallitgröße von ca. 35 nm wurde bei 900°C für 60 mol% Zn erreicht, Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Kristallite erreichten 25 nm bei 70 mol% Zn. Ein verzögertes Kristallwachstum im Falle von Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ist zurückzuführen auf den Ursprung dieser Phase. Während die Kristallisation von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> aus röntgenamorphem Material stattfindet, läuft die Entstehung von Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> aus einem Phasengemisch von ZnO und amorphem Material ab. Demgemäß ist bei 900°C ein Volumenanteil der ternären Phasen von 50% bezogen auf das Gesamtschichtmaterial im Falle von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nach 2,5 h, im Falle von Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> erst nach 10,2 h erreicht. Optimale Bedingungen für eine Nachbehandlung in Formiergasatmosphäre (80 Vol% N<sub>2</sub> / 20 Vol% H<sub>2</sub>) bezüglich elektrischer Eigenschaften (Maximum der Ladungsträgermobilität und -konzentration) waren 285 - 300°C. Bei amorphen Schichten kam es unter Formiergas ab 375°C zu einer Ausscheidung von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Trübung), ab 400°C war die Entstehung metallischen In zu beobachten, wobei kein Anzeichen von kristallinem ZnO zu erkennen war. Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Schichten waren unter Formiergas bis 350°C stabil, bei höheren Temperaturen erfolgte eine Ausscheidung von kristallinem In (400°C) und ZnO (425°C). Eine Erhöhung der Sinter Temperatur führte zu höheren Mittenrauwerten (ca. 1 nm bei 600°C, 5 nm bei 1000°C), das Schichtmaterial bestand ausnahmslos aus granularen Kristalliten und wies eine durchschnittliche relative Dichte von 70% auf.

Anhand von Van der Pauw-Messungen wurde für Schichten, die bei 600°C gehärtet wurden und röntgenamorph waren, ein minimaler spezifischer Widerstand und ein Maximum der Ladungsträgermobilität und -konzentration für einen Zn-Gehalt von 50 mol% festgestellt, für Sinter Temperaturen von 900°C waren beste elektrische Eigenschaften für 60 - 80 mol% Zn festzustellen (Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Kristalline Schichten der ternären Verbindungen hatten minimale Widerstände bei maximaler Kristallitgröße (900°C, 24 h, Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:  $3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:  $7,4 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ) mit einem Maximum der Mobilität bei konstanter Ladungsträgerkonzentration. Eine Abnahme des Widerstands mit zunehmender Sinterzeit verlief parallel zum Volumenanteil kristallinen Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bzw. Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Im Gegensatz zu Schichten im System ZnO - SnO<sub>2</sub> verlief die Austrittsarbeit von röntgenamorphen und kristallinen Schichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung weitgehend parallel zu deren Ladungsträgerkonzentration  $N$  (höhere Austrittsarbeit bei höherer  $N$ ) und somit entgegengesetzt zum theoretisch erwarteten Verhalten. Typische Werte betragen 5,3 eV (600°C, 50 mol% Zn, amorph) bzw. 5,14 eV (900°C, 60 mol% Zn, Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

Gehärtete Schichten zeigten unabhängig von der Zusammensetzung eine Transmission im sichtbaren Spektralbereich von 80 - 85%, die optisch bestimmten Bandlücken amorpher Schichten betragen für Zn-Gehalte von 60 - 80 mol% 3,5 eV, die kristalliner Schichten von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in Übereinstimmung mit Literaturangaben 3,0 bis 3,2 eV. Die Abschätzung der Urbach-Energie zeigt, dass optische Eigenschaften der Schichten von nanokristallinen Domänen beeinflusst werden. Die Kristallisation des Schichtmaterials spiegelte sich in der zeitlichen Entwicklung der Bandlücke wider, welche im Falle von Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> analog zu vorhergehenden Befunden verzögert ablief.

## 4.4 Schichten im System $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ (bzw. - $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )

Ausgehend von phasenreinem  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  erfolgt in diesem Kapitel die Untersuchung des Einflusses eines zunehmenden In- bzw. Sb-Gehalts auf die Eigenschaften des resultierenden Schichtmaterials.

Basierend auf dem allgemein akzeptierten Dotiermechanismus besteht zum einen die Möglichkeit einer Dotierung von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  durch drei- bzw. fünfwertige Kationen. Demgemäß könnte beispielsweise eine Substitution von Zn durch ein dreiwertiges Kation (z. B.  $\text{In}^{3+}$ ) zu der Freisetzung eines Elektrons in das Kristallgitter führen. Eine Substitution des Sn erforderte dementsprechend einen fünfwertigen Dotanden (z. B.  $\text{Sb}^{5+}$ ). Zum anderen soll darüber hinaus der Einfluss von In-Gehalten über die Löslichkeitsgrenze von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  hinaus untersucht werden, um so den ganzen Bereich der Zusammensetzung des Systems  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  -  $\text{In}_2\text{O}_3$  (bzw. - $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) zu untersuchen.

### 4.4.1 Wahl des Precursorsystems

Ausgehend von reinem  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  diente das, bereits in Kap. 4.2.1 erarbeitete Precursorsystem von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in EtOH als Grundlage für die im Rahmen dieses Kapitels hergestellten Schichten. Als Indium-Quelle erwies sich der Einsatz von  $\text{InCl}_3$  sowohl bezüglich der Langzeitstabilität als auch in Hinsicht auf die Beschichtungseigenschaften der Lösungen als vorteilhaft. Aus den gleichen Gründen fiel die Wahl auf  $\text{SbCl}_5$  als Sb-Precursor.

Alle für eingehende Untersuchungen herangezogenen Schichten hatten ein homogenes Erscheinungsbild, für Lösungen mit hohen In-Gehalten (> 85 - 90 mol%) machten sich jedoch während der Beschichtung im Bereich von 5 mm vom Substratrand her Benetzungsprobleme bemerkbar. Der ohnehin aufgrund von Randeffekten unbrauchbare Schichtbereich vergrößerte sich dadurch vom Rand des Substrates ausgehend in Richtung Substratmitte auf 1,5 cm und wurde bei der Probenvorbereitung, insbesondere für Hall-Messungen, berücksichtigt.

Alle nachfolgenden Untersuchungen erfolgten an ethanolischen Lösungen, die neben  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  in konstantem Verhältnis von 70 mol% Zn auch  $\text{InCl}_3$  bzw.  $\text{SbCl}_5$  in variierender Menge enthielten und an daraus hergestellten Schichten. Die Gesamtmetallkonzentration wurde innerhalb einer Messreihe stets konstant gehalten, der angegebene In- bzw. Sb-Gehalt bezieht sich stets auf den Gesamtmetallgehalt der Lösungen.

### 4.4.2 Lösungscharakterisierung

Analog zu den Ausführungen zu Lösungen des Systems  $\text{ZnO}$  -  $\text{SnO}_2$  in Kap. 4.2.2 erwiesen sich auch die hier verwandten Beschichtungslösungen als überaus langzeitstabil und hydrolyseunempfindlich. Ebenso erwies sich die Registrierung der zeitlichen Änderung der kinematischen Viskosität der Lösungen als geeignetes Mittel, die Langzeitstabilität zu bestätigen.

Die im Vorfeld von rheologischen Untersuchungen durchgeführten quantitativen Analysen der Beschichtungslösungen und der daraus hergestellten Schichten mittels ICP-OES bzw. EDX zeigten, dass die Metallgehalte der Schichten im Rahmen der Messungenauigkeit mit denen der Lösungen übereinstimmten. Bezüglich der Temperaturstabilität der Schichten ergab sich hier ein den zuvor untersuchten Schichtsystemen ZnO - SnO<sub>2</sub> und ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analoges Verhalten, d. h. ein Zn-Verlust von 10% bei 1000°C (s. Abb. 4.8, S. 115).

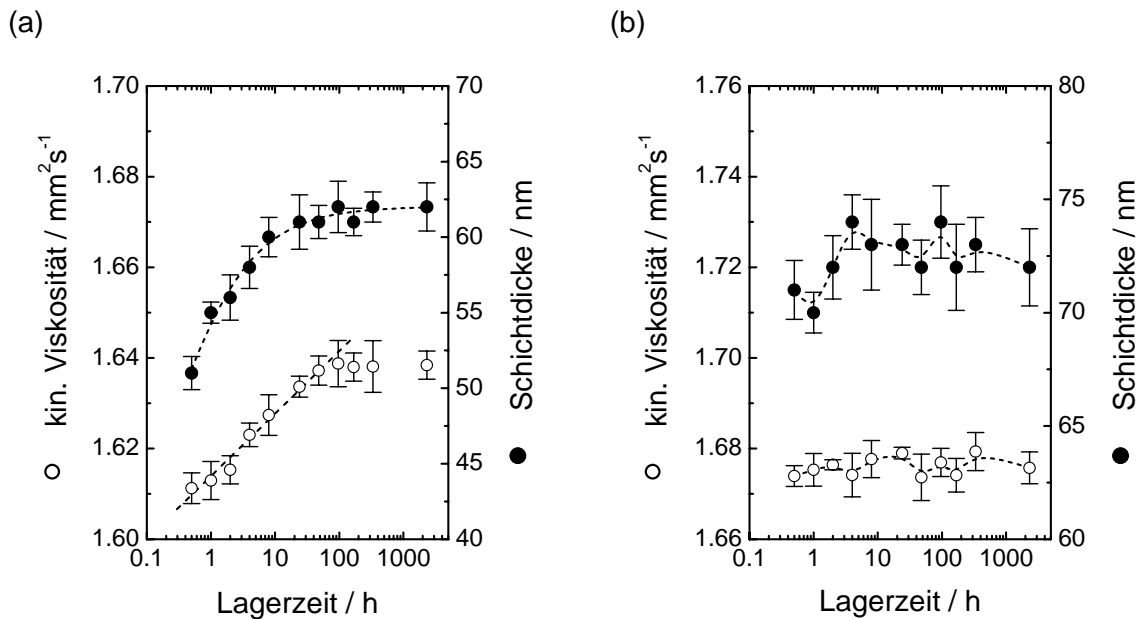


Abb. 4.88. Kinematische Viskosität und Schichtdicken in Abhängigkeit der Lagerzeit der Beschichtungslösungen für unterschiedliche In-Gehalte. Lösung 0,3 mol/l ZnCl<sub>2</sub> / Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> / InCl<sub>3</sub> in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn, In-Gehalt bez. auf den Gesamtmetallgehalt (a) 50 mol%, (b) 90 mol%. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas (1000 min<sup>-1</sup>), jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = 550°C, t<sub>S</sub> = 24 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min).

Abb. 4.88 zeigt Ergebnisse zu Untersuchungen der zeitabhängigen kinematischen Viskosität von Beschichtungslösungen. Prinzipiell bewirkt ein steigender Gehalt der Lösungen an InCl<sub>3</sub> eine zunehmende Abweichung vom rheologischen Verhalten InCl<sub>3</sub>-freier Lösungen. Wie in Abb. 4.88 (a) für eine Lösung mit einem In-Gehalt von 50 mol% gezeigt, steigt die kinematische Viskosität logarithmisch mit der Lagerzeit der Lösungen und zeigt damit ein analoges Verhalten zu InCl<sub>3</sub>-freien Lösungen von ZnCl<sub>2</sub> und Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> in EtOH. Im Unterschied zu den letztgenannten zeigt sich jedoch für die hier untersuchten Lösungen ab einer Lagerzeit von ca. 100 h ein Sättigungswert der Viskosität von 1,64  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Es ist aber darauf hinzuweisen, dass sich die absolute Änderung der kinematischen Viskosität in der zweiten Nachkommastelle abspielt und sich lediglich zwischen 1,61 und 1,64  $\text{mm}^2/\text{s}$  bewegt. Der Verlauf der Schichtdicken von ausgehärteten Schichten lässt sich dementsprechend auch hier bis zu einer Lagerzeit von 100 h mit  $d_f \propto (\log t_L)^{1/3}$  beschreiben und gehorcht somit der von Meyerhofer gefundenen Abhängigkeit  $d_f \propto \nu^{1/3}$  (Gl. (2.41)). Die konstante Viskosität für lange Lagerzeiten der Lösungen führt schließlich zu einer zeitlichen Unabhängigkeit der Schichtdicken.

Enthält die Lösung neben einem geringen Anteil  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  fast ausschließlich  $\text{InCl}_3$  in EtOH, zeigt sich die in Abb. 4.88 (b) aufgetragene Abhängigkeit. Die zeitliche Änderung der kinematischen Viskosität liegt innerhalb der Messungenauigkeit, die Lösung zeigt also rheologisch gesehen kaum Alterungseffekte, was sich ebenfalls durch eine über den hier beobachteten Zeitraum nahezu unveränderte Schichtdicke bemerkbar macht.

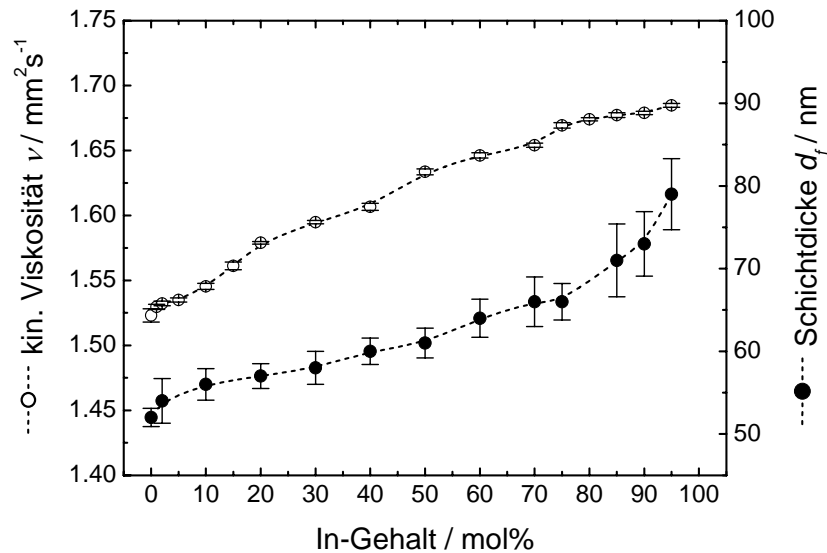


Abb. 4.89. Abhängigkeit der kinematischen Viskosität bzw. der Schichtdicke vom In-Gehalt der Lösungen nach einer Lagerzeit der Lösungen von 24 h bei Raumtemperatur. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 24$  h,  $r_S = 5$  K/min), Lösungen 0,3 mol/l  $\text{ZnCl}_2$  /  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  /  $\text{InCl}_3$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn.

Der Einfluss des  $\text{InCl}_3$ -Gehalts auf die Eigenschaften der Beschichtungslösungen ist in Abb. 4.89 aufgetragen. Daraus wird ersichtlich, dass sowohl die kinematische Viskosität als auch die Schichtdicke der aus diesen Lösungen hergestellten Schichten mit steigendem In-Gehalt zunehmen. Eine Zunahme der Viskosität bei steigendem In-Gehalt wurde bereits in Kap. 4.3.2.2, Abb. 4.59 (S. 176) bzw. Abb. 4.63 (S. 179) für Lösungen von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{InCl}_3$  in 2-ME beobachtet und ist auf ein zunehmend chaotropes Verhalten der Lösung (s. S. 170) zurückzuführen. Die Zunahme der Schichtdicke widerspricht dem Trend des Dichteverhältnisses der beiden Materialien  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ( $6,43 \text{ g/cm}^3$ ) und  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $7,12 \text{ g/cm}^3$ ) [181], die hier beobachtete resultierende Schichtdicke ist also eine Folge eines veränderten rheologischen bzw. Trocknungsverhaltens der Beschichtungslösung.

### 4.4.3 Schichtausbildung

#### 4.4.3.1 Beobachtete Phasen

Handelte es sich bei den bisher beschriebenen Schichtmaterialien um binäre Systeme, beschreibt der Übergang von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  zu  $\text{In}_2\text{O}_3$  einen Ausschnitt des ternären Phasensystems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ .

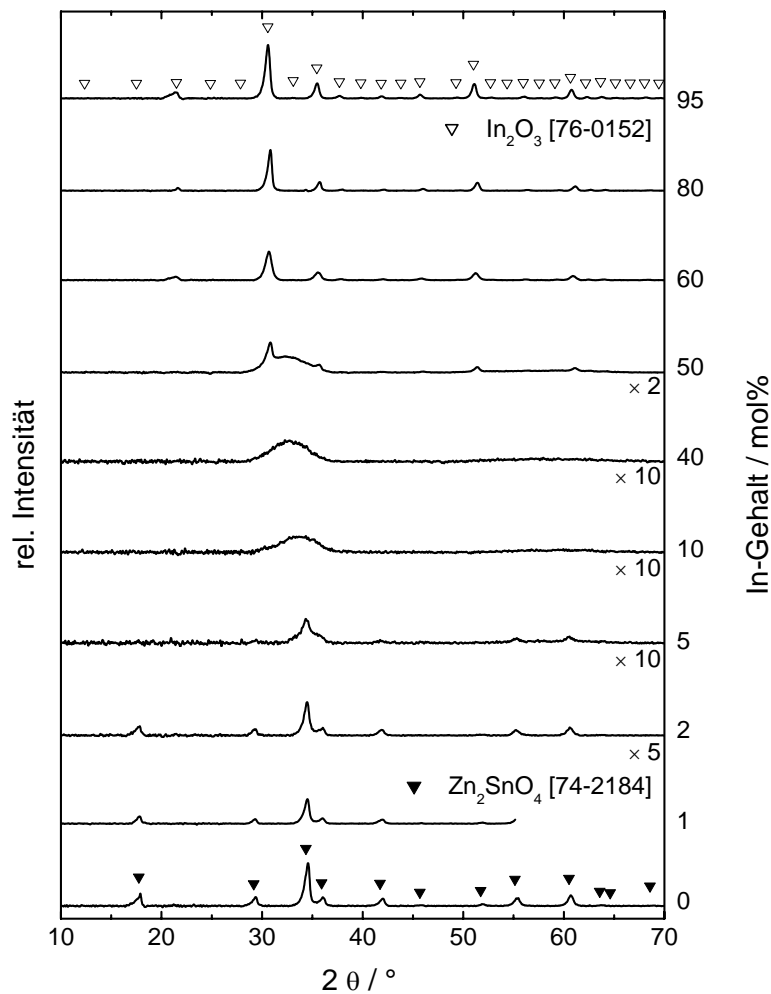


Abb. 4.90. XRD-Spektren von Schichten im System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 - \text{In}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit des In-Gehalts der Beschichtungslösungen (mit Untergrundkorrektur). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,4 mol/l  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4 / \text{InCl}_3$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn, Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12$  h,  $r_S = 2$  K/min). Schichtdicken zwischen 70 und 90 nm.

Abb. 4.90 zeigt Ergebnisse von Röntgenbeugungsuntersuchungen an Schichten, die bei  $600^\circ\text{C}$  während 12 h ausgeheizt wurden. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, bewirkt ein zunehmender In-Gehalt bis einschließlich 5 mol% eine drastische Abnahme der Kristallinität von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . Steigt der Gehalt an In weiter an, zeigt das Schichtmaterial im Bereich von 10

bis 40 mol% eine röntgenamorphe Struktur, um schließlich ab 50 mol% in kristallines  $\text{In}_2\text{O}_3$  überzugehen.

Wird die Sinter Temperatur weiter erhöht, erweitert sich zum einen der Bereich der Kristallinität der Schichten, zum anderen ist eine Vergrößerung der Kristallite zu verzeichnen. Die aus Röntgendiffraktogrammen berechnete mittlere Kristallitgröße der unterschiedlichen Phasen von bei unterschiedlichen Sinter Temperaturen behandeltem Schichtmaterial in Abhängigkeit des In-Gehalts ist in Abb. 4.91 aufgetragen. Bei ausgelassenen Symbolen wurde lediglich röntgenamorphes Material beobachtet. Während Schichten, welche bei  $800^\circ\text{C}$  während 12 h behandelt wurden, für In-Gehalte größer 15 bzw. kleiner 40 mol% röntgenamorph erscheinen, sind ab einer Sinter Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  stets kristalline Schichtanteile beobachtbar, wobei eine Schicht mit 15 bzw. 20 mol% In dann neben  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  auch kristallines  $\text{In}_2\text{O}_3$  als Zweitphase enthält.

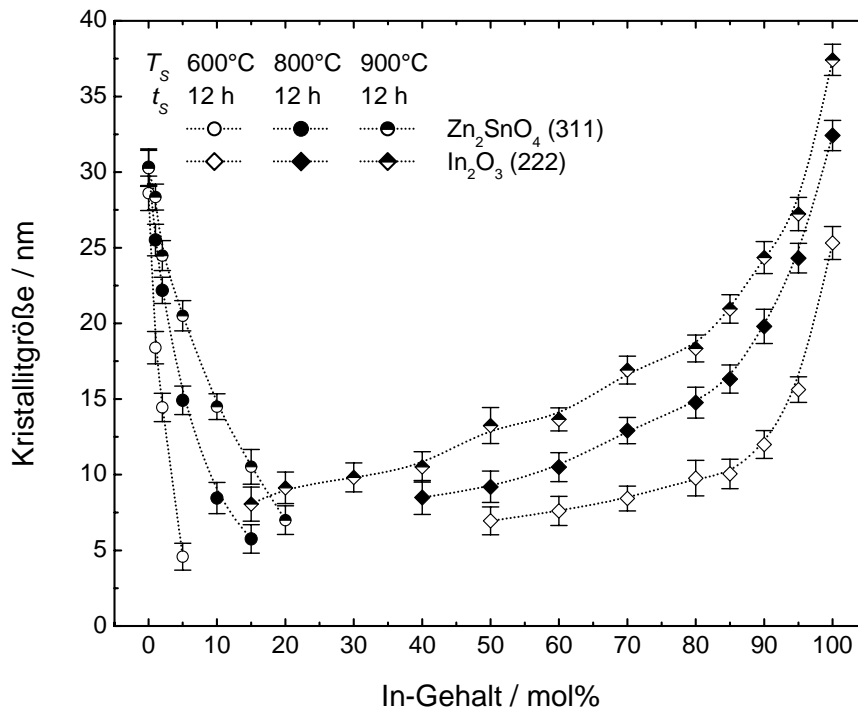


Abb. 4.91. Einfluss des In-Gehalts der Beschichtungslösungen auf die Scherrer-Kristallitgröße der kristallinen Phasenanteile des Schichtmaterials, in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung der abgeschiedenen Schichten. Rotationsbeschichtung auf Borosilikat- ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ , s. Abb. 4.90) bzw. Kieselglas ( $T_s \geq 800^\circ\text{C}$ ), Beschichtungslösung  $0,4 \text{ mol/l ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4 / \text{InCl}_3$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn. Temperaturprogramm B ( $T_s$  und  $t_s$  wie angegeben,  $r_s = 2 \text{ K/min}$ ), Schichtdicken zwischen 70 und 90 nm.

Innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs gab es auch für Sinterzeiten  $> 7 \text{ d}$  keine Anzeichen für eine Separation kristallinen  $\text{ZnO}$  oder  $\text{SnO}_2$  bzw. für die Bildung ternärer Phasen der Systeme  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ .

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Schichten wurde im System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 - \text{Sb}_2\text{O}_5$  neben  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  auch die Bildung von  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  für hohe Sb-Gehalte beobachtet. Abb. 4.92 gibt einen Überblick über die bei  $600^\circ\text{C}$  nach einer Sinterzeit von 12 h beobachteten Phasen.

Schichten mit einem Sb-Gehalt von 10 bis 20 mol% erscheinen bei dieser Temperatur röntgenamorph, ein geringerer bzw. höherer Sb-Gehalt führt zu einer Kristallisation von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  bzw.  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ . Einige der bei  $600^\circ\text{C}$  röntgenamorphen Schichten liegen nach Erhöhung der Sintertemperatur auf  $900^\circ\text{C}$  als kristallines  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  vor (s. u.).

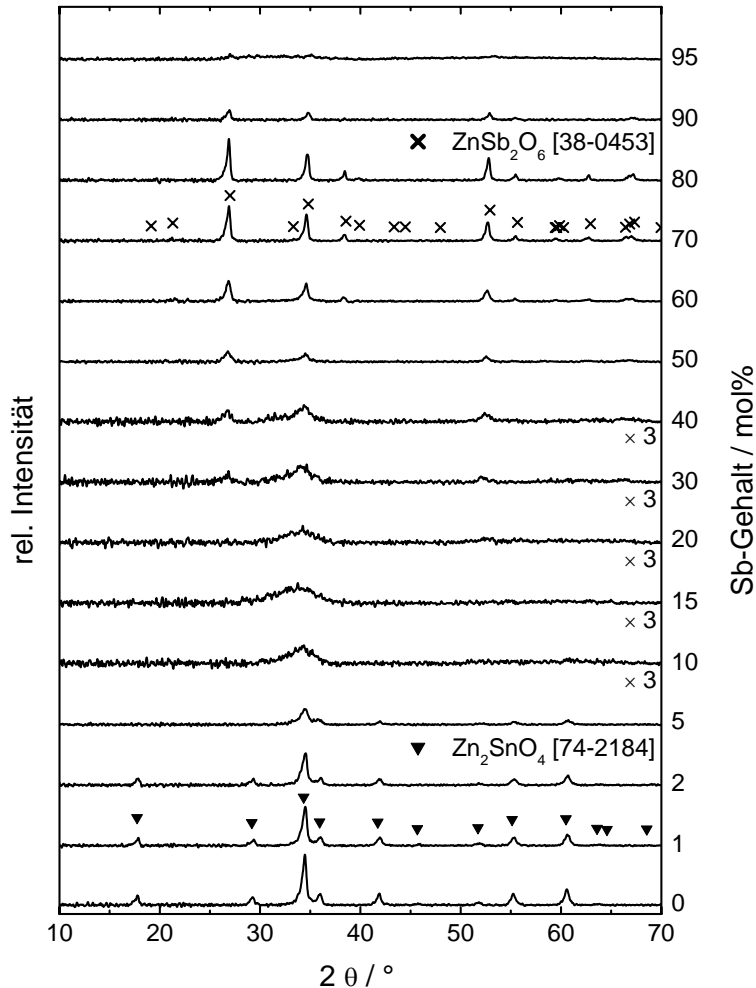


Abb. 4.92. XRD-Spektren von Schichten im System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  -  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  in Abhängigkeit des Sb-Gehalts der Beschichtungslösungen (mit Untergrundkorrektur). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, 0,4 mol/l  $\text{ZnCl}_2$  /  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  /  $\text{SbCl}_5$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn, Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12$  h,  $r_S = 2$  K/min). Schichtdicken zwischen 73 und 91 nm.

Die Entwicklung der mittleren Kristallitgröße der kristallinen Phasen des Schichtmaterials mit Sb-Gehalten bis 5 mol% (bei  $900^\circ\text{C}$ : bis 15 mol%) zeigt ein ähnliches Verhalten wie jene des Systems  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  -  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Eine ursprüngliche Kristallitgröße von ca. 29 nm (0 mol% Sb) fällt bei Zugabe von 5 mol%  $\text{Sb}^{5+}$  zu der Beschichtungslösung schnell auf 13,9 nm ab (s. Abb. 4.93), wobei eine Erhöhung der Sintertemperatur den Existenzbereich von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  auf bis zu 15 mol% Sb ( $900^\circ\text{C}$ , 12 h) erweitert. Ab einem Sb-Gehalt von 30 mol% sind bereits ab  $600^\circ\text{C}$  erste Reflexe von  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  zu erkennen, die maximale



Kristallitgröße wird im untersuchten Temperaturbereich für einen Sb-Gehalt von 80 mol% erreicht.

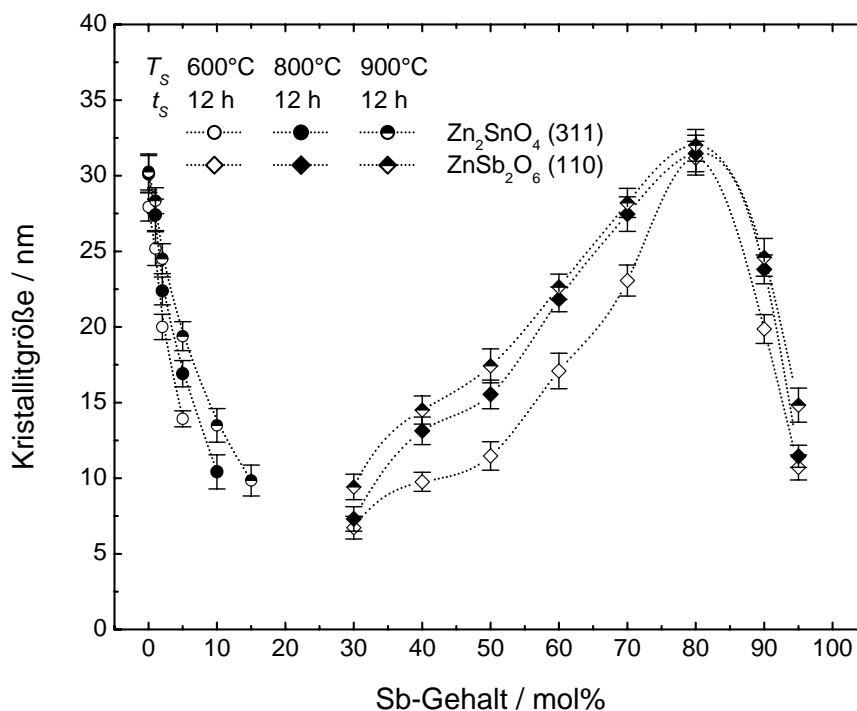


Abb. 4.93. Einfluss des Sb-Gehalts der Beschichtungslösungen auf die Scherrer-Kristallitgröße der kristallinen Phasenanteile des Schichtmaterials, in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung der abgeschiedenen Schichten. Rotationsbeschichtung auf Borosilikat- ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ , s. Abb. 4.92) bzw. Kieselglas ( $T_s \geq 800^\circ\text{C}$ ), Beschichtungslösung  $0,4 \text{ mol/l ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4 / \text{SbCl}_5$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn. Temperaturprogramm B ( $T_s$  und  $t_s$  wie angegeben,  $r_s = 2 \text{ K/min}$ ), Schichtdicken zwischen 73 und 91 nm.

Bei einem Sb-Gehalt von 80 mol% beinhaltet das Schichtmaterial 20 mol% Zink und Zinn im Verhältnis zwei zu eins, d. h. Sb liegt, bezogen auf Zn, in einem sechsfachen molaren Überschuss vor. Anhand der Stöchiometrie  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  sollte also ein erheblicher Anteil des Antimons in einer röntgenamorphen Phase vorliegen.

Die Ermittlung der absoluten integrierten Intensität von Bragg-Anteilen der für unterschiedliche Sb-Gehalte beobachteten Phasen bestätigt diese Rechnung (s. Abb. 4.94). Analog zum Verlauf der Kristallitgröße von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  bei  $800^\circ\text{C}$  kann für geringe Sb-Gehalte zunächst ein Übergang kristallinen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  in amorphes Material beobachtet werden, wobei letzteres für einen Sb-Gehalt zwischen 20 und 30 mol% in  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  übergeht. Erreicht diese Phase für 80 mol% Sb das Maximum der Kristallitgröße, ist ein erneuter Anstieg der integrierten Intensität amorpher Schichtanteile zu verzeichnen, für 80 mol% Sb beträgt der Anteil ca. 30% der Gesamtintensität. Schichten mit 100 mol% Sb sind wiederum amorph. Anhand von TEM-Untersuchungen konnten für einen Sb-Gehalt von 80 mol% von amorpher Matrix eingeschlossene Kristallite beobachtet und damit die parallele Existenz amorpher und kristalliner Schichtanteile bestätigt werden.

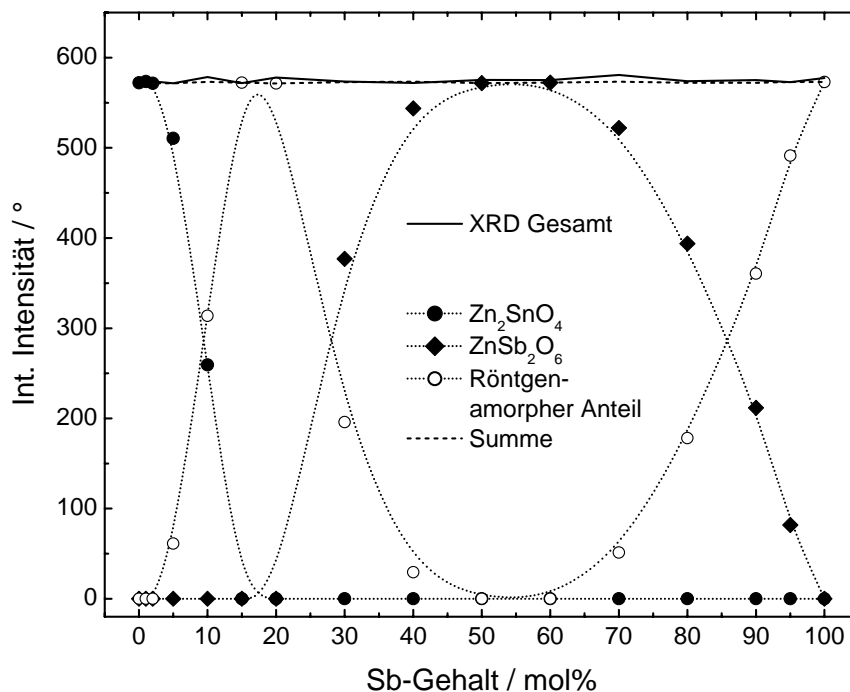


Abb. 4.94. Abhängigkeit der aus den Teilkomponenten der Röntgenbeugungsspektren berechneten integrierten Intensitäten der beobachteten Schichtanteile von dem Sb-Gehalt der Schichten. Bedingungen der Schichtherstellung s. Abb. 4.93 ( $T_S = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12\text{ h}$ ).

#### 4.4.3.2 Einfluss der Temperaturbehandlung

Das bereits im vorherigen Kapitel beobachtete gehemmte Kristallwachstum bei Erhöhung des In-Gehalts konnte mit Hilfe von temperaturabhängigen Sinterversuchen an Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung bestätigt werden. Hierzu wurden Schichten unter identischen Bedingungen aufgebracht und separat bei den angegebenen Temperaturen behandelt. Alle Lösungen enthielten neben variierendem  $\text{InCl}_3$ -Gehalt  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  im Verhältnis 7:3 in EtOH. Die Gesamtmetallkonzentration wurde bei 0,4 mol/l fixiert.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigt Abb. 4.95. Die hier abgebildete, bereits in Kap. 4.2.3.3, Abb. 4.27 (S. 136) gezeigte obere Kurve (0 mol% In) erfuhr durch Wiederholen der Versuchsreihe eine Bestätigung und zeigte folglich eine hohe Reproduzierbarkeit. Die größeren Fehlerbalken sind eine Folge der Berücksichtigung beider Versuchsreihen. Während Schichtmaterial von In-freiem  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ein nahezu konstantes Kristallwachstum zeigt, kommt es mit steigendem In-Gehalt zu einer zunehmenden Verlangsamung des Wachstums. Besonders deutlich zeigt sich dieses Verhalten für 5 mol% In: Oberhalb von  $900^\circ\text{C}$  kommt das Kristallwachstum zum Erliegen, wodurch ein Maximalwert von lediglich 12 nm erreicht wird. Neben diesem verlangsamten Wachstum der kristallinen Schichtanteile ist außerdem ein mit zunehmendem In-Gehalt zu höheren Temperaturen verschobenes Einsetzen der Kristallisation der  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Phase hin zu beobachten.

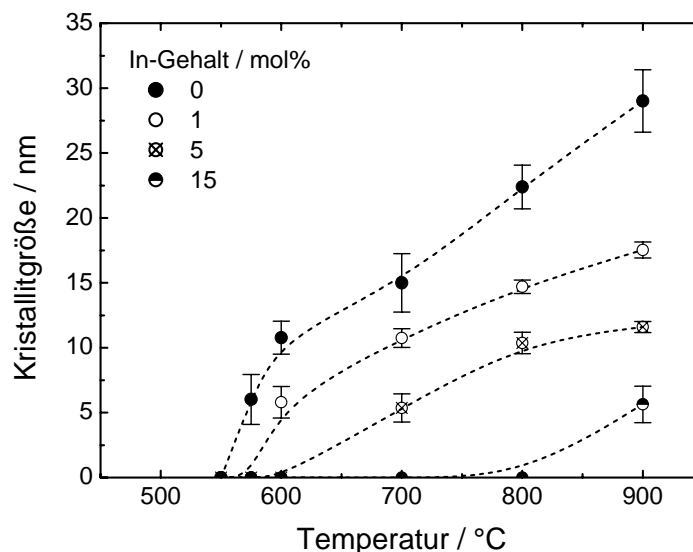


Abb. 4.95. Einfluss der Sintertemperatur auf die Kristallitgröße von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  mit unterschiedlichen Gehalten an In, berechnet nach Scherrer anhand des (311)-Reflexes. Lösungen  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4 / \text{InCl}_3$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn, Gesamtkonzentration 0,4 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B ( $T_S$  wie angegeben,  $t_S = 1$  h,  $r_S = 5$  K/min). Die Schichtdicken betragen 70 bis 75 nm.

Neben diesem Einfluss auf die Thermodynamik der Kristallisationsvorgänge verdeutlicht die Untersuchung der zeitabhängigen Temperaturbehandlung, dass es durch die Anwesenheit von In im Schichtmaterial des Weiteren zu einer deutlichen kinetischen Einschränkung des Kristallisationsprozesses kommt. Die zeitliche Änderung der Kristallinität des Schichtmaterials während des Sintervorgangs zeigt, dass eine Zugabe von In zum einen die maximal erreichbare Kristallitgröße von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  reduziert, zum anderen die einsetzende Kristallisation verlangsamt (Abb. 4.96). Die kristallinen Anteile der bei 600°C gesinterten Schichten mit einem In-Gehalt von 5 mol% liegen dabei an der unteren Bestimmungsgrenze der mittels der Scherrer-Methode bestimmbar Kristallitgröße. Dementsprechend äußert sich die Unbestimmtheit in relativ großen Fehlerintervallen der unteren Kurve.

Auch in diesem System erwies sich eine Nachbehandlung gehärteter Schichten zur Erzielung einer akzeptablen Leitfähigkeit als notwendig. Demgemäß wurden alle Schichten zur elektrischen und optischen Charakterisierung einer Nachbehandlung unter Formiergas (80/20, 300°C, 1 h) unterzogen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Erhöhung des In-Gehalts anscheinend zu einer Reduktion der Kristallinität des Schichtmaterials aufgrund der Hemmung des Kristallitwachstums führt. Die Einführung von Verunreinigungen in ein einphasiges System führt allgemein zu einem veränderten Kristallwachstum [618] und kann dieses gar zum Erliegen bringen [675]. Im speziellen Fall der Dotierung hat eine Segregation von Dotanden eine Beeinflussung der physikalischen Größen aufgrund von Korngrenzeneffekten zur Folge.

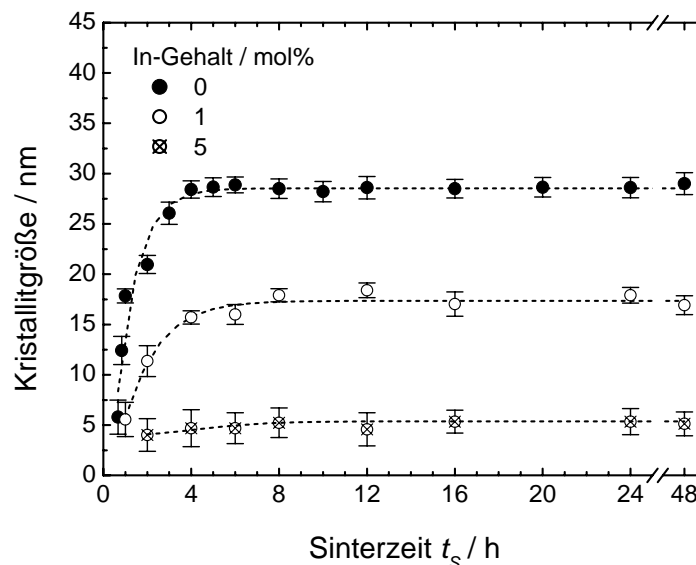


Abb. 4.96. Abhängigkeit der Scherrer-Kristallitgröße von der Sinterzeit und den In-Gehalten der Beschichtungslösungen. Die Kurve des reinen Zinkstannats (0 mol% In) wurde bereits in Abb. 4.34 (S. 144) gezeigt. Lösungen  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4 / \text{InCl}_3$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn, Gesamtkonzentration 0,4 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_s$  wie angegeben,  $r_S = 5$  K/min). Die Schichtdicken betragen 70 bis 74 nm.

#### 4.4.4 Schichtcharakterisierung

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse stellen einen Überblick über elektrische und optische Eigenschaften dar. Da sowohl die Oberflächen- als auch die Kristallitmorphologie des Schichtmaterials vergleichbar war mit der von Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  (s. Kap. 4.2.4.1, S. 149), soll an dieser Stelle nicht näher auf deren Beschreibung eingegangen werden. Unabhängig von der Temperaturbehandlung und dem In-Gehalt konnten ausnahmslos granulare Kristallite beobachtet werden. Der Mittenrauwert betrug für geringe In-Gehalte ( $< 40$  mol%) 0,6 - 1,6 nm, während dieser mit zunehmendem In-Gehalt auf bis zu 3,4 nm (80 mol% In) anstieg ( $R_t = 6,8 - 23,1$  nm).

Ging es bei der Untersuchung von Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  in erster Linie darum, Beschichtungs- und Sinterparameter in Hinsicht auf bestmögliche elektrische und optische Eigenschaften zu optimieren, liegt der Schwerpunkt der hier hergestellten Schichten auf der Ermittlung optimaler chemischer Zusammensetzung des Schichtmaterials.

##### 4.4.4.1 Elektrische Eigenschaften

Anhand der Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten mit unterschiedlichen Gehalten an In zeigte sich, dass vor allem Bereiche des In-Gehalts 0 - 4 mol% und 30 - 80 mol% nennenswerte Effekte auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten hatten.

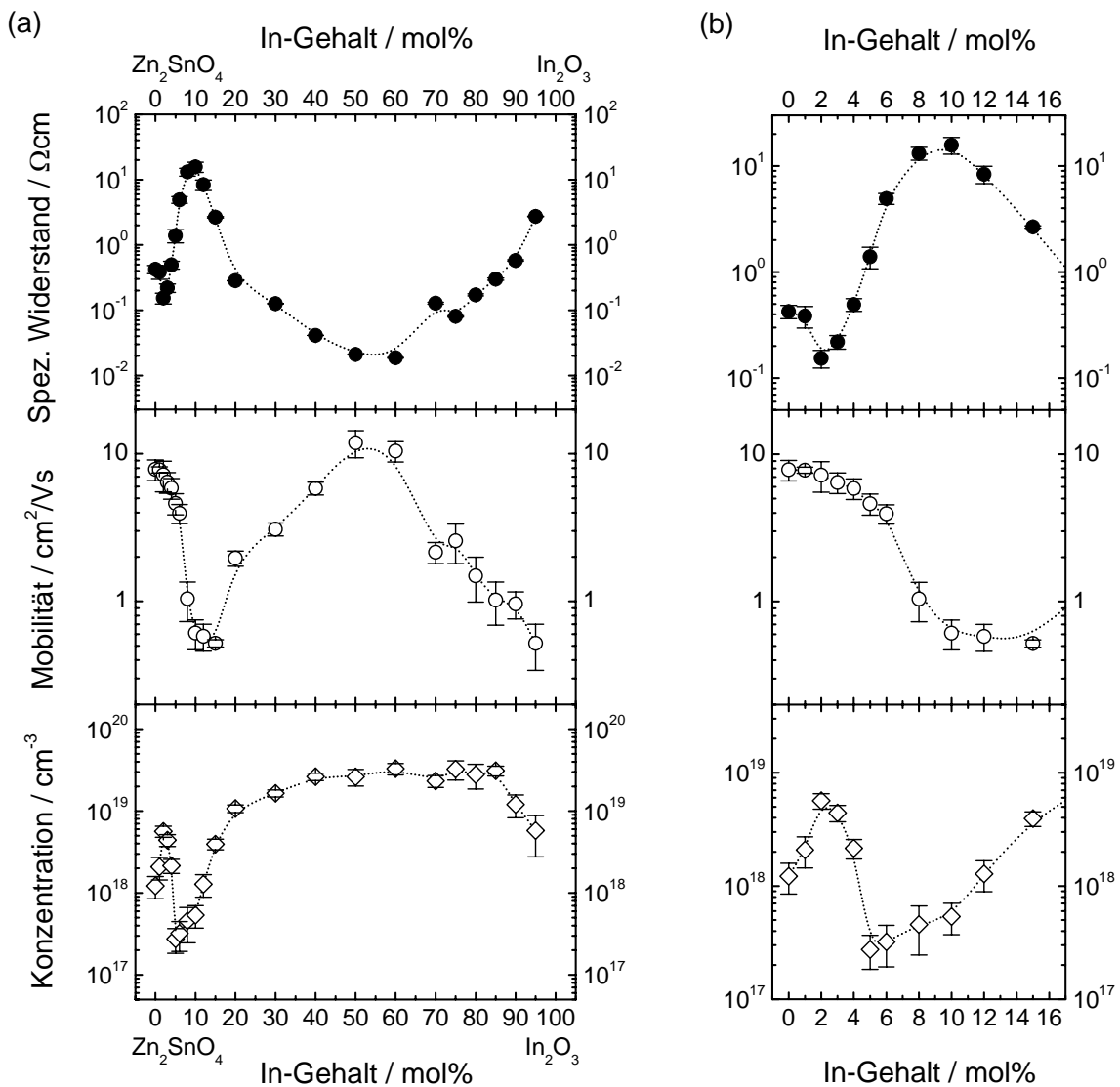


Abb. 4.97. Elektrische Eigenschaften von Schichten im System  $Zn_2SnO_4 - In_2O_3$  in Abhängigkeit des In-Gehalts der Beschichtungslösungen ((b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus (a), bezüglich der vorliegenden Phasen bei den entsprechenden In-Gehalten s. Abb. 4.91). Lösungen  $ZnCl_2 / Sn(O^iBu)_4 / InCl_3$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn, Gesamtkonzentration 0,2 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ C$ ,  $t_S = 12$  h,  $r_S = 5$  K/min). Die Schichtdicken liegen zwischen 40 und 55 nm.

Abb. 4.97 verdeutlicht dies anhand von Ergebnissen aus Van-der-Pauw / Hall-Messungen für Schichten ausgehend von reinem  $Zn_2SnO_4$  (0 mol% In) bis hin zu reinem  $In_2O_3$  (100 mol% In). Schichtzusammensetzungen, für die gemäß XRD-Untersuchungen (s. Abb. 4.90 bzw. Abb. 4.91) röntgenamorphes bzw. wenig kristallines Schichtmaterial zu beobachten ist, zeigen minimale spezifische Widerstände ( $1,8 - 2 \times 10^{-2} \Omega cm$  für 50 - 60 mol% In), was vor allem auf erhöhte Werte der

Ladungsträgermobilität zurückgeführt werden kann (s. Abb. 4.97 (a)). Die beobachtete Ladungsträgerkonzentration liegt hingegen für mittlere In-Gehalte (30 - 85 mol%) nahezu konstant bei  $2 - 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Ein zweites Minimum des spezifischen Widerstandes wird in Abb. 4.97 (b) für einen In-Gehalt von 2 mol% deutlich. Die dort erreichten  $0,15 \text{ } \Omega\text{cm}$  sind jedoch nicht auf ein Maximum der Mobilität, sondern vielmehr der Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen, was auf einen effektiven Einbau von In-Atomen in das  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Kristallgitter schließen lässt. Durch eine Optimierung der kristallografischen Morphologie des Schichtmaterials wäre hier – analog zu Schichten von ZnO:In (s. Kap. 4.3.4.2, S. 197) – mit einer drastischen Verbesserung der elektrischen Eigenschaften zu rechnen. Insgesamt bleiben jedoch alle Werte von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ :In unterhalb den für amorphes Schichtmaterial gemessenen (50 - 60 mol% In). Die Mobilität erreicht nach stetigem Rückgang mit zunehmendem In-Gehalt ein lokales Minimum von unter  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für 10 - 15 mol% In, dementsprechend hoch ist dort der spezifische Widerstand der Schichten. Hohe Widerstände für Zusammensetzungen in Richtung des reinen  $\text{In}_2\text{O}_3$  sind hauptsächlich eine Folge des drastischen Rückgangs der Mobilität der Ladungsträger, während deren Konzentration deutlich über denen reiner  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten liegt.

Abb. 4.98 zeigt den Einfluss des In-Gehalts auf die Austrittsarbeit der Schichten. Wie zu erkennen ist, zeigt der bereits in Abb. 4.97 abgebildete Verlauf der Ladungsträgerkonzentration einen der Austrittsarbeit gegenläufigen Trend, also ein bereits bei Schichten des Systems ZnO -  $\text{SnO}_2$  beobachtetes Verhalten (s. Kap. 4.2.4.2, Abb. 4.48, S. 162 und Abb. 4.49, S. 163). So zeigen röntgenamorphe Schichten mit minimalem spezifischem Widerstand und In-Gehalten von 50 - 60 mol% eine Austrittsarbeit von 4,8 eV, In-dotiertes  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (2 mol% In) weist gar einen niedrigeren Wert von 4,65 eV auf. Erwähnenswert ist an dieser Stelle eine Diskrepanz zwischen dem absoluten Wert der Ladungsträgerkonzentration und dem der Austrittsarbeit. Während Schichten mit einem In-Gehalt im Bereich zwischen 40 und 85 mol% die höchste Ladungsträgerdichte zeigen, liegt deren Austrittsarbeit im mittleren Bereich der beobachteten Werte ( $\sim 4,8 \text{ eV}$ ). Demzufolge scheint die Zusammensetzung mit zunehmendem In-Gehalt stärkeren Einfluss auf die Oberflächencharakteristik (Austrittsarbeit) der Schichten zu haben als die elektrische Struktur des Schichtmaterials.

Wie in Abb. 4.99 anhand von Van-der-Pauw / Hall-Messungen an  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten in Abhängigkeit des Sb-Gehalts zu sehen ist, zeigt sich auch hier ein lokales Minimum im spezifischen Widerstand für einen geringen Sb-Gehalt (4 mol%), wobei dieser Wert mit  $0,59 \text{ } \Omega\text{cm}$  jedoch den des undotierten  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ( $0,42 \text{ } \Omega\text{cm}$ ) übersteigt. Für Sb-Gehalte oberhalb von 12 mol% sinkt die Mobilität derart ab, dass der spezifische Widerstand außerhalb des Messbereichs der Van-der-Pauw-Messanordnung liegt ( $> 25 \text{ } \Omega\text{cm}$ ), um ab 50 mol% wiederum in den messbaren Bereich anzusteigen. Die Ladungsträgerkonzentration zeigt über den gesamten Bereich nur unwesentliche Schwankungen, ein lokales Maximum liegt hier bei  $2,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für einen Sb-Gehalt von 4 mol%.

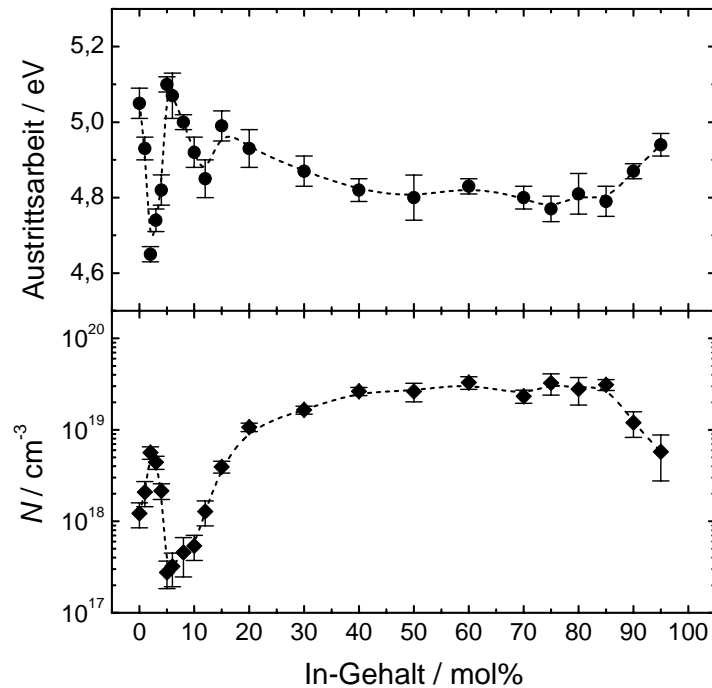


Abb. 4.98. Abhängigkeit der Austrittsarbeit von Schichten im System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 - \text{In}_2\text{O}_3$  vom In-Gehalt der Schichten (Austrittsarbeit gemittelt über eine Fläche von  $17,6 \times 17,6 \text{ mm}^2$ ). Zusätzlich ist die bereits in Abb. 4.97 gezeigte Ladungsträgerkonzentration zum Vergleich angegeben. Herstellungsparameter der Schichten s. dort.

Ähnlich dem System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 - \text{In}_2\text{O}_3$  scheint auch hier der Einbau eines Fremdatoms in die Kristallstruktur des  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  in einer Menge, die vom idealen Dotiergrad abweicht, zu einer drastischen Verschlechterung des Ladungsträgertransports zu führen. Dies manifestiert sich in den Schwankungen der Ladungsträgermobilität. Eingebaute Dotandatome stellen je nach Substitutionsplatz mehr oder weniger stark ausgeprägte ionisierte Störstellen dar, welche als Haftstellen für Ladungsträger fungieren können und deren ungehinderten Transport innerhalb des Materials stören (s. Kap. 2.1.1.3, S. 13). Darüber hinaus wurde bereits anhand von XRD-Untersuchungen (s. Abb. 4.92, S. 215 und Abb. 4.93, S. 216) beobachtet, dass zum einen die Kristallitgröße der  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Phase mit zunehmendem Sb-Gehalt rapide abnimmt und zum anderen ab 30 mol% Sb bereits Reflexe von  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  zu registrieren sind. Diese Phase zeigt bei maximaler Kristallitgröße (70 - 80 mol% Sb) ein Minimum im spezifischen Widerstand und ein Maximum der Ladungsträgermobilität, wobei jedoch beide Werte mit  $1,93 \text{ } \Omega\text{cm}$  bzw.  $3,63 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  oberhalb bzw. unterhalb denen von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten angesiedelt sind. Transparente Leitfähigkeit im Falle von  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  konnte bereits theoretisch begründet werden [286]. In den hier beobachteten Schichten wäre es denkbar, dass überschüssiges Sn im Falle der Belegung eines Sb-Platzes im  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ -Gitter als Elektronenakzeptor fungiert und somit zum einen eine verstärkte Streuung der Ladungsträger verursacht und zum anderen die Ladungsträgerkonzentration absenkt.

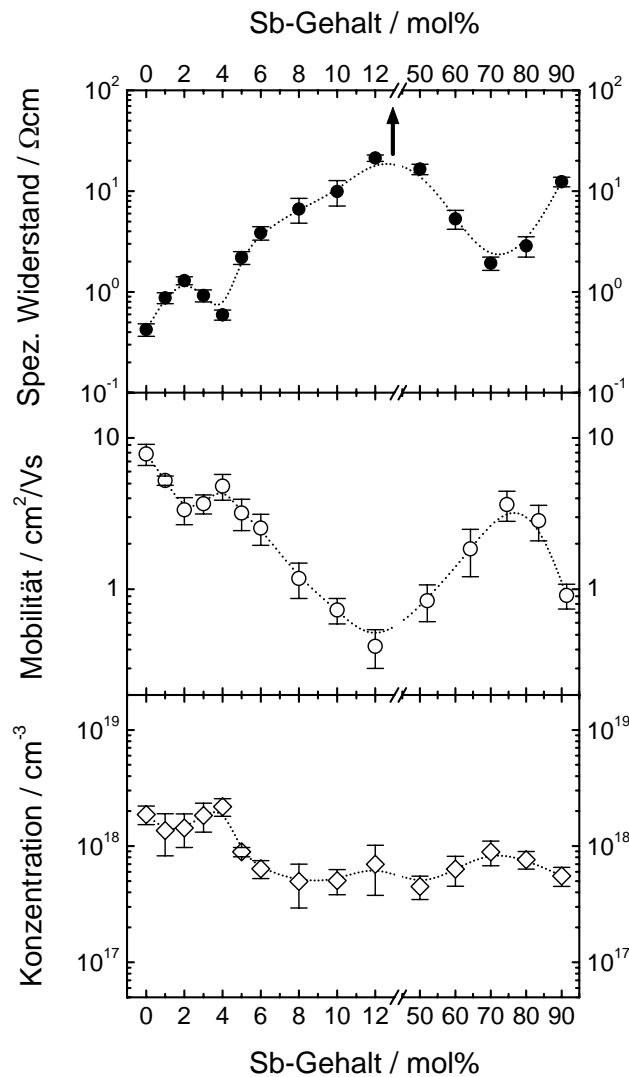


Abb. 4.99. Einfluss des Sb-Gehalts auf die elektrischen Eigenschaften von Schichten im System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  -  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Für Sb-Gehalte > 12 mol% lag der spez. Widerstand des Schichtmaterials außerhalb des Messbereichs (s. Pfeil in oberer Auftragung). Lösungen  $\text{ZnCl}_2$  /  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  /  $\text{SbCl}_5$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn, Gesamtkonzentration 0,2 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12$  h,  $r_S = 5$  K/min). Die Schichtdicken liegen zwischen 43 und 47 nm.

Dotierversuche mit alternativen Elementen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) zeigten eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften dergestalt, dass Schichten bereits bei einem Dotand-Gehalt von 2 mol% unmessbar hohe Widerstände aufwiesen. Neben  $\text{In}^{3+}$  führte unter den untersuchten Elementen alleine eine  $\text{Sb}^{5+}$ -Dotierung zu einer nennenswerten Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften.



#### 4.4.4.2 Optische Charakteristik

Anhand von Transmissionsmessungen (s. Abb. 4.100) konnte einerseits die hohe optische Qualität der Schichten bestätigt werden, andererseits wiesen die Schichten jedoch aufgrund geringer Ladungsträgerkonzentrationen von maximal  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bis in den nahen IR-Bereich (2500 nm) eine Transparenz von über 80% auf.

Der Einfluss des In-Gehalts des Schichtmaterials macht sich im Wesentlichen in einer Verschiebung der Bandkante bemerkbar, daneben war auch eine Zunahme der Transmission mit zunehmendem In-Gehalt zu beobachten. Die Abnahme der optischen Bandlücke mit zunehmendem In-Gehalt ist eine Folge der unterschiedlichen Bandlücken beider Randverbindungen, zusätzlich sind die Auswirkungen des *Burstein-Moss* Effekts zu berücksichtigen. Während  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  laut Literatur eine Bandlücke von 3,9 eV aufweist (beobachtet in Kap. 4.2.4.3, S. 163: 4,11 eV), beträgt jene von  $\text{In}_2\text{O}_3$  3,75 eV. Typische Trübungswerte betragen 0,15%, höhere In-Gehalte führten zu einer leichten Erhöhung bis zu 0,4%.

Schichten des Systems  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 - \text{Sb}_2\text{O}_5$  zeigten ein den hier gezeigten Schichten analoges optisches Verhalten, typische Transmissionswerte lagen im Bereich von 80 - 85%, die Trübungen betragen für Sb-Gehalte  $< 20 \text{ mol}\%$  weniger als 0,2%, Schichten mit höheren Sb-Gehalten zeigten Trübungen bis maximal 0,6%.

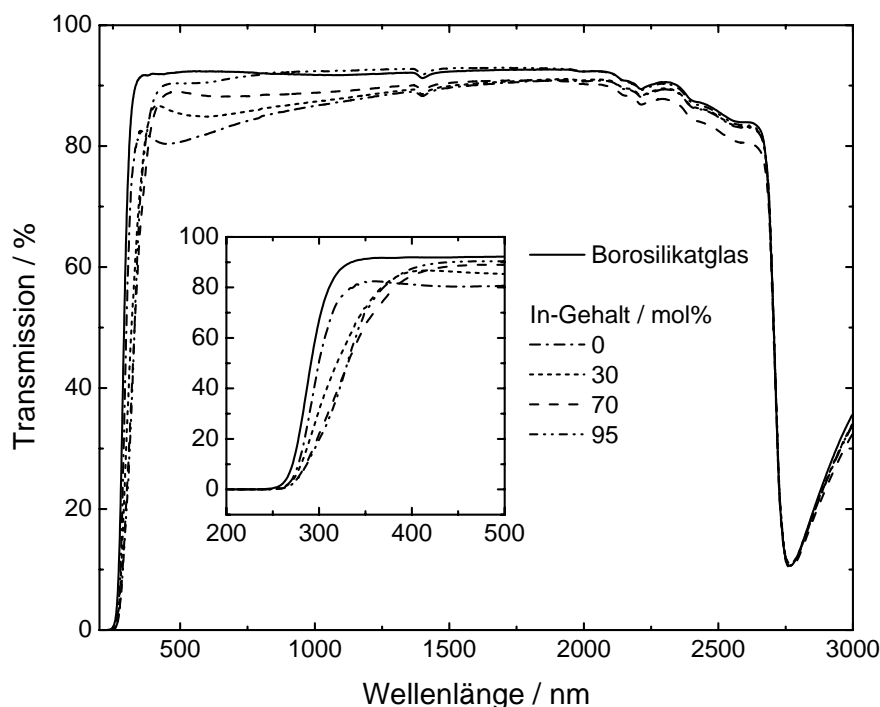


Abb. 4.100. Transmissionsspektren von Schichten im System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 - \text{In}_2\text{O}_3$  auf Borosilikatglas in Abhängigkeit des In-Gehalts der Lösungen. Lösungen  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4 / \text{InCl}_3$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol% bezogen auf Zn und Sn, Gesamtkonzentration 0,2 mol/l. Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 12 \text{ h}$ ,  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ). Die Schichtdicken liegen zwischen 40 und 55 nm.

#### 4.4.5 Zusammenfassung

Ausgehend von Untersuchungen bezüglich Schichten des Systems ZnO - SnO<sub>2</sub> wurden für die hier eingesetzten Beschichtungslösungen vergleichbare Zusammensetzungen gewählt. Neben den Zn- und Sn-Precursoren ZnCl<sub>2</sub> und Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> kamen InCl<sub>3</sub> bzw. SbCl<sub>5</sub> als In- bzw. Sb-Quelle zum Einsatz. Auf den Zusatz von Lösungsadditiven wurde wegen hoher optischer Qualität (Trübungen 0,15 bis 0,4%) und niedrigen Mittenrautiefen (je nach In- bzw. Sb-Gehalt 0,6 bis 3,4 nm) der aus additivfreien Lösungen hergestellten Schichten verzichtet.

Anhand von ICP- und EDX-Messungen wurde eine Übereinstimmung der Metallgehalte von Lösungen und Schichten innerhalb der Messfehler beider Methoden festgestellt. Die bereits mehrfach untersuchte Temperaturstabilität zeigte auch hier einen Zn-Verlust von ca. 10% nach einer Temperaturbehandlung bei 1000°C. Während Lösungen mit einem In-Gehalt von 50 mol% analog zu In-freien Lösungen einen graduellen Anstieg der Viskosität mit zunehmender Lagerzeit und die Schichtdicke gehärteter Schichten ein Verhalten nach *Meyerhofer* zeigten, ist die kinematische Viskosität von Lösungen mit hohem In-Gehalt ( $\geq 90$  mol%) und die Schichtdicke der aufgetragenen Schichten unabhängig vom Alter der Lösungen. Grundsätzlich wurde mit steigendem In-Gehalt ein Anstieg der Viskosität und Schichtdicke beobachtet, was auf eine veränderte Rheologie der Beschichtungslösung zurückgeführt werden konnte.

Die Kristallisation von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> wird sowohl vom In-Gehalt als auch von der Sintertemperatur beeinflusst, wobei ein zunehmender In-Gehalt eine drastische Abnahme der Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Kristallitgröße zur Folge hat. Für eine Sintertemperatur von 600°C (12 h) konnte Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> bis zu einem In-Gehalt von einschließlich 5 mol% beobachtet werden, 10 bis 40 mol% In führten zu röntgenamorphem Schichtmaterial. Kristallines In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lag schließlich ab 50 mol% In vor. Durch Erhöhung der Sintertemperatur auf 900°C erweitert sich der Existenzbereich kristallinen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> auf bis zu 20 mol% In, wobei für 15 und 20 mol% kristallines In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koexistiert.

Im System Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> - Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde im gesamten Zusammensetzungsbereich kein kristallines Sb-Oxid beobachtet, für Sb-Gehalte von 30 bis 95 mol% kam es zu einer Bildung von ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> mit einem Maximum der Kristallitgröße für 80 mol% Sb bzw. einem Maximum des Volumenanteils für 50 bis 60 mol% Sb. Der Existenzbereich von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> bei 900°C erstreckte sich lediglich bis 15 mol% Sb, wobei jedoch durch Röntgenbeugung keine Zweitphase detektiert wurde. Ein mit steigendem Dotandgehalt (In und Sb) gehemmtes Kristallwachstum und eine verminderte Kristallwachstumsrate hat ein zu höheren Temperaturen verschobenes Einsetzen der Kristallisation von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> zur Folge.

Van-der-Pauw-Messungen ergaben einen minimalen spezifischen Widerstand für amorphes Schichtmaterial (In-Gehalt 50 - 60 mol%) von  $2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , was hauptsächlich auf eine hohe Mobilität (ca.  $12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) bei nahezu konstanter Ladungsträgerkonzentration von  $2 - 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zurückzuführen war. Ein zweites Minimum im spezifischen Widerstand ( $0,15 \Omega\text{cm}$ ) ergab sich für In-dotiertes Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> mit einem In-Gehalt von 2 mol%. Für diesen Gehalt findet ein effektiver Einbau von In statt, welcher sich durch ein Maximum der Ladungsträgerkonzentration von  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  mit einer Mobilität von lediglich  $7,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bemerkbar macht. Tendenziell zeigten alle Schichten eine Abnahme der Austrittsarbeit mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration. Mit steigendem In-Gehalt sind absolute Änderungen jedoch nur bei Proben ähnlicher Zusammensetzung vergleichbar, d. h. die

chemische Zusammensetzung spielt für große Unterschiede des In-Gehalts zweier Proben eine größere Rolle als die Unterschiede in ihrer elektrischen Struktur.

Im System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  -  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  lagen alle gemessenen Widerstände wegen geringerer Mobilität über denen reiner  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten ( $0,42 \Omega\text{cm}$ ). Ein erstes Minimum ergab sich für 4 mol% Sb ( $0,59 \Omega\text{cm}$ ), während steigende Sb-Gehalte zwischen 12 und 50 mol% Schichten mit unmessbar hohen Widerständen lieferten. Die Ladungsträgerkonzentration der übrigen Schichten war weitgehend unabhängig vom Sb-Gehalt und lag bei ca.  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Ein zweites Minimum des spezifischen Widerstands ( $1,9 \Omega\text{cm}$ ) wurde bei der maximalen Kristallitgröße von  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  (70 mol% Sb) festgestellt. Dotierungen von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  mit anderen Elementen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$ ) hatten ausnahmslos negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Schichten.

Als Ergebnis optischer Messungen von Schichten im System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  -  $\text{In}_2\text{O}_3$  bzw. - $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ergab sich eine Transmission unabhängig von der Zusammensetzung von 80 bis 90% und eine mit zunehmendem In-Gehalt abnehmende Bandlücke.

## 4.5 Schichten sonstiger Materialien

### 4.5.1 Schichten im System ZnO - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Im binären System ZnO - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existiert laut Literatur lediglich die Spinellverbindung ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als ternäre Phase [676]. Neben dem Einsatz als Bestandteil von Gas-Sensoren zur Detektion von Kohlenwasserstoffen in Gasgemischen [677] kommt das Material vor allem als blauer Leuchtstoff, z. B. in Feld-Emissions und Elektrolumineszenzdisplays, zur Anwendung [678]. Vorteilhaft ist dabei die Möglichkeit, die Emissionscharakteristik durch Dotierung mit geeigneten Fremdionen (z. B. Mn<sup>2+</sup> [679], Cd<sup>2+</sup> [688], Sn<sup>4+</sup> [680]) in Richtung des grünen Wellenlängenbereichs zu verschieben, wohingegen eine Behandlung in reduzierender Atmosphäre aufgrund der Bildung von Sauerstofffehlstellen in den Ga-O Oktaedern eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen zur Folge hat [681].

Einige Veröffentlichungen beschreiben schließlich die Verwendung von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als transparentes leitfähiges Oxid, dessen große Bandlücke von ca. 5 eV die Transparenz dünner Schichten bis weit in den UV-Bereich gewährleistet [278]. Im Widerspruch dazu deuten hingegen andere Arbeiten darauf hin, dass die Leitfähigkeit im System ZnO - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lediglich für geringe Ga-Gehalte, also für Ga-dotiertes ZnO gegeben ist, höhere Ga-Gehalte das Material zunehmend zum Isolator werden lassen. Dies konnte sowohl an dünnen Schichten (PECVD [682]), als auch an Pulverproben bei der Untersuchung des Systems Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SnO<sub>2</sub> - ZnO [283] festgestellt werden.

Analog zu den Ausführungen vorangehender Kapitel soll auch hier zunächst auf die Zusammensetzung der Beschichtungslösungen eingegangen werden, um anschließend Ergebnisse der strukturellen, elektrischen und optischen Untersuchungen der Schichten zu präsentieren.

#### 4.5.1.1 Precursorwahl

Als Zn-Precursoren kamen die bereits in den Kap. 4.2.1 (S. 110) und 4.3.1 (S. 170) erwähnten Verbindungen zum Einsatz, unter den getesteten Ga-Precursoren erwies sich GaCl<sub>3</sub> sowohl bezüglich der Benetzungseigenschaften der resultierenden Lösungen (d. h. der optischen Qualität der hergestellten Schichten) als auch der Langzeitstabilität der Lösungen als geeignet.

Demzufolge wurden alle im Folgenden charakterisierten Schichten aus ethanolischen Lösungen von ZnCl<sub>2</sub> und GaCl<sub>3</sub> hergestellt, wobei die optische Erscheinung der Schichten (Trübung) durch den Einsatz von Lösungsadditiven verbessert werden konnte. Da die beobachteten optischen Fehler von Schichten additivfreier Lösungen auf Benetzungsprobleme der Lösungen auf dem Glassubstrat zurückzuführen waren, beschränkte sich die Untersuchung der Additive auf physikalische (hochsiedende) Additive. Untersucht wurden unter anderem Diethylenglykol, Butylacetat und 2-Methoxyethanol, wobei mittels des letztgenannten die niedrigsten Trübungs- (0,07%) und Rauigkeitswerte (R<sub>a</sub> = 0,9 nm) erzielt

werden konnten. Die Gesamtmetallkonzentration der Lösungen wurde bei 0,4 mol/l konstant gehalten, der Additivgehalt wurde auf 5 Vol% bezogen auf das Gesamtvolumen der Lösung eingestellt, die resultierende Schichtdicke betrug je nach Zn-Gehalt der Lösung 60 bis 80 nm.

#### 4.5.1.2 Beobachtete Phasen

Wie bereits eingangs erwähnt, konnte in den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten lediglich  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  als ternäre Phase beobachtet werden. Wie in Abb. 4.101 anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen zu sehen ist, liegt  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , abhängig von der Zusammensetzung, über einen weiten Bereich von Zn-Gehalten vor, wobei die finale Sintertemperatur neben dem Existenzbereich dieser Phase auch die maximal erreichbare Kristallitgröße und den Kristallisationsgrad von Fremdphasen ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) beeinflusst.

So können bereits ab einem Zn-Gehalt von 10 mol% Reflexe von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  in Röntgenbeugungsdiagrammen der Schichten beobachtet werden, und mit steigendem Zn-Gehalt ist eine Intensitätszunahme der Reflexe dieser Phase zu verzeichnen. Für eine Sintertemperatur von  $600^\circ\text{C}$  (2 h) sind für Zn-Gehalte von 10 bis 40 mol% lediglich Reflexe von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  zu sehen, ab 50 mol% ist eine einsetzende Kristallisation von  $\text{ZnO}$  beobachtbar, welches ab 80 mol% den kristallinen Hauptanteil des Schichtmaterials darstellt. Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf  $800^\circ\text{C}$  (4 h) bewirkt eine Transformation des vormals amorphen  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Überschusses für Zn-Gehalte von 10 und 20 mol% in kristallines Schichtmaterial, Zn-Gehalte über 50 mol% führen zu einer teilweisen Reaktion des Schicht- mit dem Substratmaterial (Kieselglas) unter Bildung von  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Reflexe von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  sind bei dieser Temperatur im Bereich von 10 bis 80 mol% zu beobachten, der Bereich der Phasenreinheit liegt jedoch nur zwischen 30 und 40 mol% Zn.

Eine Untersuchung der Röntgenbeugungsspektren in Hinsicht auf die bei den entsprechenden Zn-Gehalten vorliegenden mittleren Kristallitgrößen zeigt unabhängig von der Sintertemperatur ein Maximum der  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Kristallitgröße im Bereich von 40 bis 60 mol% Zn (s. Abb. 4.102). EDX-Untersuchungen an dickeren 4-fach Schichten (Schichtdicke 260 nm) bestätigten eine Übereinstimmung der Metallgehalte der Beschichtungslösungen (ermittelt durch ICP-OES) mit denen der Schichten.

Der beobachtete enge Existenzbereich von phasenreinem  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  lässt auf eine geringe Löslichkeit sowohl von  $\text{ZnO}$  als auch von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  schließen. Lediglich anhand von XRD-Untersuchungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass selbst bei einer Sintertemperatur von  $800^\circ\text{C}$  für von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  abweichende Stöchiometrien noch amorphe bzw. wenig kristalline Anteile abweichender Zusammensetzung im Schichtmaterial vorhanden sind, die sich zwischen den Kristalliten anordnen und so einerseits das Kristallwachstum, andererseits physikalische Eigenschaften beeinflussen. Ein Zn-Überschuss scheint beispielsweise als Sinterhilfe für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  zu fungieren und das Kristallwachstum zu fördern.

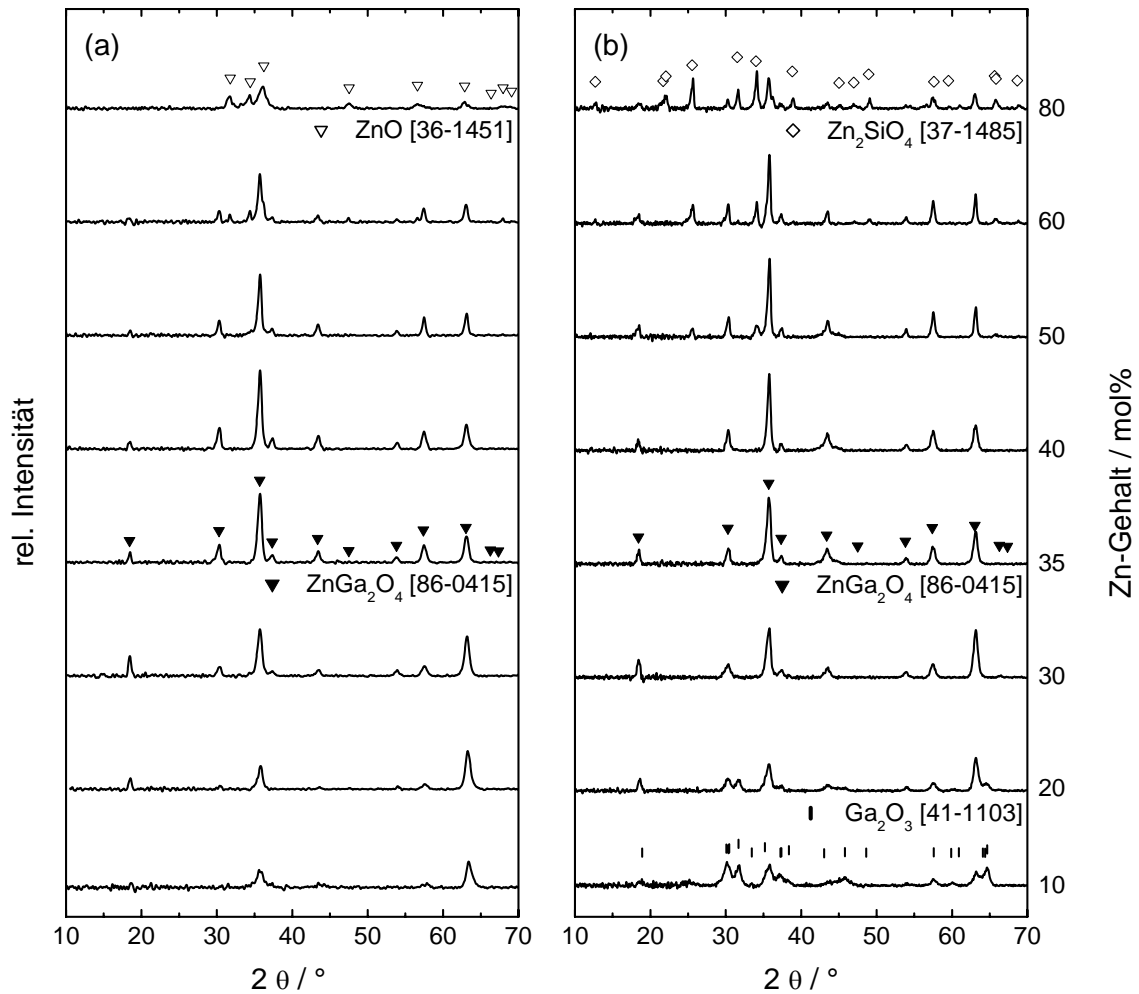


Abb. 4.101. XRD-Spektren von Schichten im System ZnO - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Beschichtungslösungen (mit Untergrundkorrektur). Beschichtungslösung 0,4 mol/l ZnCl<sub>2</sub> / GaCl<sub>3</sub> in EtOH (5 Vol% 2-ME), Rotationsbeschichtung auf (a) Borosilikatglas, Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 2$  h,  $r_S = 2$  K/min), (b) Kieselglas, Temperaturprogramm D ( $T_T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_T = 12$  h,  $T_S = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 4$  h,  $r_S = r_T = 2$  K/min).

Die geringe Löslichkeit von ZnO und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist aus der Literatur hinreichend bekannt [683]. Anhand von Festkörperreaktionen bei 1200°C konnte nur eine sehr geringe Löslichkeit von ZnO und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> beobachtet werden, da bereits eine Abweichung von 10 mol% von der idealen Stöchiometrie zu einer Ausscheidung der binären Oxide führt [684]. Dies steht in Einklang mit den hier gemachten Beobachtungen. Theoretischen Untersuchungen zufolge sollte sich aus thermodynamischer Sicht eine geringfügig höhere Löslichkeit von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zu ZnO ergeben [685].

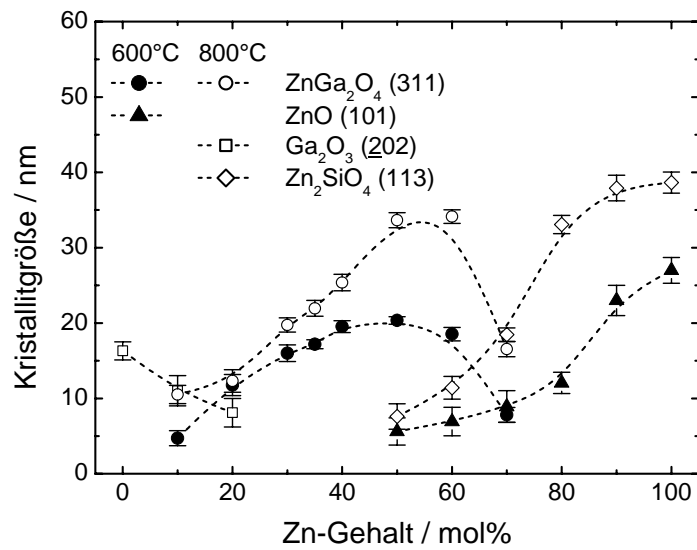


Abb. 4.102. Analyse der XRD-Messungen aus Abb. 4.101 nach Scherrer (Herstellungsparameter der Schichten s. dort).

#### 4.5.1.3 Kristallisation

Untersuchungen des Kristallwachstums in Abhängigkeit von der Temperatur zeigten, dass für Temperaturen  $\leq 450^\circ\text{C}$  auch nach langen Sinterzeiten keine Entstehung von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  beobachtet werden kann. Bei  $500^\circ\text{C}$  kommt es zu einer vorzeitigen Kristallisation von  $\text{ZnO}$ , wobei das ab 3 h vorliegende Phasengemisch von  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  auch nach langem Sintern ( $\sim 7$  d) bei hohen Temperaturen ( $800^\circ\text{C}$ ) nicht in phasenreines  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  überführt werden kann. Erst eine Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  führt ab einer Sinterzeit von 1 h zu deutlichen Reflexen von phasenreinem  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (s. Abb. 4.103).

Die Auftragung der Kristallitgröße gegen die Sinterzeit in Abb. 4.104 verdeutlicht, dass die maximal erreichbare Kristallitgröße von ca. 17 nm nach 2 h erreicht ist. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur führt praktisch direkt zu einem Eintreten der Kristallisation, die Zeit bis zur maximalen Kristallitgröße sinkt bei  $800^\circ\text{C}$  ( $\sim 18$  nm) auf unter 15 min.

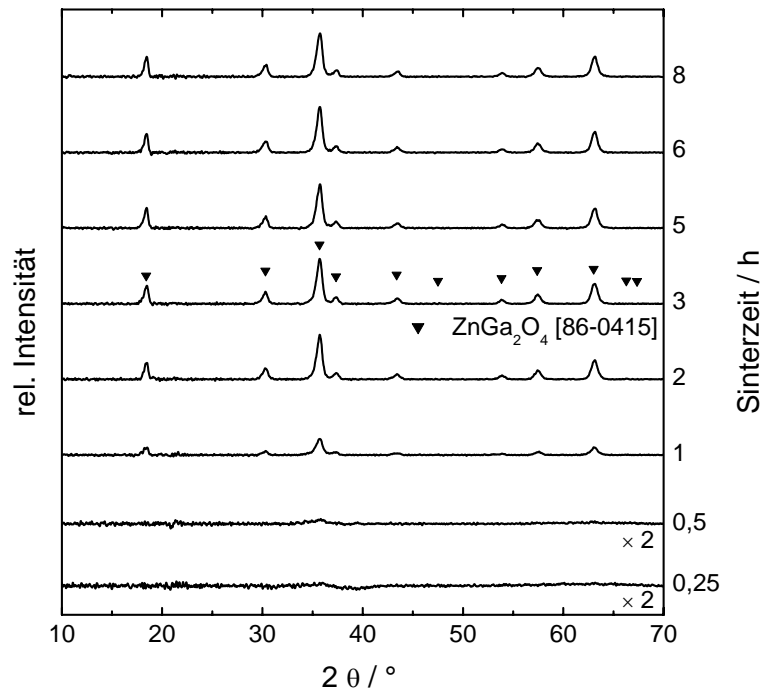


Abb. 4.103. XRD-Spektren von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Schichten in Abhängigkeit der Sinterzeit (mit Untergrundkorrektur). Beschichtungslösung 0,4 mol/l  $\text{ZnCl}_2 / \text{GaCl}_3$  in EtOH (5 Vol% 2-ME), Zn-Gehalt 33 mol%, Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Temperaturprogramm B ( $T_S = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_S$  wie angegeben,  $r_S = 5 \text{ K/min}$ ).

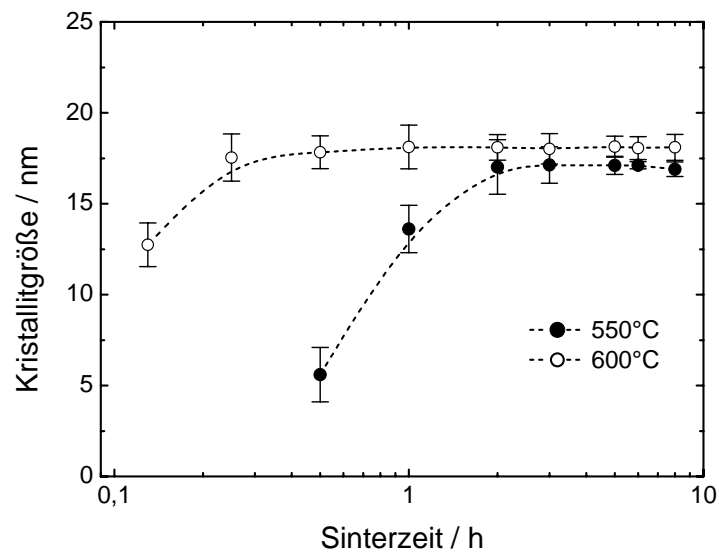


Abb. 4.104. Einfluss der Sinterzeit auf die mittlere (311) Kristallitgröße von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nach Scherrer (Herstellungsparemeter s. Abb. 4.103).



#### 4.5.1.4 Elektrische und optische Eigenschaften

Trotz einer Nachbehandlung gehärteter Schichten unter Formiergas (80% N<sub>2</sub> / 20% H<sub>2</sub>) mit Temperaturen bis zu 600°C und einer Dauer von bis zu 4 h konnte keine messbare Leitfähigkeit für ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schichten erzielt werden ( $\rho > 25 \Omega\text{cm}$ ). Anhand von XPS- und REM / EDX-Messungen wurde nach einer solchen Nachbehandlung keine Veränderung des Schichtmaterials festgestellt.

Auch andere Arbeiten zeigten, dass beispielsweise Pulver, welches durch Festkörperreaktionen erhalten wurde, in Formiergas der Zusammensetzung N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:1 bei 900°C noch stabil ist und keine Zersetzung zu den Elementen beobachtet werden kann [681]. Eine Reduktion von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Sol-Gel Schichten auf Kieselglas zeigten hingegen ab einer Behandlungstemperatur von 625°C eine Sublimation von Zn und die Ausscheidung von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf den Oberflächen der ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Kristallite, eine Erhöhung der Temperatur auf 650°C führte gar zu einer teilweisen Ablösung der Schicht, während der spez. Widerstand bei dieser Behandlungstemperatur ein Minimum von  $2,6 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$  erreichte [686]. An Einkristallen wurde des weiteren beobachtet, dass eine Behandlung in H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 600 - 800°C während bis zu 100 h die Ausbildung einer maximal 50  $\mu\text{m}$  dicken, elektrisch leitfähigen Randschicht zur Folge hat, welche einen leichten Zn-Unterschuss aufweist. Die Leitfähigkeit wird hier auf das Vorliegen von Sauerstofffehlstellen zurückgeführt [687].

Neben der Behandlung von Schichten in Formiergasatmosphäre erfolgten auch Dotierversuche mit In<sup>3+</sup> und Sn<sup>4+</sup>, welche ebenfalls keine messbaren Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften hatten, sondern lediglich die Kristallinität von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> negativ beeinflussten.

In der Literatur wird hingegen von einer Erhöhung der Leitfähigkeit von Pulverproben um den Faktor 30 mit einem Maximum bei der Löslichkeitsgrenze des Dotanden berichtet, wobei die Löslichkeit von In<sup>3+</sup> in ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Pulver) bei 1200°C lediglich 0,06 mol% [359], die von Sn<sup>4+</sup> (1200°C) lediglich 0,04 mol% beträgt [680].

Die im Rahmen der Arbeit beobachtete Löslichkeit von 3 mol% (In<sup>3+</sup>) bzw. 2 mol% (Sn<sup>4+</sup>) lässt im Vergleich mit Literaturangaben darauf schließen, dass ein nicht unerheblicher Anteil der Dotandatome als amorphe Phase an Korngrenzen segregiert ist, aufgrund der intrinsischen Leitfähigkeit der segregierten Fremdphasen (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>) jedoch keine negative Beeinflussung eines Ladungsträgertransports über die Korngrenzen zu erwarten ist. Weitere Untersuchungen erfolgten an dieser Stelle nicht.

Anhand optischer Charakterisierungen konnte einerseits eine hohe optische Transparenz im Sichtbaren unabhängig von der Zusammensetzung von ca. 80 - 85%, andererseits eine optische Bandlücke von 5,4 eV für ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schichten festgestellt werden.

#### 4.5.1.5 Zusammenfassung

Die Herstellung von Schichten hoher optischer Qualität im System ZnO - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erforderte bei der Verwendung von Zn- und Ga-Chlorid in Ethanol den Einsatz von Lösungsadditiven zur Verbesserung von Benetzungs- und Trocknungseigenschaften der Beschichtungslösungen und damit der Homogenität der Schichten. Eine geringe Trübung der gehärteten Schichten

von 0,07% war dabei im Wesentlichen auf geringe Mittenrauwerte ( $R_a = 0,9$  nm,  $R_t = 8,1$  nm) zurückzuführen.

Die Kristallisation von XRD-phasenreinem  $ZnGa_2O_4$  konnte in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Schichtmaterials für Zn-Gehalte von 10 bis 40 mol% ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ) bzw. 30 bis 40 mol% ( $T_S = 800^\circ\text{C}$ ) erzielt werden, wobei eine Erhöhung der Temperatur die Kristallisation von zuvor röntgenamorphen Schichtanteilen herbeiführte. Zeitabhängige isothermische Sinterversuche zeigten bereits für eine Sintertemperatur von  $550^\circ\text{C}$  ab einer Sinterzeit von 1 h erste Anzeichen kristallinen  $ZnGa_2O_4$ , eine Erhöhung der Temperatur hatte eine beschleunigte Kristallisation zur Folge.

Bezüglich elektrischer Eigenschaften der Schichten zeigte sich, dass weder eine Formiergasbehandlung noch Doterversuche mit  $\text{In}^{3+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  die Erzielung einer messbaren Leitfähigkeit der Schichten zur Folge hatten, sondern eine Zugabe von Fremdionen lediglich die Kristallitgröße von  $ZnGa_2O_4$  negativ beeinflussten. Die aus optischen Messungen ermittelte optische Bandlücke von  $ZnGa_2O_4$  von 5,4 eV kann die Hauptursache für die beobachtete isolierende Natur der hergestellten Schichten darstellen, bei Raumtemperatur stünden nach dem Bändermodell keine Ladungsträger im Leitungsband für den Ladungstransport zur Verfügung.

## 4.5.2 Schichten im System $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$

Bei den bisher behandelten ternären Systemen handelte es sich, im Gegensatz zu dem folgenden, zumindest bei einer Komponente ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) um ein ‚herkömmliches‘ transparentes leitfähiges Oxid.

Neben den binären Randverbindungen ist  $\text{GaSbO}_4$  (ICDD PDF-Karte 48-0386) die einzige im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$  existierende thermodynamisch stabile Phase. Die Verbindung weist eine Rutil-artige Struktur auf [688] und ist bis  $1100^\circ\text{C}$  stabil. Literatur über dünne Schichten dieser Verbindung konnte nicht ausfindig gemacht werden, potentielle Anwendungsgebiete sind daher unbekannt.

### 4.5.2.1 Precursorwahl

Auch in diesem System war es durch die Wahl geeigneter Precursoren möglich, auf den Einsatz von Lösungsadditiven zu verzichten. Die Verwendung von  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  in EtOH führte zu Schichten hoher optischer Qualität geringer Mittenrauwerte (1 - 1,5 nm,  $R_t = 10,3 - 14,8$  nm) und Trübungen unter 0,3%. Anhand von XPS-Messungen konnte in Schichten nach einer Sintertemperatur von  $550^\circ\text{C}$  kein Chlor nachgewiesen werden, TG-DTA-MS Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass das Freisetzen von chlorhaltigen Verbindungen ( $m/z = 35$ ) bereits bei ca.  $500^\circ\text{C}$  abgeschlossen ist. Die Zersetzungstemperatur der Beschichtungslösung betrug  $548^\circ\text{C}$ .

### 4.5.2.2 Beobachtete Phasen

Abb. 4.105 zeigt Röntgendiffraktogramme von Schichten, die bei 600°C während 2 h ausgeheizt wurden. Untersuchungen an Schichten in Abhängigkeit der Sintertemperatur zeigten, dass bis 700°C lediglich GaSbO<sub>4</sub> als kristalline Schichtkomponente vorzufinden war und die Kristallisation von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erst ab ca. 750°C eintrat. Geringe Ga-Gehalte unter 20 mol% lieferten bis 800°C stets amorphe Schichten, die in der Röntgenbeugung keinerlei Anzeichen kristalliner Sb-Oxide aufwiesen.

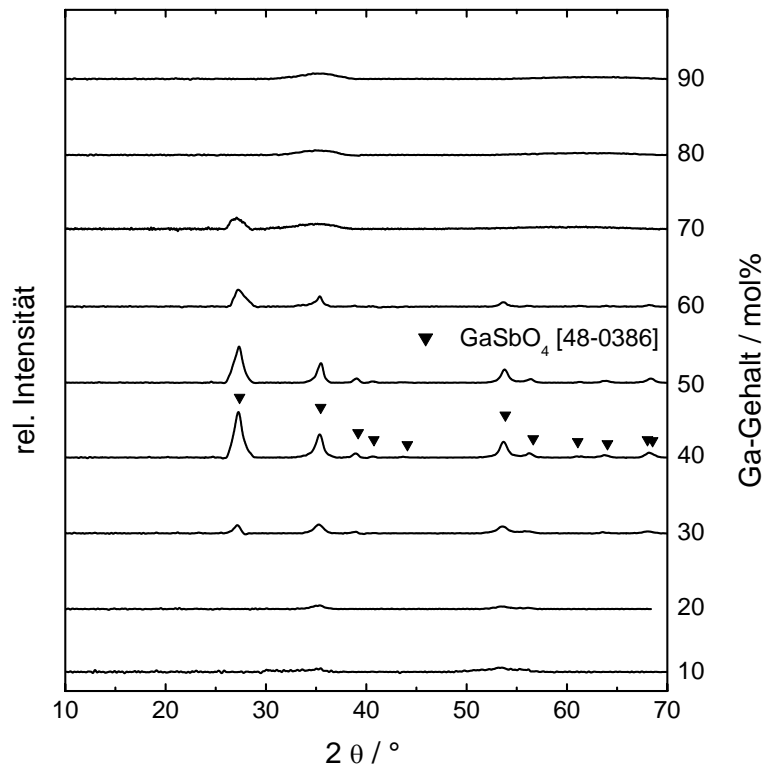


Abb. 4.105. Röntgendiffraktogramme von Schichtmaterial (mit Untergrundkorrektur) in Abhängigkeit des Ga-Gehalts der Beschichtungslösungen. Lösungen 0,2 mol/l GaCl<sub>3</sub> / SbCl<sub>5</sub> in EtOH, Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, jeweils 1 Schicht nach Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_S = 2$  h,  $r_S = 2$  K/min). Die Schichtdicken betragen zwischen 50 und 58 nm.

Die aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen gewonnenen Daten bezüglich der Kristallitgrößen kristalliner Schichtanteile sind in Abb. 4.106 gegen den Ga-Gehalt der Schichten aufgetragen. Kristallite von GaSbO<sub>4</sub> zeigen unabhängig von der Sintertemperatur für einen Ga-Gehalt von 50 mol% maximales Kristallitwachstum bis zu 19,4 nm, der Existenzbereich der Verbindung erstreckt sich von 30 bis 60 ( $\leq 650^\circ\text{C}$ ) bzw. 30 bis 70 mol% Ga ( $\geq 700^\circ\text{C}$ ).

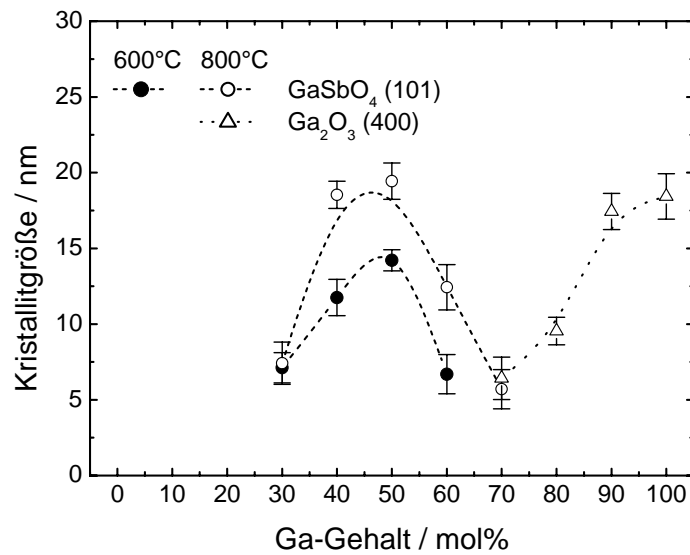


Abb. 4.106. Die aus Röntgendiffraktogrammen ermittelte Kristallitgröße kristalliner Schichtanteile nach Scherrer in Abhängigkeit des Ga-Gehalts (Parameter der Schichtherstellung s. Abb. 4.105). Schichtdicken je nach Zusammensetzung 50 bis 58 nm.

#### 4.5.2.3 Elektrische und optische Eigenschaften

Analog zu  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  hatte eine Formiergasbehandlung unter drastischen Bedingungen (80%  $\text{N}_2$  / 20%  $\text{H}_2$ , bis 500°C, 4 h) auch im Falle von  $\text{GaSbO}_4$ -Schichten keinen messbaren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der Schichten ( $\rho > 25 \Omega\text{cm}$ ), wobei auch hier eine für  $\text{GaSbO}_4$ -Schichten ermittelte optische Bandlücke von 5,3 eV die Ursache für eine geringe Anzahl von bei Raumtemperatur aktiven Ladungsträgern darstellen kann. Eine hohe Bandlücke wird ebenfalls im Falle von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  für dessen geringe Leitfähigkeit verantwortlich gemacht, welches eine intrinsische Bandlücke von 4,8 eV [285], je nach Herstellungsverfahren in Form dünner Schichten gar eine Bandlücke von 5 bis 5,2 eV aufweist [689,690].

#### 4.5.2.4 Zusammenfassung

Schichten hoher optischer Qualität konnten durch die Verwendung von Ga- und Sb-chlorid haltigen ethanolischen Lösungen ohne den Zusatz von Additiven hergestellt werden. Typische Trübungswerte lagen bei 0,3%, die Transmission im Sichtbaren betrug 85%. Eine maximale  $\text{GaSbO}_4$ -Kristallitgröße konnte für Schichtmaterial mit einem Ga-Gehalt von 50 mol% beobachtet werden, diese betrug nach einer Behandlung bei 800°C 19,4 nm.

Ähnlich zu Schichten von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  konnte auch für Schichten im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  -  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  keine Leitfähigkeit ungeachtet der Bedingungen der Nachbehandlung unter Formiergas festgestellt werden, was auf eine hohe optische Bandlücke von 5,3 eV zurückgeführt wird.

## 4.6 Langzeitstabilität der Schichten

Die Sicherstellung der Funktionsweise von frisch abgeschiedenen TCO-Schichten stellt einen wichtigen Aspekt in Bezug auf deren Nutzen in der praktischen Anwendung dar. Wie bereits eingangs in Kap. 2.3 (S. 41) erwähnt, hat die (Lager-) Atmosphäre, abhängig z. B. von der Porosität des Schichtmaterials, großen Einfluss auf dessen elektrische Eigenschaften. Während die diesem Phänomen zugrunde liegenden Prozesse bei Gassensoren durchaus erwünscht sind, schränken sie eine längerfristige Aufrechterhaltung der ordnungsgemäßen TCO-Funktion des Bauteils ein und sollten, wenn möglich, vermieden werden.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität der elektrischen Eigenschaften erfolgte ausschließlich an Schichten einphasigen (kristallinen) Schichtmaterials. Im Anschluss an die Schichtherstellung und Nachbehandlung in Formiergas (FG 80/20, 300°C, 1 h) wurden die Schichten für die angegebene Zeit in der entsprechenden Atmosphäre belassen. Details zur Schichtherstellung sind in den entsprechenden Bildunterschriften zu finden. Die Lagerung an Luft erfolgte im Labor bei konstanten klimatischen Bedingungen von 21°C und 40% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Lagerung der Proben in N<sub>2</sub>-Atmosphäre und unter Vakuum wurde in einem evakuierbaren Quarzrohrföfen realisiert, wobei diese zur Messung (ca. 10 min) entnommen und anschließend wieder eingelagert wurden. Bei der mit Vakuum (Vak.) bezeichneten Atmosphäre handelt es sich um eine Stickstoff-Atmosphäre bei einem Gesamtdruck von ca. 0,1 mbar.

Die elektrischen Parameter kristalliner Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten zeigen abhängig von der Zeit nach der Formiergasbehandlung und der umgebenden Atmosphäre während der Lagerung die in Abb. 4.107 gezeigten Verläufe. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Fehler bei den Größen Mobilität und Ladungsträgerdichte verzichtet, diese betragen durchschnittlich 8 bzw. 5% der gemessenen Werte. Während eine Lagerung in Raumluft für kurze Lagerzeiten bis zu 4 h nahezu konstante Werte zeigt und erst für längere Zeiten zu einer Zunahme des spezifischen Widerstands um ca. das Dreifache auf 1,1 Ωcm führt, zeigen Schichten, die in Stickstoff gelagert wurden, über den beobachteten Bereich nahezu konstante elektrische Eigenschaften mit einem leichten Rückgang des Widerstandes zu Beginn der Versuchsreihe. Ein ähnliches Verhalten wurde bei einer Lagerung in Argon-Atmosphäre beobachtet. Bei Reduktion des Drucks der Lageratmosphäre (Vakuum) ergibt sich ein der N<sub>2</sub>-Lagerung ähnlicher Verlauf, für lange Lagerzeiten > 100 h ist jedoch ein Anstieg des spez. Widerstands zu verzeichnen, was vor allem auf einen Rückgang der Ladungsträgerdichte zurückzuführen ist.

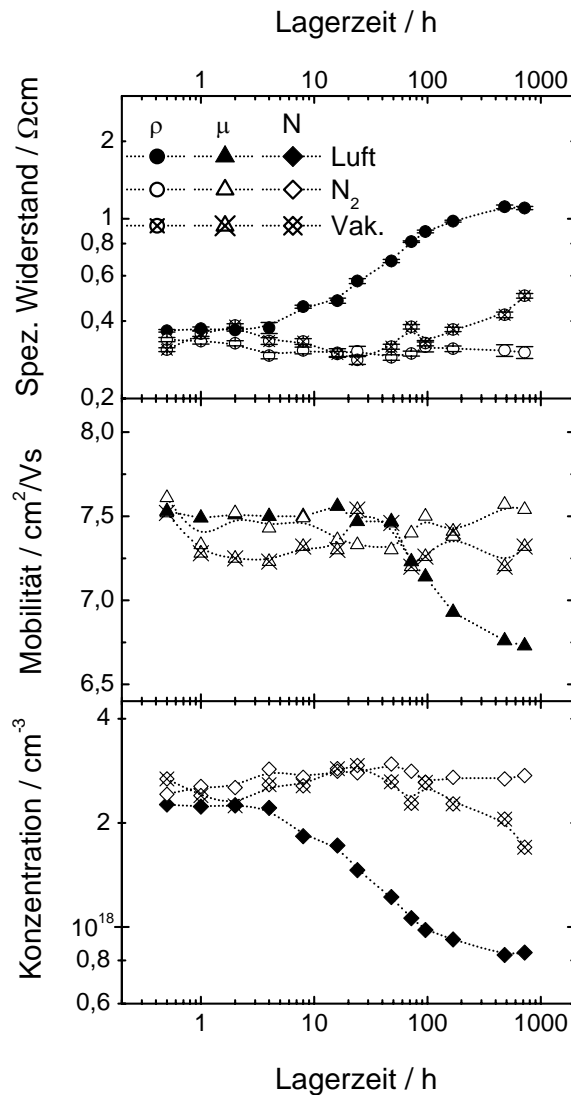


Abb. 4.107. Abhängigkeit elektrischer Eigenschaften von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten von der Lagerzeit in unterschiedlichen Atmosphären (Vakuum: 0,1 mbar  $\text{N}_2$ ). Rotationsbeschichtung auf Borosilikatglas, Beschichtungslösung 0,4 mol/l  $\text{ZnCl}_2 / \text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  in EtOH, Zn-Gehalt 70 mol%. Temperaturprogramm B ( $T_S = 600^\circ\text{C}$   $t_S = 6$  h,  $r_S = 5$  K/min). Auslassen der Fehlerbalken bei Mobilität und Ladungsträgerkonzentration zum besseren Überblick (mittlerer Fehler in der Mobilität ca. 8%, Ladungsträgerkonzentration ca. 5%).

Versuche zur Reversibilität der Leitfähigkeitsänderung nach Durchlaufen von mehreren Zyklen des Heizens der Schichten an Luft zu  $100^\circ\text{C}$  und anschließender Behandlung unter Formiergas zeigten, dass sowohl die Mobilität, als auch die Konzentration der Ladungsträger wieder auf den Ausgangswert eingestellt werden können. Das Formiergas erfüllt dabei mehrere Funktionen. Wie bereits in Kap. 2.1.1.4 (S. 18) ausführlich erläutert, kann während der Formiergasbehandlung neben der Generierung von Sauerstofffehlstellen auch eine Entfernung von Sauerstoff und Wasser aus den Korngrenzen zu einer Absenkung des Widerstandes führen. Da die hier untersuchten Sol-Gel Schichten eine gewisse Porosität aufweisen (rel. Dichte ca. 70%) und an den Korngrenzen adsorbierte Spezies die Mobilität der Ladungsträger über die Korngrenzen hinaus stark behindern sollte, ist bei Vorherrschaft der

oben erwähnten zweiten Funktion mit einem Anstieg der Ladungsträgermobilität zu rechnen. Wie in Abb. 4.107 zu sehen ist, leidet sowohl die Mobilität als auch die Konzentration der Ladungsträger unter einer Lagerung an Luft. Dies lässt auf eine Umkehr der beiden oben beschriebenen, durch das Formiergas verursachten Prozesse schließen, wobei davon auszugehen ist, dass ein Eindiffundieren von gasförmigen Bestandteilen der Luft in die Poren des Schichtmaterials für die beobachtete Änderung hauptverantwortlich sein dürfte und eventuell vorhandene Sauerstofffehlstellen bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil sind.

Denkbar ist außerdem eine durch die Formiergasbehandlung erfolgende Einlagerung von Wasserstoff in das Schichtmaterial unter Ausbildung von OH-Komplexen mit Gittersauerstoff (s. Kap. 2.1.1.4, S. 18). Das Vorliegen solcher Komplexe verschiebt die Stöchiometrie des Oxids in den Bereich eines Sauerstoffdefizits und kann ebenfalls für eine Leitfähigkeitserhöhung verantwortlich gemacht werden. Ein Hinweis darauf ist der in Abb. 4.107 beobachtete Anstieg des spez. Widerstands bei einer Lagerung in Vakuum für Lagerzeiten  $> 100$  h, was auf einen Verlust von Wasserstoff zurückgeführt werden kann, da im Wesentlichen die Ladungsträgerkonzentration, nicht aber deren Mobilität zurückgeht.

Schichten im System ZnO -  $\text{In}_2\text{O}_3$  wurden ebenfalls Langzeit-Lagerversuchen unterzogen. Abb. 4.108 zeigt die Ergebnisse der Van-der-Pauw-Messungen von Schichten bestehend aus (a)  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und (b)  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ , wobei wiederum zwecks besserer Übersicht auf die Darstellung von Fehlerbalken bei Auftragung der Werte von Mobilität und Ladungsträgerkonzentration verzichtet wurde. Die mittleren Fehler betragen ca. 15 bzw. 12% der gemessenen Werte.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den oben beschriebenen von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , so zeigen sich prinzipielle Gemeinsamkeiten in den Kurvenverläufen sowohl der elektrischen Parameter als auch der unterschiedlichen Lagerbedingungen. Hier konnte für Schichten von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  an Luft ein deutlicher Anstieg des spez. Widerstandes erst für Lagerzeiten  $> 48$  h festgestellt werden, welcher jedoch mit 50% ( $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ) bzw. 14% ( $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ ) für beide Schichtmaterialien unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die Ursache für den Anstieg des Widerstands scheint auch in diesem Fall die Abnahme der Ladungsträgerdichte zu sein, während die Mobilität in beiden Fällen nahezu konstant bleibt und lediglich für  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  um ca. 6% abfällt. Die Lagerung in  $\text{N}_2$  führt abermals zur besten Stabilität der Werte und auch bei einer Lagerung im Vakuum zeigt sich eine leichte Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften der Schichten für lange Lagerzeiten.

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass zur Aufrechterhaltung der durch eine Formiergasbehandlung erreichten Leitfähigkeit eine Lagerung an Luft für längere Zeiten ( $> 24$  h) vermieden werden sollte, da dies je nach Material eine leichte Verringerung der Mobilität, vor allem jedoch einen Rückgang der Ladungsträgerkonzentration zur Folge hat und der spez. Widerstand folglich um bis zu 50% ansteigt. Auch eine Lagerung im Vakuum ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei 0,1 mbar) führt langfristig zu einem Anstieg des spez. Widerstands. Durch eine Lagerung unter Stickstoff bzw. Argon konnte innerhalb des hier untersuchten Zeitraumes keine Beeinträchtigung der elektrischen Parameter festgestellt werden, die Langzeitstabilität der untersuchten Schichten von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  beträgt in diesen Atmosphären mindestens 30 Tage.

Ähnliche Einflüsse der Lageratmosphäre, allerdings untersucht bei  $400^\circ\text{C}$ , wurde auch bei gesputterten AZO-Schichten festgestellt [691]. Eine Lagerung im Vakuum und unter Inertgas ( $\text{N}_2$ ) bei  $400^\circ\text{C}$  wies so eine hohe Langzeitstabilität der Leitfähigkeit auf, während eine Lagerung an Luft schnell zu einem Anstieg des Widerstands führte.

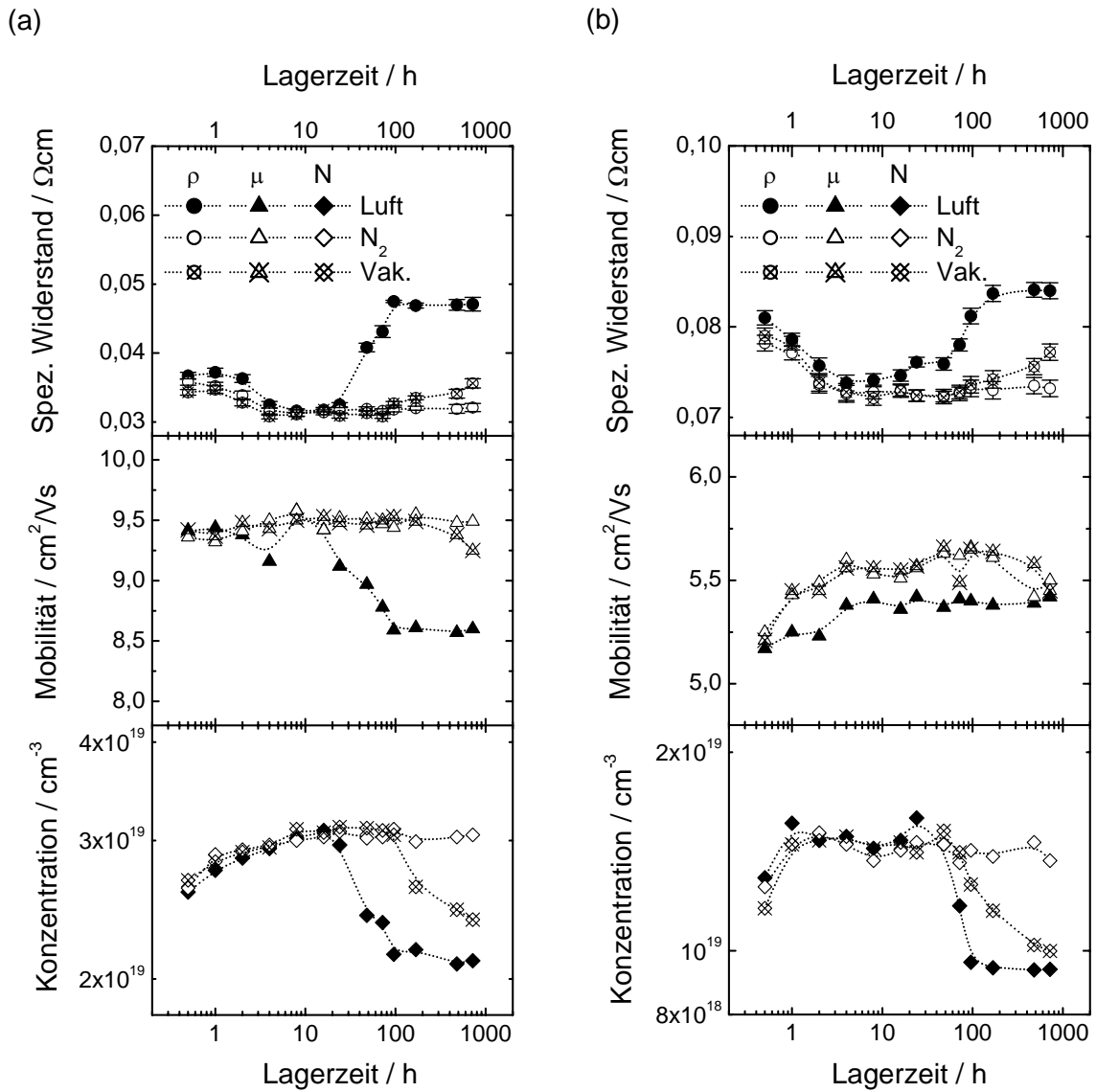


Abb. 4.108. Abhängigkeit elektrischer Eigenschaften von (a) Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>- (60 mol% Zn) und (b) Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Schichten (70 mol% Zn) von der Lagerzeit in unterschiedlichen Atmosphären (Vakuum: 0,1 mbar N<sub>2</sub>). Rotationsbeschichtung auf Kieselglas, 0,2 mol/l Zn(OAc)<sub>2</sub>·2aq / In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5aq in 2-ME, 10 Vol% MEA, jeweils 2 Schichten nach Temperaturprogramm B (T<sub>S</sub> = 900°C, t<sub>S</sub> = 8 h, r<sub>S</sub> = 5 K/min). Auslassen der Fehlerbalken bei Mobilität und Ladungsträgerkonzentration zum besseren Überblick (mittlerer Fehler in der Mobilität ca. 15%, Ladungsträgerkonzentration ca. 12%).



# Kapitel 5

## Diskussion

*Anhand detaillierter Analysen der wichtigsten Ergebnisse aus Kapitel 4 (S. 104) in Hinblick auf die Entwicklung der kristallinen Beschaffenheit (Kap. 5.1) und die elektrischen Eigenschaften der Schichtmaterialien (Kap. 5.2) erfolgt in Kap. 5.3 eine abschließende Beurteilung der Eignung der hergestellten Schichten als TCO-Materialien.*

*Die hier durchgeführten Betrachtungen beschränken sich dabei auf Schichtmaterial, welches gemäß den zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden als phasenrein identifiziert werden konnte.*

## 5.1 Kristallisation

Die Mikrostruktur polykristalliner funktioneller Materialien hat entscheidenden Einfluss u. a. auf deren makroskopische physikalische Eigenschaften. Eine Kontrolle der Vorgänge während der Phase der Keimbildung und des Kristallwachstums erlaubt ein Maßschneidern dieser Eigenschaften.

Ausgehend von Untersuchungen zum Kristallwachstum der im Rahmen der Arbeit hergestellten Phasen sollen anhand unterschiedlicher theoretischer Modelle Vorgänge während der Kristallisation, die entscheidenden Einfluss auf spätere elektrische Eigenschaften ausüben, identifiziert und analysiert werden. Vereinfachend wird im Rahmen aller angewandten Modelle eine homogene chemische und kristalline Zusammensetzung des Probenmaterials in der Größenordnung der vorliegenden Strukturen mit monodisperser Verteilung angenommen, im Falle dünner Schichten sollte demgemäß eine senkrecht zur Schichtoberfläche homogene Zusammensetzung des Schichtmaterials vorliegen. Die Ermittlung der Urbach-Energie von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -,  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ - und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ -Schichten weist jedoch auf eine polydisperse Kristallitgrößenverteilung hin, welche mittels einer Kristallitgrößenbestimmung durch beugende Methoden nicht registriert werden kann.

Zahlreiche Arbeiten zeigen, dass dünne Schichten auf Glas insbesondere für Schichtdicken unterhalb von 100 nm abhängig von der Art (Temperatur und Dauer) der Temperaturbehandlung in Substratnähe amorphe Strukturen aufweisen [692]. Erstaunlicherweise erreicht diese amorphe bzw. wenig kristalline Grenzschicht auch im Falle physikalischer Abscheidungsmethoden, bei denen in der Regel eine *in-situ* Kristallisation der Schicht erfolgt, abhängig von Abscheidungstemperatur und Schichtmaterial eine Dicke von 4 nm [692] bis 50 nm [693]. Die Gegenwart eines Substrates (kristallin oder amorph) stellt andererseits Zentren heterogener Keimbildung zur Verfügung und oftmals sind es bei jeglicher Form der Dünnschichtabscheidung gerade Defekte auf der Substratoberfläche, die ein Kristallwachstum initiieren [122].

Im nasschemischen Beschichtungsprozess führt die Gegenwart des Substrats darüber hinaus aufgrund seiner einschränkenden Wirkung auf das Schrumpfen der angrenzenden Schicht zu hohen Zugkräften innerhalb des Schichtmaterials, so dass bereits die einsetzende Verdunstung des Lösungsmittels eine Verdichtung zur Folge hat (s. Kap. 2.8.2, S. 72). Anhand theoretischer Modelle (Methode der finiten Elemente) konnte für eine keramische Schicht von 200  $\mu\text{m}$  Dicke auf einem nicht-sinternden Substrat eine maximal erreichbare relative Dichte von 72% d. Th. berechnet werden [694], wobei im Falle dünner Schichten (15 statt 200  $\mu\text{m}$ ) geringere Verdichtungsraten ermittelt wurden. Dieses Resultat steht in Einklang mit experimentellen Ergebnissen von Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden. So wird davon ausgegangen, dass nach Erreichen der maximalen Kristallitgröße für die beobachtete granulare Morphologie auch die höchstmögliche Verdichtung des Schichtmaterials erreicht ist.

Der Kristallisationsprozess in nasschemisch aufgebrachtem Schichtmaterial erfolgt im Anschluss an den Beschichtungsvorgang im Laufe der Temperaturbehandlung der Schicht. Als Triebkraft der Keimbildung wird die Verminderung der freien Energie während der Umwandlung eines metastabilen amorphen in einen kristallinen Zustand angenommen. Zahlreiche Arbeiten deuten auf die bevorzugt stattfindende heterogene Nukleation an der

Substratoberfläche hin [667], wobei das Verhältnis heterogener und homogener Nukleation in Abhängigkeit von der Temperatur die letztlich vorliegende Orientierung der Kristallite des Schichtmaterials beeinflusst und beispielsweise ein vorwiegend heterogen stattfindendes Kristallwachstum an der Substratoberfläche zu säulenförmigen Kristalliten mit Vorzugsorientierung führt.

### 5.1.1 Kristallwachstum

Das fortschreitende Wachstum bereits gebildeter Kristallite wird von Diffusionsprozessen langer Reichweite dominiert [552]. Die Entwicklung der mittleren Kristallitgröße in Abhängigkeit der Sinterzeit liefert Hinweise auf Abläufe an den Korngrenzen und kann zur Optimierung des beobachteten Systems herangezogen werden.

Unter isothermischen Bedingungen erfolgt die Beschreibung der Kinetik des Kornwachstums kristallinen Materials zweckmäßigerweise mittels der auf frühen Untersuchungen von *Burke* und *Turnbull* [695] basierenden phänomenologischen Gleichung

$$G^n - G_0^n = k_0 t_s \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (5.1)$$

wobei  $G_0$  und  $G$  die durchschnittliche Kristallitgröße zu Beginn bzw. am Ende der Temperaturbehandlung,  $n$  den Exponenten des Kornwachstums,  $k_0$  eine Geschwindigkeitskonstante,  $t_s$  die Zeit der Temperaturbehandlung und  $Q$  die Aktivierungsenergie des Prozesses darstellen [696,697]. Als entscheidender Parameter gilt der Exponent des Kornwachstums  $n$ , bei dessen Kenntnis auf die Mechanismen während des Kristallwachstums geschlossen werden kann. Im Gegensatz zu dem ursprünglich postulierten vereinfachenden parabolischen Verhalten der Kinetik des Kristallwachstums, also einem theoretisch ermittelten Wert von  $n = 2$  [695], weisen reale Systeme zum Teil deutlich von  $n = 2$  abweichende Werte auf [605,613,614,698-701]. Als Ursache für diese Abweichungen vom theoretischen Wert werden neben einer gewissen Porosität der realen Proben vor allem Verunreinigungen für ein verändertes Migrationsverhalten der Korngrenzen verantwortlich gemacht [702]. So findet man für phasenreine Systeme einen Wert von  $n = 2$ , bei Vorliegen einer Fremdphase je nach Diffusionsweg einen Wert von  $n = 3$  bzw. 4. Geringere Werte ( $n = 1$ ) lassen meist auf eine gelöste Zweitphase schließen. Neuere computergestützte Monte-Carlo basierte Simulationen deuten für ideale Systeme auf einen Exponenten von  $n = 2 - 3$  hin [703]. Treten unterschiedliche Prozesse simultan auf, resultiert der ermittelte Wert von  $n$  unter Umständen aus Mechanismen mit unterschiedlicher Kinetik, so dass zwecks einer Separation und Zuordnung der Prozesse neben der Entwicklung der Kristallitgröße auch Parameter wie Zusammensetzung und Mikrostruktur der Probe zu berücksichtigen sind.

Die ursprüngliche Kristallitgröße  $G_0$  ist gegenüber  $G$  für hinreichend lange Sinterzeiten vernachlässigbar ( $G \gg G_0$ ) und nach Umformen folgt aus Gl. (5.1)

$$\ln G = \frac{1}{n} \ln t_s + \frac{1}{n} \left( \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \right). \quad (5.2)$$

Aus einer Auftragung von  $\ln G$  gegen  $\ln t_s$  lässt sich so der Exponent  $n$  aus dem Kehrwert der Steigung des linearen Teils der resultierenden Kurve ermitteln. Im Folgenden erfolgt eine Auswertung der Daten von hergestellten Schichtmaterialien gemäß den obigen Gleichungen.

Die bereits in Abb. 4.34 (a) (S. 144) dargestellte zeitliche Entwicklung der Kristallitgröße von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ist in Abb. 5.1 erneut modifiziert aufgetragen. Unabhängig von der Höhe der Sintertemperatur sind während des Kristallwachstumsprozesses vor Erreichen der finalen Kristallitgröße zwei Zonen unterschiedlicher Steigungen zu beobachten. Die für die beiden hier untersuchten Temperaturen von 550 und 600°C bei geringen Sinterzeiten im Anschluss an den Nukleationsvorgang einsetzende Kristallisation (5 h bei 550°C, 40 min bei 600°C) beobachteten Werte von  $n = 0,46$  bzw.  $0,36$  lassen auf schnell wachsende Kristallite ohne den Einfluss einer Fremdphase schließen. Liegt die Größe der Kristallite unterhalb eines kritischen Wertes, können diese ungehindert in der amorphen Matrix wachsen. Ab einer bestimmten Kristallitgröße nimmt die Wachstumsrate abrupt ab. Der Wert für  $n$  bei 550°C beträgt nun  $2,05$  und lässt zumindest auf eine leichte kinetische Hemmung des Kornwachstums durch den sogenannten *solute drag*-Effekt schließen [704], also eine Minderung der Korngrenzenmobilität aufgrund der Anreicherung gelöster Fremdatome an den Korngrenzen. Für lange Sinterzeiten über 24 h kommt das Wachstum allmählich zum Erliegen.

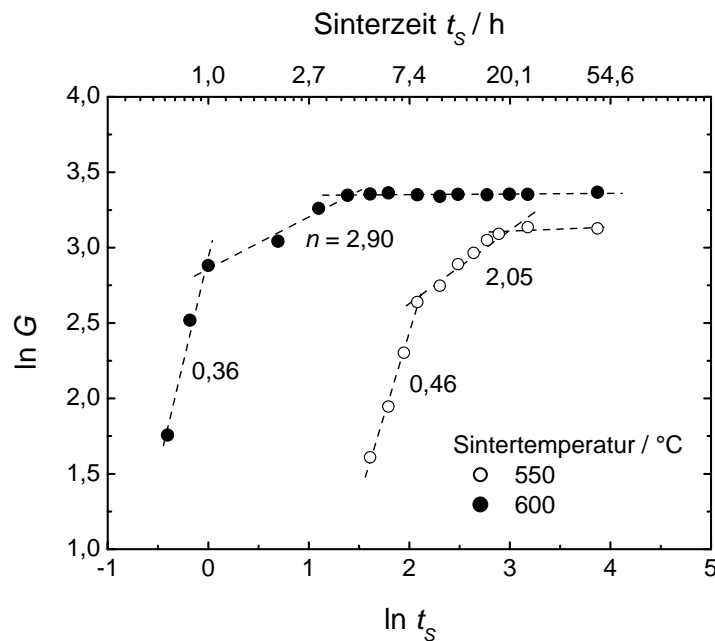


Abb. 5.1. Grafische Ermittlung des Exponenten des Kornwachstums  $n$  nach Gl. (5.2) für das System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  bei unterschiedlichen Sintertemperaturen (vgl. Abb. 4.34 (a), S. 144).

Wird die Sintertemperatur auf 600°C erhöht, steigt der Exponent des Kornwachstums auf  $n = 2,90$ , d. h., das hier stattfindende Kornwachstum unterliegt einer stärkeren Störung als das bei niedrigeren Temperaturen. Ob dies nun auf einen *solute drag*-Effekt von Verunreinigungen geringer Löslichkeit in der kristallinen Hauptphase oder gar auf die Segregation einer Fremdphase zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nicht eindeutig

bestimmt werden. So ist es denkbar, dass Material, dessen Zusammensetzung von der Idealstöchiometrie abweicht, zwischen den Kristalliten und auf den Kristallitoberflächen segregiert und so ein weiteres Wachstum behindert. Anhand von röntgenografischen und TEM-Untersuchungen konnte zwar kein Hinweis auf eine Ausscheidung einer Fremdphase festgestellt werden, die Ergebnisse der elektrischen Messungen deuten jedoch für lange Sinterzeiten aufgrund einer drastischen Abnahme der Leitfähigkeit auf eine mikrostrukturelle Veränderung des Schichtmaterials im Sinne einer Segregation hin (s. Ausführungen unten und Kap. 5.2.1).

Anhand theoretischer Modellierungen konnte für nanokristalline Materialien gezeigt werden, dass mit Abnahme der Korngrenzfläche, d. h. zunehmender Kristallitgröße, die Konzentration von an den Korngrenzen segregierten Verunreinigungen ansteigt und somit die Grenzflächenmobilität abnimmt [705]. Kräfte, welche für die Hemmung des Kristallwachstums verantwortlich sind, zeigen somit eine Abhängigkeit von der Kristallitgröße. Im Rahmen dieser Theorie ließe sich der Befund erklären, dass sich mit zunehmender Kristallitgröße des  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , d. h. mit steigender Sinterzeit, das Wachstum der Kristallite allmählich verlangsamt.

Zusammenfassend lässt sich aus den obigen Erkenntnissen für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten schließen, dass eine Erhöhung der Sintertemperatur zwar zu größeren Kristalliten führt, jedoch eine zunehmende Störung des Kornwachstums zur Folge hat. Dieser Befund hat mikrostrukturelle Ursachen und folgt aus Abweichungen der Stöchiometrie der Hauptphase.

Neben der Höhe der Sintertemperatur wird der Einfluss lokaler Unterschiede in der Zusammensetzung des Schichtmaterials besonders bei Variation der Gesamtstöchiometrie der Schicht deutlich. Abb. 5.2 zeigt die Auftragung nach Gl. (5.2) für bei  $900^\circ\text{C}$  behandelten Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  unterschiedlicher Zn-Gehalte. Aus röntgenografischen Untersuchungen ging hervor, dass  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  (60 mol% Zn) aus röntgenamorphem Material kristallisiert (s. Kap. 4.3.3.3, Abb. 4.71, S. 188 im Falle der Temperaturabhängigkeit). Ein Exponent des Kornwachstums von  $n = 2,15$  deutet auf eine nahezu ungehinderte Kristallisation mit minimalem *solute drag*-Effekt von Verunreinigungen mit hoher Löslichkeit in der Hauptphase hin. Ein Zn-Gehalt von 70 mol% führt zu der Bildung von  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ , wobei in der frühen Phase der Temperaturbehandlung ( $< 4$  h) zunächst die parallele Kristallisation geringer Anteile von ZnO zu beobachten ist. Dieses Vorliegen einer Zweitphase (ZnO) hat dem Exponenten von  $n = 1,63$  nach zu urteilen keinen Einfluss auf das Wachstum der Kristallite der Hauptphase ( $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ ), beide kristalline Phasen scheinen nicht in direktem Kontakt zu stehen. Eine weitere Abweichung der Stöchiometrie von  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  hin zu 80 mol% Zn führt zu einer Erhöhung des Exponenten auf  $n = 2,31$ , was auf das Vorliegen einer Zweitphase zurückgeführt werden kann, welche das Wachstum der Kristallite hemmt, jedoch in röntgenamorpher Form vorliegt und bei langen Sinterzeiten von  $> 24$  h gar mit diesen unter Bildung einer kristallinen Phase reagiert, die mittlere Kristallitgröße der  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ -Phase also in der Folge abnimmt.

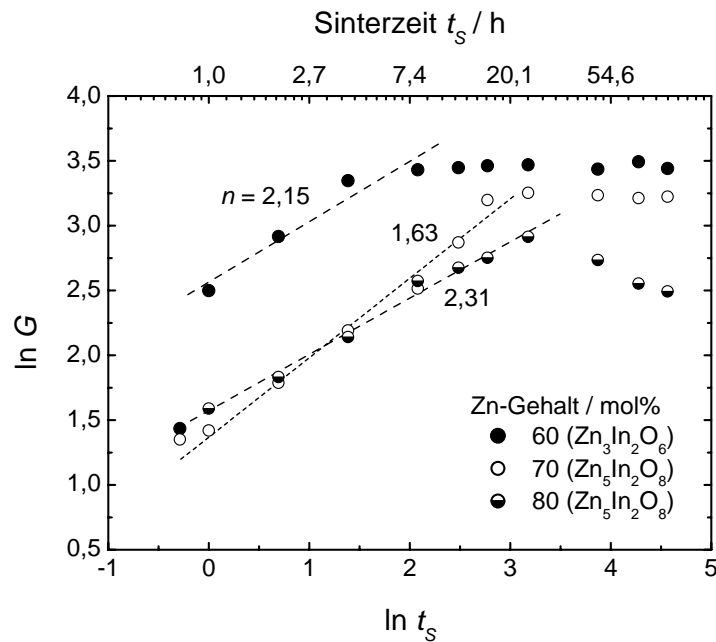


Abb. 5.2. Grafische Ermittlung des Exponenten des Kornwachstums  $n$  nach Gl. (5.2) für Schichtmaterial des Systems ZnO -  $In_2O_3$  mit unterschiedlichen Zn-Gehalten (vgl. Abb. 4.73, S. 190). Die Sintertemperatur betrug  $900^\circ C$ .

Eine Korrelation der elektrischen Eigenschaften mit den hier gemachten Beobachtungen verdeutlicht den Einfluss der kristallografischen Charakteristik auf elektrische Größen wie z. B. den spezifischen Widerstand. Wie bereits in Abb. 4.46 (S. 159) für  $Zn_2SnO_4$ -Schichten gezeigt wurde, ist bei einer Sintertemperatur von  $550^\circ C$  ein drastischer Rückgang des spez. Widerstands nach einer Sinterzeit von 8 h zu beobachten. Dieses Verhalten geht gemäß Abb. 5.1 mit einem Übergang zur zweiten Phase des Kristallwachstums mit geringerem Exponenten des Kornwachstums einher. Ab 12 h Sinterzeit steigt der Widerstand direkt nach Erreichen der finalen Kristallitgröße wieder nahezu auf den Ausgangswert an, was auf Segregationsprozesse an den Korngrenzen im letzten Stadium des Kornwachstums zurückzuführen ist. Somit ist ein ungehinderter Transport von Elektronen über mehrere Kristallite hinweg gestört. Der spezifische Widerstand von Schichten, die bei  $600^\circ C$  behandelt wurden, erreicht erst bei maximaler Kristallitgröße ein Minimum, parallel dazu ist ein Maximum sowohl der Mobilität als auch der Ladungsträgerkonzentration zu verzeichnen. Auch in diesem Fall ist eine erneute Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften nach langen Sinterzeiten ( $> 12$  h) zu beobachten.

Das Erreichen der maximalen Kristallitgröße nach 3 bzw. 12 h Sinterzeit markiert auch bei Schichten des Systems ZnO -  $In_2O_3$  für Zn-Gehalte von 60 bzw. 70 mol% den Rückgang des spezifischen Widerstands auf den Minimalwert, einhergehend mit einem Maximum der Ladungsträgermobilität (s. Abb. 4.83, S. 203). Für diese Schichten konnte auch nach Sinterzeiten von 96 h keine Verschlechterung der elektrischen Parameter festgestellt werden (weitere Ausführungen s. Kap. 5.2.1).

### 5.1.2 Keimbildung und Kristallwachstum (KJMA-Modell)

Lag das Hauptaugenmerk der Betrachtungen des Kap. 5.1.1 auf der zeitlichen Entwicklung der mittleren Kristallitgröße, soll in diesem Kapitel der transformierte kristalline Volumenanteil zur Analyse kinetischer Abläufe herangezogen werden. Vereinfachend wird davon ausgegangen, dass die verbleibende amorphe Matrix und die wachsenden Kristallite während des Prozesses der Kristallisation gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen. Aufgrund unterschiedlicher Energieinhalte werden diese als getrennte Phasen angenommen, so dass der Kristallisationsvorgang als Phasenumwandlung interpretiert werden kann.

In solch einem mehrphasigen System erfolgt eine Analyse von Reaktionskinetiken unter Berücksichtigung von Keimbildungs- und -wachstumsrate zweckmäßigerweise nach dem *Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami* Modell (KJMA) der Nukleation [706-710]. Die im Rahmen dieses Modells zur Verwendung kommende *Avrami*-Gleichung [708-710]

$$X = 1 - \exp(-kt_s^a) \quad (5.3)$$

beschreibt die Entwicklung des transformierten Anteils  $X$  in Abhängigkeit der Zeit der Temperaturbehandlung  $t_s$ . Weitere Kenngrößen sind die Geschwindigkeitskonstante  $k$  und die Reaktionsordnung  $a$  (*Avrami-Exponent*). Streng genommen trifft die Gleichung nur für den Idealfall eines 3-dimensionalen Keimbildungs- und Wachstumsprozesses zu, bei dem für  $3 \leq a \leq 4$  eine mit zunehmender Reaktionszeit abnehmende, für  $a > 4$  zunehmende Keimbildungsrate zu erwarten ist [551]. Werden für  $a$  Werte  $\leq 2$  beobachtet, ist das Kristallwachstum der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wobei die Keimbildung vereinzelt lediglich an Korngrenzen erfolgt. Generell lässt sich aus einer Abnahme von  $a$  darauf schließen, dass das Kristallwachstum bezüglich der Kristallisationskinetik zunehmend an Bedeutung gewinnt, während Nukleationsprozesse eine zunehmend untergeordnete Rolle spielen. Eine Vielzahl unterschiedlicher Kristallisations- und Phasenumwandlungsprozesse konnte mit Hilfe der Gl. (5.3) beschrieben und analysiert werden [711-714]. Anhand des Wertes von  $a$ , dessen Ermittlung aus einer Auftragung von  $\ln(-\ln(1-X))$  gegen  $\ln t_s$  erfolgt, lassen sich Rückschlüsse über die Vorgänge während der Keimbildung ziehen, da sowohl der Mechanismus als auch die Dimensionalität der Umwandlung den Wert des Avrami-Exponenten beeinflussen.

Die zeitliche Entwicklung der Transformation von Schichtmaterial der Zusammensetzung  $Zn_2SnO_4$  wurde bereits in Kap. 4.2.3.4 (Abb. 4.34, S. 144) beschrieben. Im Folgenden soll eine Auswertung im Rahmen des KJMA-Modells erfolgen. Abb. 5.3 zeigt eine erneute Auftragung dieser Daten zur Ermittlung der Reaktionsordnung  $a$  der Umwandlung für verschiedene Sintertemperaturen. Aus den Kurven ist ersichtlich, dass bei Temperaturen von 550 und 600°C zwei Prozesse unterschiedlicher Reaktionsordnung angepasst werden können, wohingegen bei 800°C bis zum Erreichen der vollständigen Umwandlung ein kontinuierlicher Prozess zu beobachten ist. Relativ hohe Werte bei 550 und 600°C für die erste Wachstumsphase von  $a = 5,67$  bzw. 4,53 deuten auf Keimbildungsvorgänge und gleichzeitiges Wachstum hin, wobei die Keimbildungsrate mit zunehmender Behandlungszeit zunimmt, eine Abnahme dieser Werte auf  $a = 2,04$  bzw. 1,73 lässt auf einen kontinuierlichen Wachstumsprozess der Kristallite schließen. Ein Wert von  $a = 0,88$  für eine Sintertemperatur von 800°C deutet auf eine zu Beginn der Kristallisation einsetzende Nukleation hin, welche sich im Verlauf des Sinterprozesses vorzugsweise an den Korngrenzen fortsetzt. Ein

Vergleich unterschiedlicher Sintertemperaturen verdeutlicht die mit zunehmender Temperatur abnehmende Reaktionsordnung, was auf ein bevorzugtes Keimwachstum an Grenzflächen wie z. B. Korngrenzen und der Substratoberfläche bei hohen Temperaturen hindeutet.

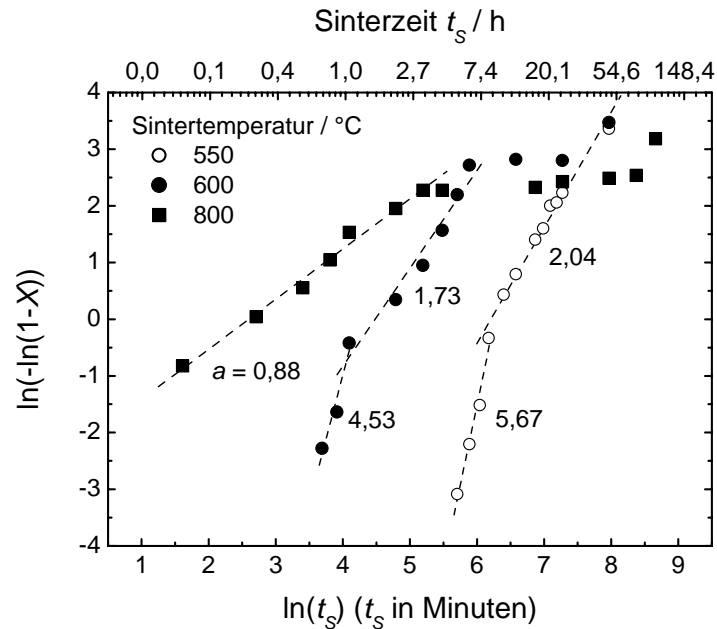


Abb. 5.3. Analyse der Daten zur Kristallisation von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten nach dem KJMA-Modell (Gl. (5.3)) zur Ermittlung der Reaktionsordnung (vgl. Abb. 4.34, S. 144).

Das Auftreten von zwei Bereichen unterschiedlicher Steigung ist nach *Cahn* ein Hinweis auf Nukleationsvorgänge an Korngrenzen, wobei für die Änderung der Steigung die sogenannte *site saturation* verantwortlich ist [715]. Diese ist zu beobachten, da Nukleationsplätze an den Korngrenzen nicht zufällig im Volumen verteilt sind, sondern sich in der Umgebung anderer Nukleationszentren an den Korngrenzen befinden. So nimmt die Keimbildungsrate schneller ab als der untransformierte Anteil des Probenvolumens. Ein geringerer Wert der Reaktionsordnung bei längeren Sinterzeiten entspricht dann einem reinen Wachstum der Kristallite mit einer effektiven Keimbildungsrate von null. Gemäß der Theorie ergeben sich in solch einem Fall für beide Teile der Kurve Steigungen von 4 und 1, also Werte, deren Größenordnung mit den hier beobachteten Ergebnissen für Temperaturen von 550 und 600°C in Einklang stehen.

Werte von  $a$  zwischen 3 bis 4 wurden auch bei Kristallisationsvorgängen in kolloidalen Gelen beobachtet und werden auf ein durch Diffusionsprozesse kurzer Reichweite bzw. Reaktionen an Grenzflächen kontrolliertes 3-dimensionales Wachstum zurückgeführt [712]. Darüber hinaus folgern die Autoren aus abnehmenden Werten von  $a$  bei steigender Temperatur einen Übergang von 3- zu 2- bzw. 1-dimensionalem Wachstum: stehen mehr Keime für das Kristallwachstum im gleichen Sintervolumen zur Verfügung, sind die effektiven Diffusionswege kürzer und in ihrer Dimensionalität auf Grenzflächen beschränkt. Im Gegensatz dazu erfordern wenige Keime in einer amorphen Matrix Diffusionsvorgänge größerer Reichweite mit radialem (3-dimensionalem) Wachstum. Analog schließen andere Arbeiten aus abnehmenden Werten von  $a$  mit zunehmender Sintertemperatur auf ein



selektives Keimwachstum an speziellen Stellen innerhalb des Probenvolumens [711]. Ein Wert von beispielsweise  $a = 2$  kann nach abgeschlossener Nukleation einerseits auf ein 3-dimensionales diffusionskontrolliertes, andererseits auf ein 2-dimensionales Wachstum an Grenzflächen zurückgeführt werden [716].

Zusammenfassend lässt sich für das System  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  folgern, dass niedrige Sintertemperaturen (550 und 600°C) die bevorzugte Keimbildung an Korngrenzen fördern, für längere Sinterzeiten ist ein Übergang zu kleineren Reaktionsordnungen zu beobachten, welche auf eine effektive Keimbildungsrate von null schließen lassen. Bei hohen Temperaturen (800°C) ist kein derartiger Übergang feststellbar. Der Keimbildungsprozess ist bereits sehr früh beendet und läuft im weiteren Sinterverlauf noch vereinzelt an den Korngrenzen ab. Bereits kurz nach Beginn des Sintervorgangs ist das Wachstum der Keime der geschwindigkeitsbestimmende Prozess. Da höhere Temperaturen letztendlich größere Kristallite zur Folge haben, hat die Keimbildung anscheinend nur Auswirkungen auf die frühe Phase des Kristallwachstums. Aus röntgenografischen Daten alleine kann jedoch keine eindeutige Zuweisung erfolgen, so dass genauere Untersuchungen der Mikrostruktur beispielsweise mittels Elektronenmikroskopie für weiterführende Analysen in der Zukunft notwendig erscheinen [716].

Analoge Untersuchungen an Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  erfolgten in Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung bei konstanter Sinter Temperatur. Die bereits in Kap. 4.3.3.3, Abb. 4.72 (S. 189) und Kap. 4.3.3.4, Abb. 4.73 (S. 190) gezeigte kristallografische Entwicklung des Schichtmaterials in Abhängigkeit der Sinter Temperatur bzw. -zeit ist in Abb. 5.4 gemäß der *Avrami*-Gleichung aufgetragen. Die anhand der Steigungen ermittelten Reaktionsordnungen sind ebenfalls in der Auftragung angegeben. Ein Wert von  $a = 2,03$  für  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  (Zn-Gehalt 60 mol%) deutet auf ein homogenes Wachstum der Kristallite hin, wobei die Keimbildungsrate mit zunehmender Sinterzeit abnimmt. Die Erhöhung des Zn-Gehalts auf 70 mol% führt zur Bildung der Phase  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ , deren Wachstum eine Reaktionsordnung von  $a = 1,12$  zeigt. Dieser Wert lässt vermuten, dass nach anfänglicher Keimbildung und Erreichen eines Sättigungswertes die weitere Keimbildung bevorzugt an Korngrenzen stattfindet.

Sowohl die Beobachtungen der Abhängigkeit der Kristallitgrößen der ternären Phasen  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  bezüglich Sinter Temperatur und -zeit (s. auch Kap. 4.3.3.3, S. 186 und 4.3.3.4, S. 189) als auch die thermische und zeitliche Entwicklung der kristallinen Erscheinung der Schichten (Kap. 4.3.3.1, S. 181) legen die Vermutung nahe, dass die Kristallisation aus einer amorphen Matrix, wie im Falle der  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ -Phase, einerseits bezüglich der maximal erreichbaren Kristallitgröße, andererseits aufgrund einer schnelleren Kristallisationskinetik einem Festkörpersintern aus bereits vorliegenden kristallinen Fremdphasen vorzuziehen ist. Die oben erfolgte Abschätzung kinetischer Parameter von Kristallisationsprozessen unterstützt diesen Befund. Die im Falle von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  erfolgende Kristallisation aus amorpher Matrix begünstigt die Bildung homogen verteilter Keime, das fortschreitende Kornwachstum verhindert die Keimbildung im weiteren Verlauf der Reaktion, wodurch eine höhere Kristallitgröße erreicht werden kann. Analog zu Untersuchungen von *Moriga et al.* an amorphen, mittels Fällungsreaktionen hergestellten Pulvern konnte auch hier eine Kristallisation von  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  aus zuvor bereits kristallin vorliegendem  $\text{ZnO}$  beobachtet werden [401]. Im Gegensatz zu den Arbeiten von *Moriga* wurde hier jedoch vor der Kristallisation der ternären Phase kein Anzeichen für kristallines  $\text{In}_2\text{O}_3$  festgestellt, Indium liegt demzufolge aufgrund einer *gegenseitigen Hemmung* (*mutual protection* [717]) durch kristallines  $\text{ZnO}$  als röntgenamorphes  $\text{In}_2\text{O}_3$  vor. Die Kristallisation von  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  erfordert

demzufolge, ähnlich wie bei Festkörperreaktionen, das Fortschreiten einer Wachstumsfront der Produktphase durch z. T. kristalline Schichtanteile und zeigt nach der oben erfolgten Auftragung somit eine kinetische Hemmung als Folge inhomogener Keimbildung an Korngrenzen.

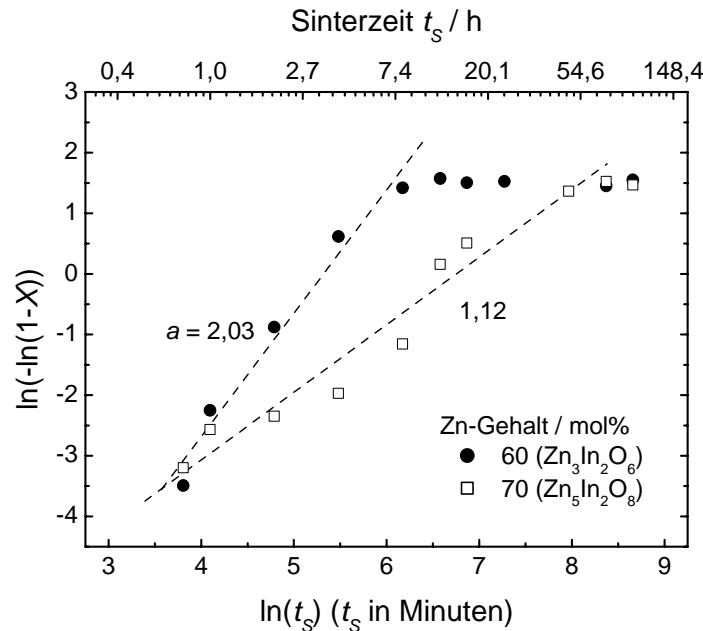


Abb. 5.4. Analyse der Daten zur Kristallisation von Schichtmaterial des Systems ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Zn-Gehalten von 60 bzw. 70 mol% nach dem KJMA-Modell (Gl. (5.3)) zur Ermittlung der Reaktionsordnung (vgl. Abb. 4.73, S. 190).

Während bei Festkörperreaktionen Diffusionsvorgänge über große Distanzen erfolgen, sind bei Kristallisationsvorgängen in amorphen Matrices, wie sie in der Regel bei nass-chemisch hergestellten Materialien vorliegen, nur kurze Diffusionswege zurückzulegen, welche mit polymorphen Transformationen in kristallinem Material vergleichbar sind [696]. Diesen prinzipiellen Unterschied beider Materialklassen verdeutlicht Abb. 5.5 am Beispiel der Bildung von CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ein Vergleich der aus Abb. 5.3 gewonnenen Erkenntnisse zur Transformation von amorphem in kristallines Schichtmaterial mit Ergebnissen der elektrischen Charakterisierung von Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten des Kap. 4.2.4.2 (Abb. 4.46, S. 159) zeigt, dass zum Erreichen eines minimalen spezifischen Widerstandes bzw. einer maximalen Ladungsträgermobilität bei niedrigen Sintertemperaturen (550 bzw. 600°C) der Übergang zu Wachstumsprozessen niedriger Reaktionsordnung, d. h. reinen Wachstums mit einer effektiven Keimbildungsrate von null, abgewartet werden muss. Bei höheren Temperaturen (800°C) ist während der Transformation keine Änderung der Reaktionsordnung zu beobachten. Erst kurz vor der vollständigen Umwandlung ist jedoch auch hier ein Minimum des spezifischen Widerstands erreicht.

Im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergibt sich ein ähnliches Bild: Obwohl sowohl für Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> als auch für Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nur ein Prozess mit konstanter Reaktionsordnung beobachtet werden konnte, erreicht der Widerstand bzw. die Ladungsträgermobilität erst nach Vorliegen eines

bestimmten Grades der Umwandlung von amorphem in kristallines Material ein Minimum bzw. Maximum. Dieses Verhalten soll im folgenden Kapitel im Rahmen der Perkolationsstheorie interpretiert werden.

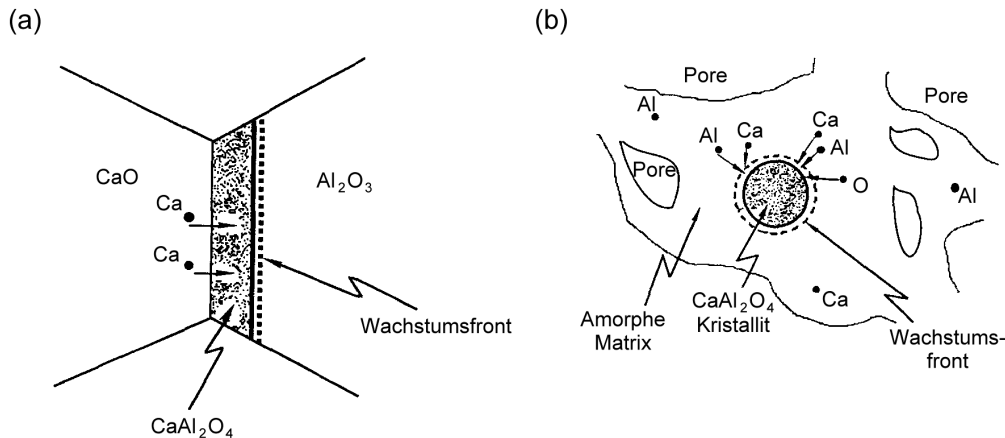


Abb. 5.5. Gegenüberstellung der Vorgänge während der Bildung der Produktphase in (a) typischen Festkörperreaktionen und (b) amorpher Sol-Gel Matrices am Beispiel der Bildung von  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (modifiziert nach [696]).

### 5.1.3 Perkolation

Die in Nanokompositen häufig beobachtete Änderung einer physikalischen Eigenschaft bei Variation der Zusammensetzung wird oftmals mit Hilfe der Perkolationsstheorie diskutiert [718]. Die grundlegende Idee der Perkolation ist die Existenz eines Übergangs, an dem die weitreichende Konnektivität eines Systems erreicht wird. Dieser Übergang erfolgt abrupt, sobald der Wert der sog. Perkolationsdichte bzw. -grenze überschritten ist. Zu der frühesten Einführung eines mathematischen Modells gelten die Arbeiten von *Broadbent* [719], die erste theoretische Vorhersage der kritischen Dichte in Perkolationsprozessen eines dreidimensionalen Systems mit zufallsverteilten Partikeln gleicher Gestalt und Größe durch numerische Simulation bezüglich der Belegung möglicher Gitterplätze geht auf Arbeiten von *Scher* und *Zallen* zurück [60,720]. Neuere Arbeiten bezüglich der Perkolationsgrenze eines dreidimensionalen Gitters deuten auf einen universellen Wert der Belegung von Gitterplätzen von 42% hin [721]. Im Hinblick auf makroskopische physikalische Eigenschaften des Gesamtsystems ist eine Abweichung von diesem theoretischen Wert beispielsweise bezüglich elektrischer Eigenschaften allerdings für unterschiedliche Morphologien und Größenordnungen der leitfähigen und isolierenden Partikel zu erwarten [722].

So zeigt beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit eines Gemisches zweier Materialien mit metallischen und isolierenden Eigenschaften in Abhängigkeit des Gehalts der leitfähigen Komponente im Gemisch einen sprunghafte Anstieg, sobald der Volumenanteil dieser Komponente einen gewissen Grenzwert überschreitet. Dieses Verhalten wurde bereits in zahlreichen Systemen beobachtet, so z. B. in  $\text{CdO} - \text{ZnO}$  [723],  $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$  [620],  $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [724],  $\text{W} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [725],  $\text{W} - \text{SiO}_2$  [726],  $\text{Ni} - \text{Polypropylen}$  und  $\text{Ag} - \text{KCl}$  [727]. Gerade die

drei erstgenannten untersuchten Systeme weisen Partikelgrößen zwischen 5 und 60 nm auf, welche mit den Kristallitgrößen der im Rahmen der Arbeit untersuchten Schichtmaterialien vergleichbar sind. Während für das System W - SiO<sub>2</sub> eine Perkolationsgrenze von 20 Vol% W beobachtet wurde, zeigen sowohl TiO<sub>2</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als auch W - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine drastische Abnahme des Widerstands für einen Volumenanteil der leitfähigen Komponente (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. W) von 47 Vol%. Dieser Wert wurde auch für Systeme von Metallpartikeln in einer Polymermatrix gefunden [728], wobei davon ausgegangen werden muss, dass die eingesetzten Metallpartikel im Laufe der Herstellung des Kompositmaterials als Folge der Benetzung von einer dünnen Polymerschicht umgeben sind.

Die Leitfähigkeit dünner Schichten von *carbon nanotube*-Netzwerken zeigt ebenfalls ein Perkulationsverhalten, welches jedoch auf den zweidimensionalen Fall beschränkt ist [729]. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit an silberpartikelgefüllten Klebstoffen auf Epoxidbasis zeigte darüber hinaus, dass eine breite Partikelgrößenverteilung die Perkolationsgrenze herabsetzen kann [730]. Neben der elektrischen Charakterisierung lässt sich die Perkolationsgrenze auch mittels optischer Methoden registrieren [731]. Bei der Untersuchung von Verdichtungsprozessen dünner TiO<sub>2</sub> Sol-Gel-Schichten konnte schließlich eine Beendigung des Verdichtungsprozesses bei Erreichen einer gewissen Kristallinität beobachtet werden, welche mit der Perkolationsgrenze des amorphen Systems in Einklang gebracht wird [560].

Speziell für rein amorphe TCO-Materialien deuten zahlreiche Arbeiten auf den Einfluss von Perkolationseffekten auf die elektrische Charakteristik hin. So kann die Leitfähigkeit für amorphe Schichten von InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> ( $m \leq 4$ ) in Abhängigkeit der Zusammensetzung durch Orbitalberechnungen theoretisch hergeleitet werden [345]. Die zur Leitfähigkeit des Gesamtsystems beitragenden Ionen sollten dabei mindestens 20% aller möglichen Plätze im amorphen Zustand einnehmen [346], so dass eine ausreichende Orbitalüberlappung der leitenden Ionen zur Ausbildung eines Leitungsbandes führt.

Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Phänomene der Leitfähigkeitsänderung bei Änderung der Kristallinität des Schichtmaterials kann ebenfalls im Rahmen der Perkolationstheorie interpretiert werden. Die aus den Auftragungen des spezifischen Widerstands der Abb. 4.83 ermittelte Zeit, die bis zum Erreichen eines konstanten Wertes nötig ist, lässt sich mit Beobachtungen im Rahmen der Perkolationstheorie in Einklang bringen. Bei einem Vergleich der Abb. 4.83 mit den Ergebnissen in Abb. 4.73 wird deutlich, dass ein Volumenanteil der beiden Phasen Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> von 47 Vol% gerade nach derjenigen Sinterzeit erreicht ist, ab der ein deutlicher Rückgang des spezifischen Widerstands eintritt. Diese Zeit ist zusätzlich in Abb. 4.83 (a) und (b) als gepunktete Linie dargestellt. Als charakteristische Zeiten der beiden Systeme Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ergeben sich für 900°C 2,4 h bzw. 10 h.

Ein geeigneter Parameter zur Beschreibung des Ladungstransports in einem Mehrphasensystem ist die Größe der Grenzfläche zwischen Phasen unterschiedlicher elektrischer Eigenschaften. Unter der Annahme einer statistischen Verteilung von Kugeln des Durchmessers  $G$  und einem Gesamtvolumenanteil  $\varphi(t)$  in einer amorphen Matrix lassen sich für die Anzahl der Kristallite pro Volumeneinheit  $n(t)$  bzw. deren Gesamtoberfläche  $A_K(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  die Beziehungen

$$n(t) = \frac{\varphi(t)}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{G}{2}\right)^3} \quad (5.4)$$

$$A_K(t) = 4\pi\left(\frac{G}{2}\right)^2 n(t) \quad (5.5)$$

folgern. Der Anteil der Kristallite, deren Oberfläche in Kontakt zur amorphen Matrix ist, beträgt lediglich  $(1 - \varphi(t))$ , wodurch sich für die Grenzfläche zwischen Kristalliten und amorpher Matrix  $A_G(t)$  die Beziehung

$$A_G(t) = A_K(t) \cdot (1 - \varphi(t)) = \frac{3\varphi(t) \cdot (1 - \varphi(t))}{\frac{G}{2}} \quad (5.6)$$

ergibt.

Die in Abb. 5.6 (a) und (b) für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  bzw.  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  dargestellten Verläufe der Grenzfläche zwischen kristalliner und röntgenamorpher Phase hat entgegengesetzte Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten. Während ein minimaler spezifischer Widerstand im Falle von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten nur während der Wachstumsphase der Kristallite registriert werden kann und für Sinterzeiten  $> 10$  h mit abnehmender Grenzfläche zwischen Kristalliten und amorphen Schichtanteilen kontinuierlich zunimmt, markiert das Überschreiten des Maximums von  $A_G(t)$  im Falle von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  das Erreichen des minimalen spezifischen Widerstands.

Die für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten bereits mehrfach postulierten Segregationsprozesse bei langen Sinterzeiten scheinen erst nach Erreichen der minimalen Grenzfläche zwischen Kristalliten und amorpher Phase, also nach vollständiger Kristallisation einzutreten. Dementsprechend ergibt sich kein direkter Zusammenhang zwischen  $A_G(t)$  und  $\rho$ . Entscheidend für die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit scheint im Falle von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ -Schichten jedoch neben der Größe der Grenzfläche zwischen Kristalliten und röntgenamorpher Phase vor allem der Volumenanteil des kristallinen Schichtmaterials zu sein, der nach Erreichen von 47 Vol% (gepunktete Linie) eine drastische Abnahme des spezifischen Widerstands zur Folge hat. Eventuell ablaufende Segregationsprozesse für lange Sinterzeiten spielen in Hinsicht auf elektrische Eigenschaften eine untergeordnete Rolle. Sobald zusammenhängende Pfade einer Phase hoher elektrischer Leitfähigkeit ( $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ) für Ladungsträger existieren, wird die Gesamtleitfähigkeit des Systems maßgeblich von dieser Phase beeinflusst, was anhand der Abb. 4.83 (S. 203) vor allem Auswirkungen auf die Mobilität der Ladungsträger hat, während die Ladungsträgerkonzentration keine Änderung zeigt. Die elektrische Charakteristik entspricht einem System paralleler Widerstände. Liegt der Volumenanteil unterhalb der Perkulationsgrenze, wird der Ladungsträgertransport durch weniger leitfähige Bereiche gestört, wodurch die Ladungsträgermobilität stark herabgesetzt ist. Das System ähnelt einer Schaltung serieller Widerstände.

Aus den Erkenntnissen lässt sich folgern, dass sich anhand der Perkulationstheorie vor allem die Entwicklung der elektrischen Eigenschaften von Schichten im System  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  während einer isothermischen Behandlung beschreiben lässt. Maßgeblichen Einfluss auf die

Erzielung bestmöglicher elektrischer Eigenschaften für Schichten von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  hat dabei neben einem Volumenanteil der ternären Phase von mindestens 47 Vol% auch die Minimierung der Grenzfläche zwischen Kristalliten und amorphen Schichtanteilen.

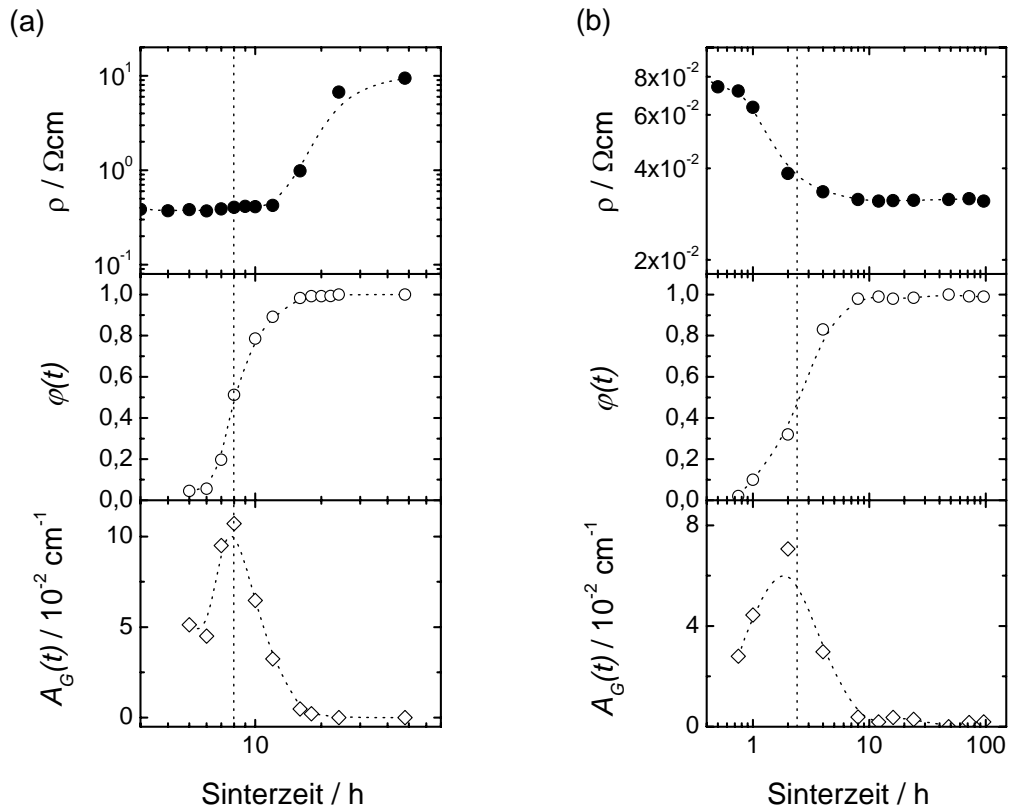


Abb. 5.6. Einfluss der Sinterzeit auf den spezifischen Widerstand, den Volumenanteil und die Grenzfläche zwischen Kristalliten und röntgenamorphen Schichtanteilen von (a)  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (550°C) und (b)  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  (900°C). Bezüglich der Herstellungs- und Behandlungsparameter s. Abb. 4.46 (550°C, S. 159) bzw. Abb. 4.83 (S. 203).

## 5.2 Elektronische Entartung

Anhand optischer Charakterisierungsmethoden konnte keine Aussage über den Grad der Entartung der hergestellten Schichten getroffen werden, da in keinem Fall der Einfluss des freien Elektronengases in Form der Plasmakante bis zu einer Wellenlänge von  $3\ \mu\text{m}$  beobachtet werden konnte (berechnete Plasmawellenlänge nach Drude  $> 15\ \mu\text{m}$ ). Während die Lage der Plasmawellenlänge maßgeblich von der Höhe der Ladungsträgerkonzentration abhängt, beeinflusst die Mobilität der Ladungsträger die Steigung der Reflexionskurve im Bereich der Plasmakante. Dies legt den Schluss nahe, dass in den untersuchten Schichten vor allem die Konzentration der Ladungsträger zu gering ist, die qualitative Ermittlung der Plasmawellenlänge zudem aufgrund niedriger Mobilitäten erschwert wird.

Anhand unterschiedlicher experimentell bestimmter Größen soll im Folgenden anhand geeigneter theoretischer Modelle die elektronische Struktur der hergestellten leitfähigen Materialien untersucht werden. Die Kenntnis des vorherrschenden Streumechanismus innerhalb des Schichtmaterials ist dabei von ebenso großem Interesse wie die Abhängigkeit unterschiedlicher Messgrößen von der Ladungsträgerkonzentration.

### 5.2.1 Streumechanismen

Der Transport von Ladungsträgern in realen dünnen Schichten unterliegt zahlreichen Einflüssen, welche bereits in Kap. 2.1.1.3 (S. 13) eingehend beschrieben wurden. Wie bereits in Kap. 2.1.1.3 anhand der Abb. 2.4 (S. 17) verdeutlicht werden konnte, ist die Art des vorherrschenden Streumechanismus entscheidend von der Höhe der Ladungsträgerkonzentration abhängig. Für Materialien geringer Entartung wird die beobachtete Mobilität der Ladungsträger demgemäß von Streuprozessen an Korngrenzen dominiert, wobei der Übergang vom Bereich der Korngrenzenstreuung zu dem der Streuung an ionisierten Störstellen vom Material und dem Herstellungsverfahren abhängen.

*Bruneaux et al.* ermittelten anhand von Hall-Messungen an sprühpyrolytisch hergestellten  $\text{SnO}_2$ -Schichten als Grenze für diesen Übergang eine Ladungsträgerkonzentration von  $5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$  und beobachteten für  $N < 5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$  eine gute Übereinstimmung der Abhängigkeit der Mobilität von der Konzentration der Ladungsträger mit der Theorie nach *Seto* [741]. Andere Untersuchungen deuten abhängig von der Anzahl der Verunreinigungen im Schichtmaterial auf die Dominanz der Korngrenzenstreuung gar für Ladungsträgerkonzentrationen oberhalb von  $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$  hin [100].

Die beiden dominierenden Streuprozesse in den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten sollten die Korngrenzenstreuung und die Streuung an ionisierten bzw. neutralen Störstellen darstellen. Eine Identifikation des in TCO-Schichten vorherrschenden Streumechanismus kann aus einer Auftragung der Mobilität der Ladungsträger gegen deren Konzentration erfolgen. Abb. 5.7 gibt einen Überblick über Ergebnisse der elektrischen Charakterisierungen von Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) und  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  ( $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ ). Die Variation der aufgetragenen Werte wurde im Wesentlichen durch unterschiedlich lange Sinterzeiten erzielt. Darüber hinaus ist sowohl der Einfluss der Streuung an ionisierten Störstellen (SIS) in stark entarteten Halbleitern nach *Johnson* (vgl. Gl. (2.12),

S. 13) als auch der Streuung an Korngrenzen (KGS) nach *Seto* (vgl. Gl. (2.13), S. 14) für unterschiedliche Werte der Potentialbarriere  $\Phi_b$  auf die Ladungsträgermobilität aufgetragen.

Die große Varianz der beobachteten Messwerte ist eine Folge von Prozessen, denen das Schichtmaterial während des isothermischen Sintervorgangs unterliegt (s. graue Pfeile in Abb. 5.7). Während ein reiner Einfluss der Streuung an ionisierten Störstellen auf die Mobilität eine Abhängigkeit von  $\mu \propto N^{-2/3}$  zur Folge hätte, legt ein Vergleich der theoretisch berechneten Kurven der Korngrenzenstreuung mit den aufgetragenen experimentellen Werten die Vermutung nahe, dass der vorherrschende Streumechanismus in allen hergestellten Schichten die Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen nach dem Modell von *Seto* darstellt. Der Einfluss der Streuung an ionisierten Störstellen auf die elektrischen Eigenschaften ist vernachlässigbar.

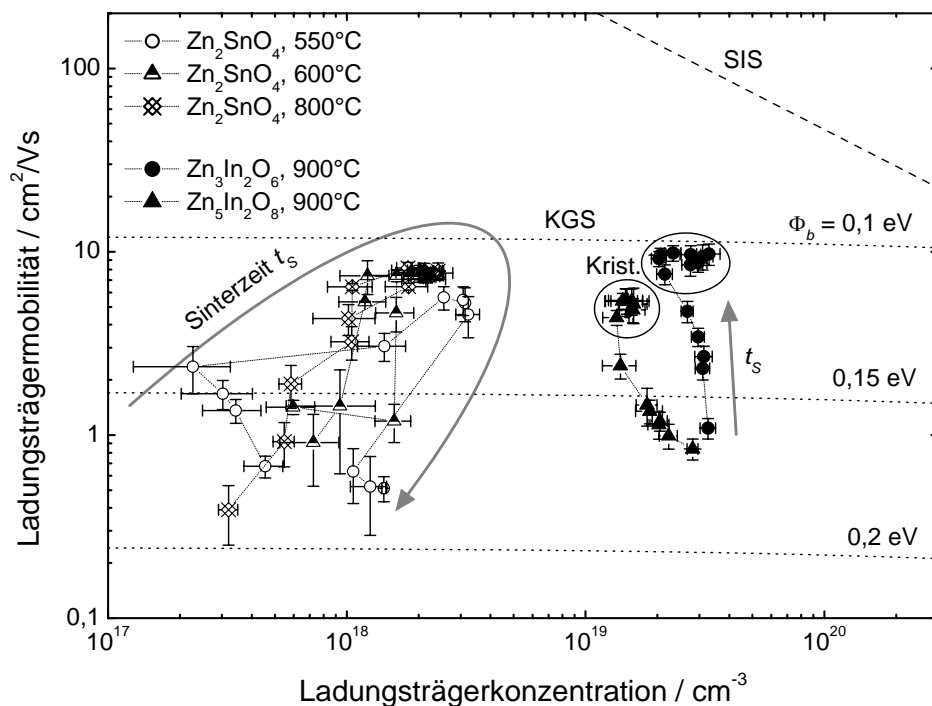


Abb. 5.7. Korrelation von Ladungsträgermobilität und -konzentration von Schichten der Systeme ZnO - SnO<sub>2</sub> (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) und ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bzw. Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Die gestrichelte Linie gibt den anhand der Theorie nach *Johnson* berechneten Einfluss der Streuung an ionisierten Störstellen (SIS) wider (s. Gl. (2.12), S. 13), gepunktete Kurven stellen den Einfluss der Korngrenzenstreuung (KGS) für unterschiedliche Werte der Potentialbarriere  $\Phi_b$  nach *Seto* dar (s. Gl. (2.13), S. 14). Graue Pfeile geben den ungefähren Verlauf der Zeit während eines Sinterprozesses an. Die für das System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingekreisten Punkte stellen kristallines Schichtmaterial dar (vgl. Abb. 4.83, S. 203).

Der fortschreitende Sinterprozess bewirkt bei Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>- bzw. Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Schichten eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften. Mit zunehmender Sinterzeit kommt es so zu einem Anstieg der Mobilität um den Faktor 9 (Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) bzw. 6 (Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), während die Ladungsträgerkonzentration kaum abfällt. Kristalline Schichten (Kreise, vgl. Abb. 4.83, S. 203) zeigen die höchsten Ladungsträgermobilitäten. Nach der Theorie von *Seto* ist dieser Umstand im Wesentlichen auf einen Rückgang der Potentialbarrieren von ca. 0,15 auf 0,1 eV zurückzuführen. Die in diesen Schichten ermittelten Ladungsträgerkonzentrationen sind bei



vergleichbarer Mobilität im Durchschnitt um ein bis zwei Größenordnungen höher als in  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten.

Eine vergrößerte Auftragung der bereits in Abb. 5.7 dargestellten Werte von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten zeigt Abb. 5.8. Hier wird deutlich, dass sich die besten elektrischen Eigenschaften abhängig von der Sinter Temperatur nach unterschiedlichen Sinterzeiten ergeben. Eine mit zunehmender Sinterzeit fortschreitende Verdichtung und Kristallisation des Schichtmaterials gewährleistet den Ladungstransport, nach Überschreiten einer gewissen Zeit kann jedoch ein Rückgang sowohl der Ladungsträgermobilität als auch der -konzentration beobachtet werden. Dies wird insbesondere für Schichten deutlich, die bei 550 und 600°C behandelt wurden. Während bei 550°C zu Beginn des Sinterprozesses sowohl Ladungsträgerkonzentration als auch -mobilität gering sind, steigen beide Größen bei Erreichen eines bestimmten Kristallisationsgrades (s. Kreise in Abb. 5.8), um für lange Sinterzeiten wieder abzufallen. Die Veränderung des spezifischen Widerstands während des Sinterns bei 600°C ist im Gegensatz dazu im Wesentlichen auf eine Änderung der Mobilität zurückzuführen (Änderung um den Faktor 7). Die hohe Kristallisationskinetik bei 800°C bedingt die zu Beginn des Sinterprozesses beobachtete hohe Ladungsträgermobilität und -konzentration, die jedoch beide für lange Sinterzeiten um den Faktor 20 abfallen. Im Rahmen des Modells von *Seto* entspricht dieser Verlauf der elektrischen Eigenschaften einem Anstieg der intergranularen Potentialbarrieren von 0,1 auf bis zu 0,2 eV.

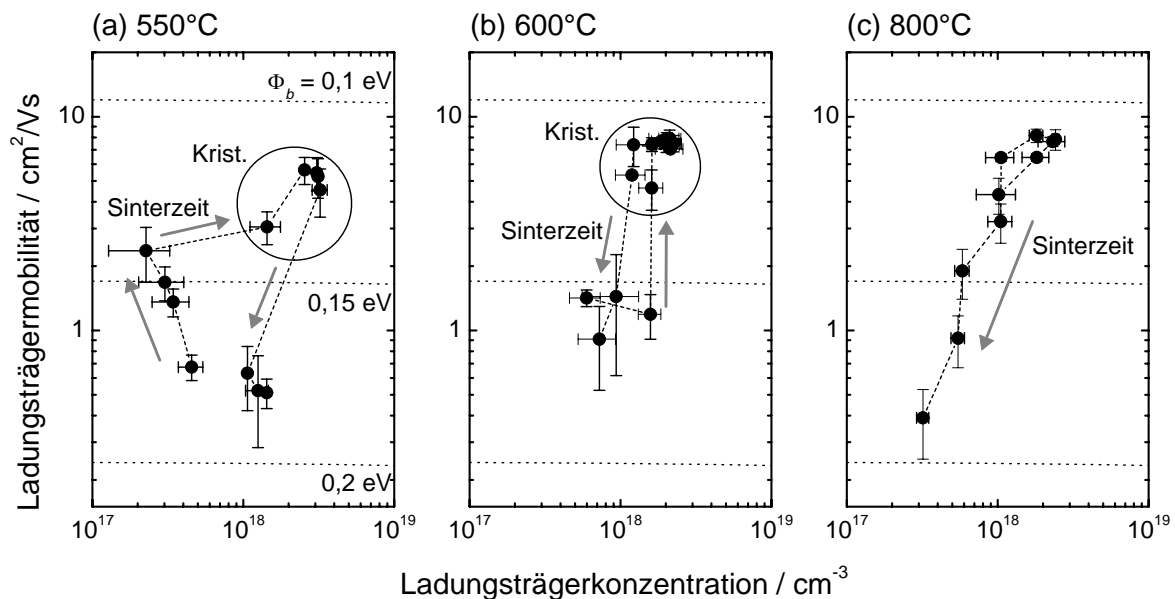


Abb. 5.8. Korrelation von Ladungsträgermobilität und -konzentration von Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ). Die gepunkteten Kurven stellen den Einfluss der Korngrenzstreuung (KGS) für unterschiedliche Werte der Potentialbarriere  $\Phi_b$  nach *Seto* dar (s. Gl. (2.13), S. 14). Graue Pfeile geben den Verlauf der Zeit während eines Sinterprozesses an. Die für 550 und 600°C mit Kreisen gekennzeichneten Punkte symbolisieren Schichten mit ersten deutlichen Reflexen von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .

Übliche Werte für Potentialbarrieren in polykristallinen Schichten stark entarteter TCO-Materialien betragen 0,01 eV (gesputtertes ITO [55]) bis 0,1 eV (Sol-Gel AZO [81]).

Die hier für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten abgeschätzten Werte von nahezu 0,2 eV legen den Schluss nahe, dass der Transport von Ladungsträgern über die Korngrenzen hinweg stark gestört ist. Somit zeigen alle hier untersuchten Schichtmaterialien Segregationsprozesse, die am ehesten Fall 3 aus Kap. 2.1.1.3 (S. 13) entsprechen.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen wurde deutlich, dass während des Sinterprozesses die Änderung der elektrischen Eigenschaften im Wesentlichen auf eine Änderung der Mobilität der Ladungsträger zurückzuführen ist. Eine Korrelation der Ladungsträgermobilität mit der Kristallitgröße im Verlauf des isothermischen Sinterprozesses macht deutlich, dass diese Störung im Falle von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten stärker ausgeprägt ist als im Falle von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ - bzw.  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ -Schichten. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass anhand von XRD-Spektren nach Erreichen der maximalen Kristallitgröße keine Veränderung mit zunehmender Sinterzeit im Schichtmaterial festgestellt werden konnte, eventuell ablaufende Ausscheidungsprozesse liegen unterhalb der Detektionsgrenze dieser Messmethode.

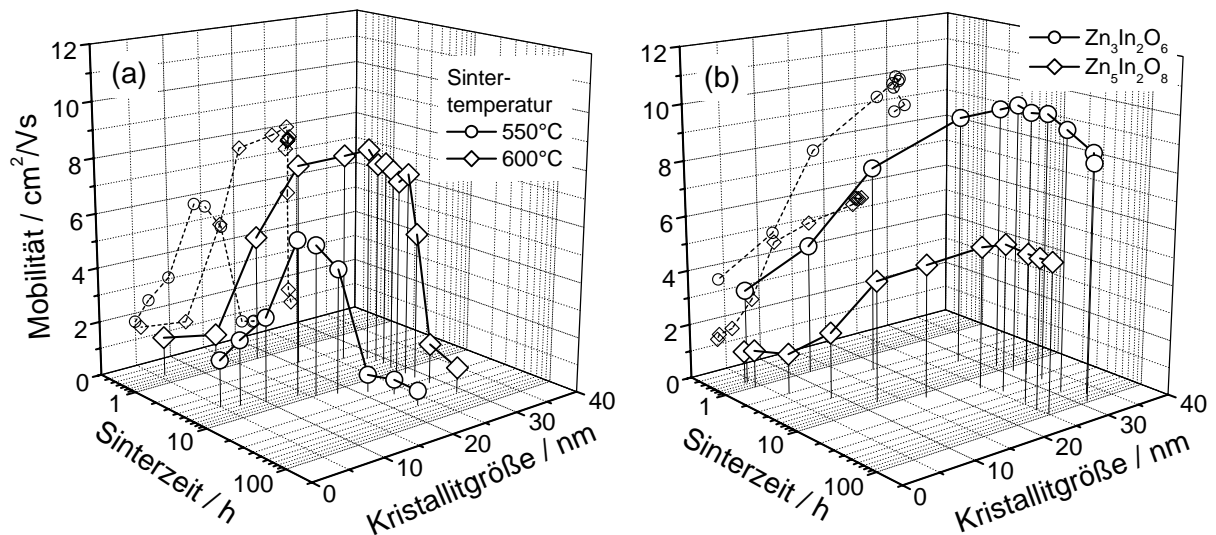


Abb. 5.9. Entwicklung der Ladungsträgermobilität während des isothermischen Sinterprozesses von (a)  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten nach unterschiedlicher Sintertemperatur, (b) Schichten von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  (60 mol% Zn) bzw.  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  (70 mol% Zn). Zusätzlich zu der dreidimensionalen Darstellung ist eine Projektion der Daten auf die Ebene Kristallitgröße/Mobilität angegeben.

Anhand der Abb. 5.9 (a) ist ersichtlich, dass für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  bei einer Sintertemperatur von 550°C bereits vor Erreichen der maximalen Kristallitgröße ein Rückgang der Ladungsträgermobilität zu verzeichnen ist, während diese bei 600°C erst nach vollständiger Kristallisation abfällt. Beide Beobachtungen sind auf Segregationseffekte an den Korngrenzen zurückzuführen, welche bei der für niedrige Temperaturen notwendigen längeren Sinterzeiten bereits während des Kristallwachstums stattfinden. Diese Vermutung wurde bereits in den Kap. 5.1.1 und 5.1.2 anhand der Abläufe während der Kristallisation geäußert und findet an dieser Stelle Bestätigung. Deutlich wird dies auch in einem Vergleich mit entsprechenden Kurvenverläufen für Schichten von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  (Abb. 5.9 (b)), in denen keine Abnahme der Ladungsträgermobilität mit zunehmender Kristallitgröße bzw. Sinterzeit zu beobachten ist.

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass in Schichten von XRD-phasenreinem  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  mit zunehmendem Energieeintrag Ausscheidungsprozesse an Korngrenzen stattfinden, welche nicht nur das Kristallwachstum stören (s. Kap. 5.1), sondern auch die elektrische Leitfähigkeit negativ beeinflussen. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass lokale Inhomogenitäten in der chemischen Zusammensetzung hohe Störpotentiale zur Folge haben. Diese Prozesse konnten für Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  nicht beobachtet werden. In diesen Schichten herrscht auch die Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen vor, für lange Sinterzeiten wird jedoch eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften erreicht.

### 5.2.2 Kristallografische Morphologie

Aus der Literatur ist bekannt, dass die kristallografische Morphologie von Schichtmaterial entscheidenden Einfluss auf makroskopische elektrische Eigenschaften hat. Wie bereits erwähnt, beobachtete beispielsweise *Schuler et al.* [634], dass durch eine nass-chemische Aufbringung sehr vieler dünner Einzelschichten ( $20 \times 4 \text{ nm}$ ) zu kolumnarem Kristallitwachstum führt und auf diese Weise im Gegensatz zu Schichtmaterial mit granularer Kristallitmorphologie sehr viel niedrigere spezifische Widerstände erzielt werden können (kolumnar  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ , granular  $3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  bei gleicher Schichtdicke). Entscheidend hierbei ist neben einer höheren Dichte der Schicht kolumnarer Kristallite (95% statt 75% d. Th.) ein geringerer Anteil von Korngrenzen im Schichtmaterial, was letztlich zu geringerer Korngrenzenstreuung führt.

Auch für Schichten dieser Arbeit, für die ausschließlich granulare Kristallite beobachtet wurden, ist davon auszugehen, dass eine Aufbringung zahlreicher dünner Einzelschichten zu dichterem Schichtmaterial kolumnarer Kristallitmorphologie führt, wodurch eine Erniedrigung des spezifischen Widerstands um den Faktor eins bis zwei resultieren sollte. Da die Zielsetzung dieser Arbeit jedoch nicht eine Optimierung der kristallografischen Morphologie der abgeschiedenen Materialien umfasste, wurden diese Einflüsse nicht näher untersucht.

### 5.2.3 Optische Bandlücke

In stark entarteten Halbleitern ist die Größe der optischen Bandlücke erheblich abhängig von der Besetzung einzelner Zustände in der Nähe von Valenzbandmaximum bzw. Leitungsbandminimum [39]. Wesentlichen Einfluss üben dabei die Anzahl der Ladungsträger aus. Neben einer Aufweitung der Bandlücke nach *Burstein* und *Moss* zeigt eine weitere Zunahme der Ladungsträgerkonzentration den gegenläufigen Effekt: zahlreiche gegenseitige Wechselwirkungen von Elektronen und Störstellen untereinander haben eine Verkleinerung der Bandlücke zur Folge (s. Kap. 2.1.1.1, S. 9). *Dietrich et al.* beobachteten beispielsweise nach einer Temperaturbehandlung von ITO-Schichten in einer  $\text{O}_2$ -armen Atmosphäre einen Anstieg der optischen Bandlücke und erklärten diesen Befund mit einem Rückgang des Sauerstoffüberschusses und der damit verbundenen Akzeptorzustände innerhalb der Bandlücke [732]. Des Weiteren können Gitterstörungen die Größe der Bandlücke

beeinflussen: Infolge einer Gitterausdehnung von 1% konnte eine Abweichung von 0,15 eV vom ursprünglichen Wert festgestellt werden [732].

Die Ermittlung der optischen Bandlücken von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten erfolgte bereits in Kap. 4.2.4.3 (S. 163), die optische Charakterisierung von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ -Schichten behandelte Kap. 4.3.4.3 (S. 205). Eine Korrelation mit Ergebnissen elektrischer Messungen der Schichtmaterialien (s. Abb. 4.53, S. 163 im Falle des  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) verdeutlicht die primäre Abhängigkeit der optisch ermittelten Bandlücke von der Ladungsträgerkonzentration. Eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration wurde durch unterschiedlich lange Formiergasbehandlungen von Teilstücken einer größeren Probe realisiert. Somit konnte eine Konstanz der chemischen Zusammensetzung, kristallografischen und morphologischen Erscheinung im Vorfeld der Formiergasbehandlung sichergestellt werden. Stichprobenartige Analysen mittels XRD, EDX und AFM belegten auch nach der Behandlung keine Änderung dieser Parameter.

Gemäß der Arbeiten von *Burstein* und *Moss* sollte sich im Falle entarteter Halbleiter gemäß Gl. (2.2) (S. 10) eine Aufweitung der optischen Bandlücke in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration ergeben. Abb. 5.10 zeigt die Auftragung der optisch ermittelten Bandlücken gegen  $N^{2/3}$  für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten und bestätigt aufgrund der beobachteten linearen Abhängigkeit der aufgetragenen Größen ein *Burstein-Moss*-Verhalten mit Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich  $9,6 \times 10^{16} \leq N \leq 4,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Anhand der Auftragung lässt sich eine intrinsische Bandlücke von  $E_{g_0} = 3,82 \text{ eV}$  ermitteln (s. Gl. (2.4), S. 11).

Auch im Falle von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ -Schichten ergibt sich nach entsprechender Auftragung ein analoges Verhalten der optischen Bandlücke in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration (s. Abb. 5.10). Die für dieses Material ermittelte intrinsische Bandlücke von  $E_{g_0} = 2,69 \text{ eV}$  ist dabei deutlich kleiner als jene von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .

Die nach *Burstein* und *Moss* ermittelte Abhängigkeit  $\Delta E_g^{BM} \propto N^{2/3}$  konnte bereits für zahlreiche TCO-Materialien wie ZnO [358] und FTO [733] beobachtet werden, wobei diese Materialien selbst bis zu Ladungsträgerkonzentrationen von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  lediglich eine Zunahme der optischen Bandlücke zeigten, bei Schichten von  $\text{SnO}_2$  [39], ZnO:Ga [734] und  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  [332] hingegen für ähnlich hohe Ladungsträgerkonzentrationen eine Verkleinerung der Bandlücke zu verzeichnen ist. Des Weiteren konnte der *Burstein-Moss*-Effekt in Schichten von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  [372], CdO [40] und ITO [38] festgestellt werden.

Die mit steigender Ladungsträgerdichte zunehmende Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander hat eine dem *Burstein-Moss*-Effekt gegenläufige Wirkung [735]. Aufgrund der Konkurrenz beider Effekte werden bei experimentellen Untersuchungen oft von dem in Gl. (2.2) (S. 10) angegebenen Exponenten  $2/3$  abweichende Abhängigkeiten der Bandlücke von der Ladungsträgerkonzentration beobachtet. Während für AZO beispielsweise Werte zwischen  $1/3$  und  $2/3$  ermittelt wurden [37,736,737], konnte bei ZnO:Ga ein Exponent von  $3/5$  beobachtet werden [220].

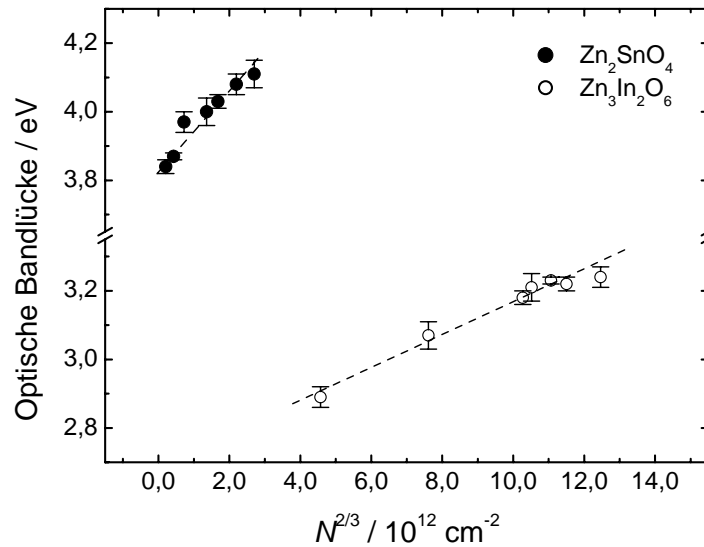


Abb. 5.10. Abhängigkeit der optisch ermittelten Bandlücke von der Ladungsträgerkonzentration für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ - (s. Kap. 4.2.4.3 bzw. Abb. 4.53, S. 163) bzw.  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ -Schichten nach dem Formalismus von *Burstein* und *Moss* (Gl. (2.2), S. 10). Die Variation der Ladungsträgerkonzentration erfolgte durch unterschiedlich lange Formiergasbehandlungen ähnlicher Proben bei konstanter Temperatur.

Anhand der hier gewonnenen Erkenntnisse lässt sich folgern, dass sich die Ladungsträgerkonzentrationen der im Rahmen der Arbeit hergestellten  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ - und  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ -Schichten gemäß dem *Mott-Kriterium* (s. Kap. 2.1.1.1, S. 9) unterhalb des kritischen Wertes befindet, ab dem mit einer Verkleinerung der optischen Bandlücke zu rechnen wäre. Dieser Umstand könnte ein Hinweis darauf sein, dass Donatorzustände teilweise lokalisiert sind und Potentialbarrieren für den Ladungsträgertransport darstellen [738,739]. Des Weiteren lässt der lineare Zusammenhang beider Größen darauf schließen, dass die effektive Masse der Ladungsträger in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich als konstant angenommen werden kann, wobei Materialien wie z. B. ITO eine von der Höhe der Ladungsträgerkonzentration abhängige effektive Masse zeigen [740]. Die anhand der Auftragung ersichtliche unterschiedlich große Steigung der Geraden lässt auf unterschiedlich große effektive Elektronenmassen beider Materialien schließen. Analog zu dem nach *Burstein* und *Moss* ermittelten Verhalten von Halbleitern ergibt sich also sowohl für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ - als auch für  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ -Schichten eine Korrelation zwischen Ladungsträgerkonzentration und optischer Bandlücke.

## 5.2.4 Austrittsarbeit

Eine genauere Analyse des Einflusses der Ladungsträgerkonzentration auf die Austrittsarbeit von Schichten, welcher bereits in Kap. 4.2.4.2 (Abb. 4.49, S. 163) für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  dargestellt wurde, zeigt ebenfalls eine Korrelation von  $\phi \propto N^{2/3}$  [741], wobei im Falle von  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ -Schichten, wie anhand der Abb. 5.11 ersichtlich, eine stärkere Abweichung der Messwerte von der Idealgeraden zu beobachten ist. Die hier untersuchten Schichtmaterialien weisen demgemäß trotz mäßiger Ladungsträgerkonzentrationen von maximal  $4,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Charakteristika stark entarteter Halbleiter auf und folgen der Theorie nach *Burstein* und *Moss* (s. Gl. (2.2), Kap. 2.1.1.1, S. 9). Auch hier ergibt sich für beide Materialien eine unterschiedlich starke Steigung der Geraden, also unterschiedlich große effektive Elektronenmassen.

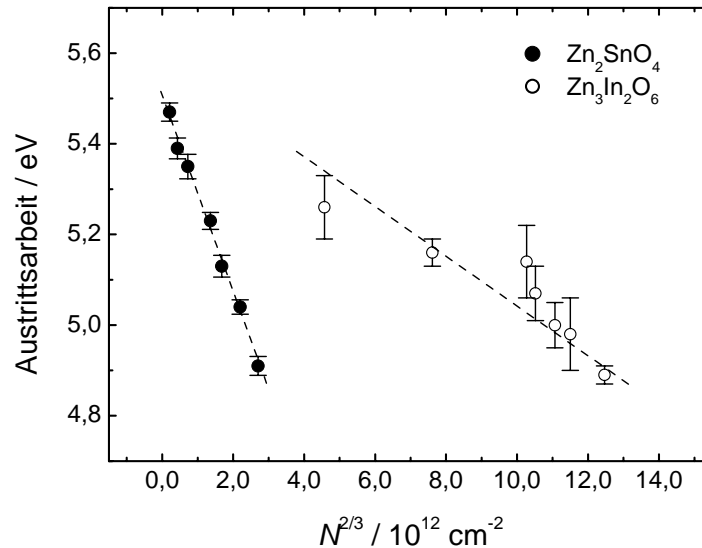


Abb. 5.11. Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf die Austrittsarbeit von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ - (vgl. Abb. 4.49, S. 163) und  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ -Schichten, gesintert bei  $550^\circ\text{C}$  während 12 h bzw.  $900^\circ\text{C}$  während 24 h (Variation von  $N$  analog zu Abb. 5.10).

Qualitativ betrachtet bewirkt ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration ein Anwachsen der Fermi-Energie  $E_F$  und damit gemäß Gl. (2.20) (Kap. 2.1.1.5, S. 21) ein Rückgang der Austrittsarbeit des Materials. Der sich durch die Auftragung ergebende lineare Zusammenhang legt den Schluss nahe, dass es durch den Anstieg der Ladungsträgerdichte tatsächlich zu einem Anheben des Fermi-Niveaus innerhalb des Leitungsbandes kommt, vor dem Hintergrund, dass auch eine Auftragung der optischen Bandlücke gegen  $N^{2/3}$  nach *Burstein* und *Moss* (s. Gl. (2.2), Kap. 2.1.1.1, S. 9) einen linearen Zusammenhang zeigt [742,743]. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass diese Untersuchungen vor allem an ITO-Schichten durchgeführt wurden, welche ein den hier gemachten Beobachtungen analoges Verhalten zeigen [53,744].

### 5.3 Eignung der Materialien als TCO

Eine Beurteilung der hergestellten Schichten bezüglich deren Eignung als transparente leitfähige Systeme erfolgt in direktem Vergleich zu bereits bekannten bzw. angewandten Materialien, wobei unterschiedliche Herstellungsverfahren berücksichtigt werden.

Als grundlegendes Problem nass-chemisch hergestellter, kristalliner Materialien gilt deren Inhomogenität bezüglich der Zusammensetzung von Körnern und Korngrenzen, insbesondere bei granularem Kristallitwachstum des Schichtmaterials, wie es die hier hergestellten Schichten aufwiesen. Der nach der Probenherstellung vorliegende amorphe, gelartige Zustand enthält auch nach einer Vortrocknung bei geringen Temperaturen noch beträchtliche Mengen an organischen Bestandteilen, zudem weist das System meist eine hoch poröse Struktur auf. Die sich daraus ergebende Notwendigkeit einer Nachbehandlung bei hohen Temperaturen zum Austreiben organischer Bestandteile und Erreichen eines gewissen Grades der Verdichtung fördert meist eine lokale Veränderung der chemischen Zusammensetzung, im Falle metastabiler fester Lösungen kommt es beispielsweise zu Segregationsprozessen im Bereich der Korngrenzen. Diese lokalen Variationen der Zusammensetzung wirken sich insbesondere auf den Transport von Ladungsträgern über die Korngrenzen hinweg störend aus.

Im Falle säulenförmig wachsender Kristallite sind diese Prozesse selten zu beobachten. Diese können durch die Wahl eines geeigneten Abscheidungsverfahrens realisiert werden, welches einen sukzessiven Materialtransport zum Substrat gewährleistet, so z. B. durch physikalische Gasphasenabscheidung [745], Sprüh-Pyrolyse oder Tauchbeschichtung mit vielen sehr dünnen Einzelschichten [94,668]. Eine weitere Möglichkeit der Minimierung von Korngrenzeffekten besteht in der Abscheidung (röntgen-) amorpher Materialien. So konnten bereits hohe Leitfähigkeiten (bis zu  $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) in Schichten amorpher Materialien der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{ZnSn}_x\text{O}_y$  und  $\text{ZnIn}_x\text{O}_y$  vor allem durch PLD- bzw. Sputter-Abscheidung aufgrund hoher Ladungsträgerdichten ( $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ) erzielt werden, welche zum Teil diejenigen kristallinen Materials übertrafen [266,304,390]. Ein möglicher Grund dieser teilweisen Überlegenheit amorpher gegenüber kristallinen Schichten kann die leichtere Generierung von Sauerstofffehlstellen im gestörten Gitter darstellen [746,747].

Bis auf wenige Ausnahmen zeigten auch Schichten, die im Rahmen der Arbeit hergestellt wurden, nach vollständiger Aushärtung im amorphen Zustand höhere Leitfähigkeit als nach einsetzender Kristallisation. Dies konnte insbesondere für Schichten des Systems  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  beobachtet werden (s. Kap. 4.2.4.2, S. 156). Lag darüber hinaus nach XRD-Maßstäben phasenreines  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  vor, so stellte sich nach längerer Sinterzeit bei höheren Temperaturen eine Abnahme des spezifischen Widerstandes ein, was auf zunehmende Störung des Ladungstransportes aufgrund einsetzender Segregationseffekte von in der Hauptphase unlöslichen Bestandteilen an Korngrenzen schließen lässt.

Neben diesen strukturellen Faktoren sind materialspezifische Faktoren zu berücksichtigen. Die in  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  beobachtete Leitfähigkeit konnte in dieser Arbeit erst nach einer Formiergasbehandlung erzielt werden. Dieser Effekt wurde bereits in Kap. 2.1.1.4 (S. 18) erläutert, wobei unterschiedliche Mechanismen für die Ladungsträgergenerierung verantwortlich gemacht werden können. Eine Nachbehandlung in reduzierender Atmosphäre zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit erübrigt sich dann, wenn während der

Schichtabscheidung, wie im Falle physikalischer Methoden (Sputtern), bereits ein Sauerstoffdefizit vorliegt. Ein weiterer Mechanismus der Ladungsträgergenerierung im Falle von TCO-Materialien mit Spinell-Struktur ist eine Selbstdotierung, d. h. beispielsweise Sn auf Zn-Plätzen, welche durch leichte Abweichungen von der Idealstöchiometrie hervorgerufen werden kann [114].

Bei gleicher Herstellungsmethode zeigen Schichten von  $Zn_2SnO_4$  gemäß Literatur grundsätzlich eine im Vergleich zu herkömmlichen TCO-Materialien (ITO, AZO, ATO,  $Cd_2SnO_4$ ) niedrigere Mobilität. Die Ursache dieses Befunds wird mit einer Störung der Kantenverknüpfung der Oktaeder in der Spinellstruktur in Folge einer Verkippung der Oktaeder gegeneinander in Verbindung gebracht [314], wodurch Relaxationszeiten resultieren, die ein bis zwei Größenordnungen kürzer als die herkömmlicher TCOs sind [312]. Diese Tatsache lässt  $Zn_2SnO_4$  aus der Sicht mancher Arbeiten als ungeeignet für TCO-Anwendungen erscheinen [622]. Zur Umgehung der Nachteile, die sich aus einer gestörten Kristallstruktur ergeben, ist auch in diesem Fall amorphes Material zu bevorzugen.

Hohe In-Preise aufgrund nachlassender Rohstoffressourcen führen zu Bestrebungen, den In-Gehalt kommerzieller TCO-Schichten zu minimieren, obwohl ITO bis heute die besten TCO-Eigenschaften aufweist. Auch im Falle multinärer Verbindungen weisen In-haltige Materialien erhöhte Leitfähigkeiten auf, was vor allem durch die Untersuchung von Phasendiagrammen der Systeme Cd-In-Sn-O [308,748], Zn-In-Sn-O [380] und Ga-In-Sn-O [119] festgestellt werden konnte. So zeigen die homologen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $Zn_kIn_2O_{k+3}$  in der Regel bessere elektrische Eigenschaften mit zunehmendem relativem In-Gehalt [391,400] und auch Schichten, die im Rahmen der Arbeit hergestellt wurden, zeigten diesen Trend:  $Zn_3In_2O_6$  wies einen niedrigeren spezifischen Widerstand auf als  $Zn_5In_2O_8$ . Neben diesen kristallinen ternären Phasen, welche erst bei hohen Temperaturen erhalten wurden ( $900^\circ C$ ), zeigten auch amorphe Schichten, welche lediglich bei  $600^\circ C$  gehärtet wurden, vergleichbare elektrische Eigenschaften.

Ein direkter Vergleich des spez. Widerstandes unterschiedlicher TCO-Materialien verdeutlicht die Unterlegenheit des Sol-Gel-Prozesses gegenüber physikalischen Verfahren in Hinsicht auf den minimal erreichbaren Widerstand. Abb. 5.12 verdeutlicht dies und beinhaltet neben den Ergebnissen der besten Schichten dieser Arbeit auch Ergebnisse von Schichten der Literatur vergleichbarer Zusammensetzung bzw. von Schichten ‚klassischer‘ TCOs (ITO, ATO, FTO, AZO). Während lediglich im Falle amorpher Schichten des Systems ZnO -  $SnO_2$  Ergebnisse erzielt werden konnten, die mit denen physikalisch abgeschiedener Schichten vergleichbar sind, weisen PVD-Schichten des Systems ZnO -  $In_2O_3$  bzw. üblicher TCOs um ein bis zwei Größenordnungen niedrigere spezifische Widerstände auf.

Anwendungsgebiete für  $Zn_2SnO_4$ -Schichten beschränken sich im Wesentlichen auf solche, für die eine hohe Leitfähigkeit des TCO-Materials nicht gewünscht bzw. notwendig ist. Sinnvoll erscheint der Einsatz in Gas-Sensoren [363,749], als Pufferschicht in Solarzellen [262,265,266] und als antistatische Schichten. Ein Einsatz als transparente Elektroden wäre nur bedingt denkbar.

Bezüglich hoher Anforderungen an TCO-Materialien zukünftiger Anwendungen scheint das System ZnO -  $In_2O_3$  nicht zuletzt wegen einer potenziellen Einsparung des Rohstoffes Indium als geeignete Alternative zu bestehenden Systemen. Die hohe Vielfalt an homologen Verbindungen der allgemeinen Formel  $Zn_kIn_2O_{k+3}$  ermöglicht es, das Schichtmaterial durch eine Variation der Zusammensetzung den Anforderungen anzupassen.



Schichten von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  mit einem Sb-Gehalt von ca. 60 mol% beinhalteten  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  als kristallinen Hauptbestandteil, zeigten demgemäß eine gewisse Leitfähigkeit, welche jedoch vermutlich aufgrund des Sn-Gehalts unterhalb der von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -Schichten lag. Während über erfolgreiche Anwendung von  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  als sensorisches Material für gasförmige Verbindungen berichtet wurde [750], sollte in zukünftigen Arbeiten eine Untersuchung phasenreiner  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ -Schichten erfolgen.

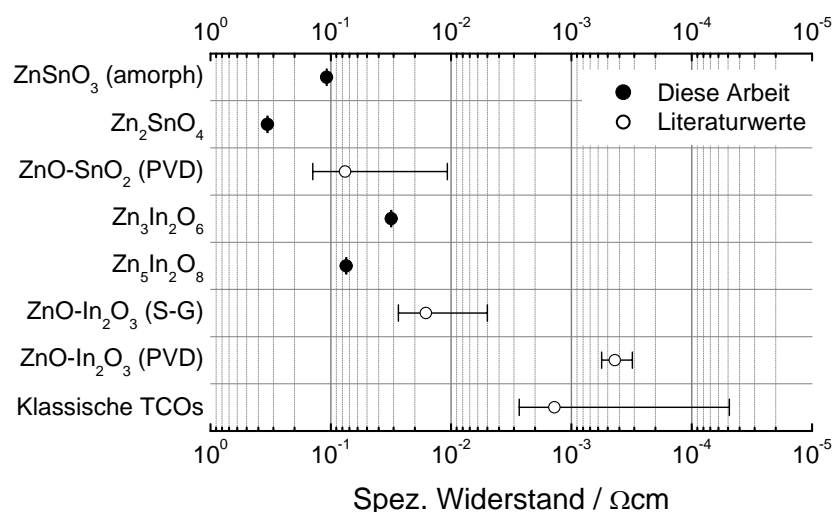


Abb. 5.12. Vergleichende Übersicht von Werten des spezifischen Widerstandes von Schichten dieser Arbeit (beste Werte) und analoger Systeme der Literatur. Zur Berechnung der Mittelwerte von Schichten der Systeme  $\text{ZnO-SnO}_2$ ,  $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$  und ‚klassischer‘ TCOs (S-G und PVD) wurden Literaturwerte der Tab. 2.5 (S. 53), Tab. 2.6 (S. 55) und Tab. 2.8 (S. 60) herangezogen (S-G: Sol-Gel).

Sowohl für Schichten von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  als auch  $\text{GaSbO}_4$  konnte keine Leitfähigkeit registriert werden. Die hohe optische Bandlücke dieser Verbindungen hat eine Transparenz bis in den nahen UV-Bereich zur Folge, als TCO-Materialien erscheinen sie jedoch ungeeignet. Während  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  als lumineszierendes Material bekannt ist [681,751], konnte für die Verbindung  $\text{GaSbO}_4$  lediglich ein kristallografisches Interesse festgestellt werden [752].

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen der Kap. 5.1 (S. 241) und 5.2 (S. 254) folgern, dass eine Segregation von Verunreinigungen bzw. Zweitphasen hauptverantwortlich für einen gestörten Ladungstransport sind. In diesem Fall ist der amorphe Zustand des Schichtmaterials zu bevorzugen, der beobachtete Grad der Entartung sollte höhere Leitfähigkeiten um den Faktor eins bis zwei durch Steuerung der Kristallmorphologie ermöglichen.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

*Abschließend werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit in komprimierter Form wiedergegeben und nochmals auf prinzipielle Beobachtungen hingewiesen.*

*Der im Anschluss gegebene Ausblick soll sowohl auf zukünftige potenzielle Arbeiten, aufbauend auf Erkenntnissen dieser Arbeit, hinweisen, als auch eine Abschätzung allgemeiner Tendenzen auf dem Gebiet der TCO-Forschung abgeben.*

## 6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Schichten von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  und  $\text{GaSbO}_4$  erfolgreich auf Glas aufgebracht werden. Die mittels des Verfahrens der Flüssigfilmbeschichtung auf Basis des Sol-Gel-Prozesses abgeschiedenen Schichten wiesen bei korrekter Formulierung der Beschichtungslösungen eine hohe optische Qualität mit einer Transparenz im Sichtbaren von  $\leq 90\%$  und Trübungen  $\leq 0,1\%$  in Verbindung mit geringen mittleren Rauwerten von 1 - 5 nm auf.

Aufgrund einer im Rahmen des Sol-Gel-Verfahrens notwendigen Auslagerung abgeschiedener Schichten bei erhöhten Temperaturen führen die dabei stattfindenden Ausscheidungsprozesse zu einer Bildung von Inhomogenitäten im kristallinen Schichtmaterial. Finden diese Segregationsprozesse bevorzugt an Korngrenzen statt und weist die segregierte Phase verminderte elektrische Leitfähigkeit auf, so ist der Transport der Ladungsträger über die Korngrenzen hinweg gestört. Demgemäß konnte durch ein Vergleich der elektrischen Messgrößen mit theoretischen Modellen die Korngrenzenstreuung als der dominierende Streuprozess identifiziert werden. Die eingeschränkte Ladungsträgermobilität der hergestellten Schichten ließ je nach Kristallisationszustand des Schichtmaterials auf Höhen der intergranularen Potentialbarrieren von 0,1 bis 0,2 eV schließen. Die anhand von optischen Messungen festgestellte Polydispersität der Kristallitgrößenverteilung und damit das Vorliegen nanokristalliner Bereiche begünstigt eine Phasenseparation, da die thermodynamische Stabilität metastabiler fester Lösungen mit abnehmender Kristallitgröße abnimmt. Zudem wiesen alle Schichten eine granulare Kristallitmorphologie auf.

Die zu Beginn der Arbeit mittels einer Pipettierroboters durchgeführten quasikombinatorischen Untersuchungen zur Ermittlung geeigneter Precursor-Systeme führten zu der Erkenntnis, dass bei der Verwendung alkoholischer Lösungen chaotroper Verbindungen (z. B.  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ) der Zusatz von Lösungsadditiven zur Verbesserung der Benetzungseigenschaften der Lösungen und der Oberflächenmorphologie der Schichten notwendig ist. Zusätzlich zeigte sich, dass die Formulierung der Beschichtungslösungen neben der Art der Temperaturbehandlung der abgeschiedenen Schichten entscheidenden Einfluss auf die kristalline Erscheinung des Schichtmaterials hat.

Gemäß XRD-Untersuchungen phasenreines  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  wurde aus ethanolischen Lösungen von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  hergestellt; erste Reflexe dieser Phase waren ab einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  zu beobachten. Für Temperaturen über  $600^\circ\text{C}$  wurde ein beschleunigtes Kristallwachstum festgestellt, wobei mittels TG / DTA-Untersuchungen gezeigt werden konnte, dass die letzten Schritte der Zersetzung des Precursor-Systems unmittelbar vor dem Einsetzen der Kristallisation stattfinden. Die in der Literatur oft zitierte Phase  $\text{ZnSnO}_3$  konnte im System  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  nicht beobachtet werden. Mittels einer Nachbehandlung der Schichten in Formiergasatmosphäre wurden spezifische Widerstände von  $0,1 \Omega\text{cm}$  ( $\text{ZnSnO}_3$ , amorph) bzw.  $0,33 \Omega\text{cm}$  ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) für Schichtdicken von 70 nm realisiert, die besten Ladungsträgermobilitäten und -konzentrationen bewegten sich im Bereich von  $7 - 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bzw.  $1 - 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  mit Austrittsarbeiten von bis zu 5,02 eV. Die für lange Sinterzeiten beobachtete Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit Segregationsvorgängen an den Korngrenzen in Verbindung gebracht. Mittels optischer Charakterisierung der Schichten konnte eine Transmission im Sichtbaren von 80 - 90% und eine optische Bandlücke von 4,1 eV für  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  festgestellt werden, wobei sowohl der Wert der Austrittsarbeit als auch

die optische Bandlücke, im Einklang mit dem Modell nach *Burstein* und *Moss*, von der Ladungsträgerkonzentration des Schichtmaterials abhängen.

Die im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einzig beobachteten kristallinen Phasen waren Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Diese Verbindungen erwiesen sich gemäß XRD für Zn-Gehalte von 60 bzw. 70 mol% als phasenrein, wobei die Kristallisation im Falle des Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ab 800°C aus amorphem Material, im Falle des Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ab 700°C aus bereits kristallisiertem ZnO stattfand und im letzteren Fall somit ein verzögertes Kristallwachstum beobachtet werden konnte. Zur Sicherstellung ausreichender Benetzung der Lösungen auf dem Glassubstrat und hoher Homogenität der Schichten erzwang die Verwendung von Zn(OAc)<sub>2</sub> und In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 2-Methoxyethanol den Zusatz des Additivs Monoethanolamin. Schichten von Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> wiesen nach analoger Nachbehandlung zu Schichten des Systems ZnO - SnO<sub>2</sub> spezifische Widerstände von  $3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  bzw.  $7,4 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  auf. Die höchsten erreichten Ladungsträgermobilitäten und -konzentrationen lagen im Bereich 5 - 10 cm<sup>2</sup>/Vs bzw.  $1,5 - 3,3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , wobei der Einfluss eines unter isothermischen Bedingungen mit zunehmender Sinterzeit steigenden Volumenanteils der beiden ternären Phasen auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten mit der Perkolations-theorie in Einklang gebracht werden konnte. Der Wert der Austrittsarbeit war abhängig von Zusammensetzung und Höhe der Temperaturbehandlung und betrug 5,3 eV (600°C, 50 mol% Zn, amorph) bzw. 5,14 eV (900°C, 60 mol% Zn, Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Vollständig gehärtete Schichten zeigten unabhängig von deren Zusammensetzung eine Transmission im Sichtbaren von 80 - 85% und optische Bandlücken zwischen 3,0 (Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) und 3,5 eV (röntgenamorphes Material). Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Schichten zeigten analog zu Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Schichten bezüglich Austrittsarbeit und optischer Bandlücke den *Burstein-Moss* Effekt.

Die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Lösungszusammensetzungen führten dazu, dass Lösungen für Schichten des Systems Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Wesentlichen analoge Formulierung zu Lösungen des Systems ZnO - SnO<sub>2</sub> aufwiesen, die Zugabe von In bzw. Sb erfolgte in Form von InCl<sub>3</sub> bzw. SbCl<sub>5</sub>. Die kristallinen Phasen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden für In-Gehalte bis zu 5 mol% bzw. ab 40 mol% bei 600°C beobachtet, im System Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> - Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konnten Reflexe von ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> für Sb-Gehalte von 30 bis 95 mol% mit einem Maximum der Kristallitgröße für 80 mol% identifiziert werden. Die elektrische Charakterisierung ergab, dass lediglich im System Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> akzeptable Leitfähigkeiten erzielt werden können. So wurde für röntgenamorphe Schichten von 50 - 60 mol% In ein spezifischer Widerstand von  $2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  bei Ladungsträgermobilitäten von bis zu 12 cm<sup>2</sup>/Vs erreicht. Diese Schichten wiesen jedoch eine Austrittsarbeit von lediglich 4,8 eV auf. Eine Transmission im Sichtbaren von 80 bis 90% zeigte im Gegensatz zur optischen Bandlücke keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Schichtmaterials.

Zwar konnten in den Systemen ZnO - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die ternären Phasen ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bzw. GaSbO<sub>4</sub> XRD-phasenrein hergestellt werden, diese zeigten jedoch auch nach vergleichsweise drastischen Nachbehandlungen unter Formiergas (600°C, 4 h) keine messbare Leitfähigkeit. Hohe optische Bandlücken von 5,4 bzw. 5,3 eV werden für die bei Raumtemperatur unmessbar hohen spezifischen Widerstände verantwortlich gemacht.

## 6.2 Ausblick

Die elektrischen Eigenschaften der im Rahmen der Arbeit hergestellten Schichten bewegten sich im Bereich einzelner Schichten von üblicherweise zur Verwendung kommenden Sol-Gel TCO-Materialien wie ATO und AZO. Auch in dieser Arbeit bestätigte sich der Zusammenhang hoher elektrischer Leitfähigkeit und hohem Indiumgehalt, so dass es für die Zukunft bei steigenden Ansprüchen schwer sein wird, den Indiumbedarf drastisch zu reduzieren. Gerade im System ZnO - SnO<sub>2</sub> zeigten amorphe Schichten gegenüber XRD-phasenreinem Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> bessere elektrische Eigenschaften, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> selbst erwies sich aufgrund geringer Ladungsträgerkonzentrationen als mäßiger Leiter. Eine weitere Untersuchung von Sol-Gel-Schichten dieser Verbindung im Sinne eines TCO-Materials ist nicht empfehlenswert.

Aufgrund der Vielfalt homologer Verbindungen im System ZnO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existieren dort eine Vielzahl vielversprechender TCO-Materialien, wobei die elektrischen Eigenschaften durch Variation des Zn-Gehalts der kristallinen Phasen unter Änderung der Kristallstruktur, jedoch ohne Einbußen in der Kristallinität beeinflusst werden können. Gerade aufgrund des reduzierten Indiumgehalts könnten diese Verbindungen als vorübergehende Alternative zu ITO in kommerziellen Anwendungen Verwendung finden.

Eine bisher nur aus theoretischer Sicht als potenzielles TCO-Material eingestufte Phase ist ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, für die im Rahmen der Arbeit eine mäßige Leitfähigkeit beobachtet werden konnte, wobei weitere Optimierungen nicht verfolgt wurden. Die weitere Erforschung dieser und anderer, aus ‚nicht-klassischen‘ TCOs wie z. B. W-, Nb- oder Ta-Oxiden bestehenden komplexen Phasen könnte sich bei geeigneter Wahl der Komponenten als erfolgreich herausstellen. Darüber hinaus könnte sich eine Untersuchung der sogenannten d-Elektronenleiter, wie z. B. des in Kap. 2.6.1 (S. 49) erwähnten TiO<sub>2</sub>:Ta als vielversprechend erweisen.

Auf Seiten der Prozessführung wäre die Herstellung und Untersuchung von Mehrschichten mit geringer Einzelschichtdicke der hier vorgestellten Verbindungen interessant, da analoge Arbeiten von *Schuler* und *Gasparro* zeigten, dass zur Verringerung der Korngrenzenstreuung und Erzielung hoher Mobilitäten eine kolumnare Morphologie des Schichtmaterials positiven Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten ausübt [94,753]. Eine Aufbringung sehr vieler dünner Einzelschichten mittels nass-chemischer Verfahren führt zwar zu elektrischen Eigenschaften, die mit denen physikalisch abgeschiedener Schichten vergleichbar sind, ist jedoch aus wirtschaftlicher Sichtweise nicht akzeptabel, sondern lediglich von wissenschaftlichem Interesse.

## Anhang A      Abkürzungen und Symbole

$A_b$	Absorbanz, %
AFM	Rasterkraftmikroskop ( <i>atomic force microscopy</i> )
$A_K(t)$	Gesamtoberfläche von Kristalliten, nm
$A_G(t)$	Grenzfläche Kristallite - amorphe Matrix, nm
$A_t$	Integrierte Intensität der XRD-Reflexe einer Phase zum Zeitpunkt t
$A_c$	Integrierte Intensität der XRD-Reflexe einer vollständig krist. Phase
ATO	Antimon-dotiertes Zinnoxid ( <i>antimony doped tin oxide</i> , $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ )
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid ( <i>aluminium doped zinc oxide</i> , $\text{ZnO:Al}$ )
$\beta$	Halbwertsbreite, °
B	Magnetische Induktion, T
$\chi$	Elektronenaffinität, eV
C	Bildschärfe ( <i>clarity</i> ), %
CRT	Cathode ray tube
d	Schichtdicke, nm
DC	Direct current
$\hat{\varepsilon}(\omega)$	komplexe Permittivität (mit $\varepsilon_1$ Real- bzw. $\varepsilon_2$ Imaginärteil)
E	Feldstärke, V/m
e	Elementarladung, C
EBE	Electron beam evaporation
$E_C$	Leitungsbandminimum, eV
$E_F$	Fermi-Energie, eV
$E_g$	Bandlücke, eV
$E_{g,a}$	Tauc-Lücke, eV
$E_{g0}$	Intrinsische Bandlücke, eV
$E_U$	Urbach-Energie, eV
$E_V$	Valenzbandmaximum, eV
$\varphi(t)$	Volumenanteil
$\phi$	Austrittsarbeit, eV
$\Phi_b$	Potentialbarriere, eV
F.k.	Festkörper-Synthese
$\gamma$	Oberflächenspannung, N/m
G	Korn- bzw. Kristallitgröße, nm
H	Trübung ( <i>haze</i> ), %
HDPE	High density plasma evaporation
Ht	Hydrothermal
$\eta$	Dynamische Viskosität, $\text{Pa}\cdot\text{s} = \text{Ns}/\text{m}^2 = 10 \text{ P}$
I	Ionisierungsenergie, eV
I	Keimbildung
ICP-AES	ICP ( <i>inductively coupled plasma</i> ) Atom-Emissions-Spektroskopie
IR	Infrarot
ITO	Zinn-dotiertes Indiumoxid ( <i>indium tin oxide</i> , $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ )
j	Stromdichte, $\text{A}/\text{cm}^2$
$\kappa$ bzw. $\alpha$	Absorptionskoeffizient
K	Scherrer-Konstante
k	Wellenvektor
$k_F$	Fermi-Moment
$K_V$	Kapillarkonstante des Kapillarviskosimeters nach Ubbelohde,
$\lambda$	Wellenlänge, nm
$\lambda_{sp}$	Plasmawellenlänge, nm
$l$	Mittlere freie Weglänge, m
LA	Laserablation

LCD	Liquid crystal display
$\mu$	Ladungsträgermobilität, $\text{cm}^2/\text{Vs}$
$m^*$	Effektive Elektronenmasse
$m_C$	Effektive Elektronenmasse am Leitungsbandminimum
$m_e$ bzw. $m_0$	Ruhemasse des Elektrons, kg
$m_V$	Effektive Elektronenmasse am Valenzbandmaximum
$\nu$	Kinematische Viskosität, $\text{m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St}$
$\bar{v}$	Mittlere Driftgeschwindigkeit, m/s
$N$	Ladungsträgerdichte, $\text{cm}^{-3}$
$n$	Brechungsindex
$N_C$	Mott-Ladungsträgerdichte
OD	Optische Dichte
OLED	Organic light emitting diode
P	Kapillarspannung, $\text{N}/\text{m}^2$
PE / MOCVD	Plasma enhanced / metal-organic chemical vapour deposition
PLD	Pulsed laser deposition
Pyr.	Sprüh-Pyrolyse
$\rho$	Spezifischer Widerstand, $\Omega\text{cm}$
$\rho_d$	Dichte, $\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{DC}$	Spezifischer Gleichstromwiderstand, $\Omega\text{cm}$
$r_B$	Bohrscher Radius, $\text{\AA}$
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radio frequency
$R_H$	Hall-Konstante, $\text{m}^3/\text{C}$
$R_t$	maximale Rautiefe, nm
$R_a$	Mittenrauwert, nm
$R_q$	quadratischer Mittenrauwert (rms), nm
$r_m$	Krümmungsradius des Flüssigkeitsmeniskus, m
$r_S$	Heizrate zu $T_S$ , $^\circ\text{C}/\text{min}$ bzw. $\text{K}/\text{min}$
$r_T$	Heizrate zu $T_T$ , $^\circ\text{C}/\text{min}$ bzw. $\text{K}/\text{min}$
$\sigma$	Spezifische Leitfähigkeit, $(\Omega\text{cm})^{-1}$
$\sigma_{DC}$	Spezifische Gleichstromleitfähigkeit $(\Omega\text{cm})^{-1} = \text{S}/\text{cm}$
$\tau$	Relaxationszeit, s
$\Delta t$	Fallzeit, s
T	Optische Transmission, %
TA	Thermisches Aufdampfen
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG-DTA	Thermogravimetrie-Differenzthermoanalyse
$t_L$	Lagerzeit, h
$T_m$	Schmelztemperatur, $^\circ\text{C}$
$T_r$	Transmittanz, %
$T_S$	Sintertemperatur, $^\circ\text{C}$
$t_S$	Haltezeit bei $T_S$ , h
$T_T$	Trocknungstemperatur, $^\circ\text{C}$
$t_T$	Haltezeit bei $T_T$ , h
U	Kristallwachstum
$U_H$	Hall-Spannung, V
$V_b$	Gegenpotential ( <i>backing potential</i> ), V
$V_c$	Kontaktpotential ( <i>contact potential</i> ), V
Verd.	Verdampfung
$\omega$	Kreisfrequenz, $\text{s}^{-1}$
$\omega_p$	Plasmafrequenz, $\text{s}^{-1}$
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>X-ray photo electron spec.</i> )
XRD	Röntgenbeugung ( <i>X-ray diffraction</i> )
XRR	Röntgenreflektometrie ( <i>X-ray reflectometry</i> )

## Anhang B Substrate und Chemikalien

Tab. B.1. Übersicht der verwandten Substratmaterialien.

Substrat, Dicke	Zusammensetzung	Hersteller / Lieferant
AF45, 1,1 mm	SiO <sub>2</sub> (49,6%), B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (14,2%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (11,4%), BaO (24,1%), As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,9%)	Schott-DESAG
Borosilikatglas BOROFLOAT 33, 2 mm	SiO <sub>2</sub> (81%), B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13%), Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O (4%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2%)	Schott
Kieselglas, 1 mm	SiO <sub>2</sub>	TQS
Si-Wafer (100), poliert, 0,525 mm	P-dotiertes Si (> 5 kΩcm)	CrysTec

Tab. B.2. Übersicht über die eingesetzten Precursor-Verbindungen.

	Summenformel	Molmasse / g/mol	Reinheit	Lieferant
<b>Zn</b>	ZnCl <sub>2</sub>	136,29	> 98%	Fluka
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	297,48	> 99%	Fluka
	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	219,50	99%	Fluka
<b>Sn</b>	SnCl <sub>2</sub>	189,62	purum, ≥ 98%	Fluka
	SnCl <sub>4</sub>	260,52	rauchend, > 99%	Fluka
	SnCl <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	350,60	98%	Aldrich
	SnCl <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	307,71	-	Eigene Synthese
	Sn(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> · <sup>i</sup> PrOH	415,14	99,99%	ChemPur
	Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	411,14	99,99%	ChemPur
<b>In</b>	InCl <sub>3</sub>	221,18	99,999%	ChemPur
	In(OAc) <sub>3</sub>	291,95	99,95%	Alfa
	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	300,84	99,99%	ChemPur
<b>Sb</b>	SbCl <sub>3</sub>	228,11	99%	Aldrich
	SbCl <sub>5</sub>	299,02	99,99%	Aldrich
<b>Ga</b>	GaCl <sub>3</sub>	176,08	99,99%	Fluka



Tab. B.3. Liste der verwandten Lösungsmittel bzw. Additive.

Name	Summenformel	Reinheit	Lieferant
Ethanol (EtOH)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	> 99,9%	Eckerts Wacholder Brennerei, Tholey
1-Propanol (1-PrOH)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	99,9%	VWR
1-Butanol (1-BuOH)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	> 99,5%	Fluka
2-Propanol (iPrOH)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	99,9%	VWR
2-Methoxyethanol (2-ME)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	> 99,5%	Fluka
2-Ethoxyethanol (2-EE)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	99%	Alfa
2-Propoxyethanol (2-PE)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	> 99%	Fluka
2-Isopropoxyethanol (2-IPE)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	> 98%	Fluka
2-Butoxyethanol (2-BE)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	> 98%	Fluka
Diacetonalkohol (DAA)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	99%	Fluka
Ethylenglykol (EG)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	> 99%	Aldrich
Diethylenglykol (DEG)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	> 98%	Fluka
Ethylacetoacetat (EAA)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	> 98%	Fluka
Monoethanolamin (MEA)	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	99%	Aldrich
2-Dimethylaminoethanol (2-DMAE)	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO	99%	Riedel de Haën

## Anhang C Geräte

Tab. C.1. Liste der eingesetzten Geräte und Messverfahren.

Gerät bzw. Verfahren	Gerätetyp und Hersteller
Pipettierroboter	Genesis RSP 150, TECAN
Hochtemperaturtrockenschrank	LHT 6/30, LHT 6/60, Carbolite
Umlufttrockenschrank	UT6060, thermicon P, Heraeus Instruments
Hochtemperaturkammerofen	N7, Program Controller S19, Nabertherm
Hochtemperaturrohröfen	GERO (spezielle Bauart)
Spülautomat	Professional IR 6100, Aqua Purificator G 7795/1, MIELE Alkalischer Reiniger: Deconex OP200, Borer Chemie Saurer Neutralisator: Deconex 26 Plus, Borer Chemie
Rotationsbeschichtung	Modell 1001, CPS II Steuerung, CONVAC,
Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde	AVS 410, Thermostat CT 1450, SCHOTT Gerätebau Mikro-Ubbelohde-Kapillare I und Ic, SCHOTT Gerätebau
ICP-AES	Jobin-Yvon JY24
TG-DTA, gekoppelt mit MS und FT-IR	SSC/5200, Seiko Instruments STA 449 C Jupiter, Netzsch Gerätebau MS: QMS 403 Aëolos, IPI, FT-IR: TENSOR, Bruker
Profilometer	P-10 Surface Profiler, Tencor
AFM	Explorer TMX2000, Topomatrix mit Messspitze ultra sharp cantilever ND-MDT
REM	JSM-6400 F, JEOL Goldsputteranlage JFC-1300, JEOL
TEM	CM 200 FEG, Philips Ionenmühle: BAL-TEC RES 010 Kohlenstoffbed.: Kleinbedampfungsanlage Mikro BA 3, Balzers
XRR	X'Pert MRD, PANanalytical
XPS	M-Probe, Surface Science
XRD	Röntgendiffraktometer D 500, Siemens
Van der Pauw / Hall	Programmierbarer Temperaturregler K-20, Hall / Van der Pauw Regler H-50, MMR Technologies 1,3 T Elektromagnet
Kelvin-Sonde	KP Technologies (spezielle Anfertigung)
Spektralphotometer	CARY 5E, Varian
Trübungsmessgerät	Haze-Gard Plus, BYK-Gardner
UV-Vis Photometer	SpectraMax 190, Molecular Devices

## Literaturverzeichnis

- [1] G. Thomas, *Nature*, 1997, **389** (6654), 907-908.
- [2] J.F. Wager, *Science*, 2003, **300** (5623), 1245-1246.
- [3] *Glas News*, Bundesverband Glasindustrie e.V., Düsseldorf, 2004.
- [4] H.K. Pulker, *Coatings on Glass*, Elsevier, Oxford, 1984.
- [5] H. Ohsaki, Y. Kokubu, *Thin Solid Films*, 1999, **351** (1-2), 1-7.
- [6] A. Arnaud, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **218**, 12-18.
- [7] H.J. Gläser, *Transparente, elektrisch leitfähige Schichten in Dünnschichttechnologie auf Flachglas (Kap 5.1)*, Verlag Karl Hofmann, Schorndorf, 1999, 134-165.
- [8] M. Angelopoulos, *IBM Journal of Research and Development*, 2001, **45** (1), 57-75.
- [9] D.S. Ginley, C. Bright, *Mrs Bulletin*, 2000, **25** (8), 15-18.
- [10] M. Terrones, *Annual Review of Materials Research*, 2003, **33**, 419-501.
- [11] K. Bädeker, *Annalen Der Physik*, 1907, **22**, 749-766.
- [12] B.J. Ingram, G.B. Gonzalez, D.R. Kammler, *et al.*, *Journal of Electroceramics*, 2004, **13** (1-3), 167-175.
- [13] R.G. Gordon, *Mrs Bulletin*, 2000, **25** (8), 52-57.
- [14] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, *et al.*, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [15] J.R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, *et al.*, *Science*, 1996, **273** (5277), 884-888.
- [16] D.S. Ginley, T.J. Coutts, J. Perkins, *et al.*, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2001, **668**, H2.7.1-H2.7.15.
- [17] R.G. Dhere, T.A. Gessert, L.L. Schilling, *et al.*, *Solar Cells*, 1987, **21** (1-4), 281-290.
- [18] J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins, *Journal of Materials Science Letters*, 1992, **11** (5), 263-265.
- [19] *Die stofflichen Grenzen des Wachstums*, <http://www.nzz.ch/2005/12/07/ft/articleDBCDJ.html>, 2005, Zugriff im 07.12.2005.
- [20] A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, *et al.*, *Mrs Bulletin*, 2000, **25** (8), 45-51.
- [21] *The 20<sup>th</sup> Annual Flat Information Displays (FID) Conference*, Monterey Conference Center, Monterey, USA: iSuppli / Stanford Resources, 2003.
- [22] R.J. Cava, J.M. Phillips, J. Kwo, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1994, **64** (16), 2071-2072.
- [23] H. Enoki, T. Nakayama, J. Echigoya, *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 1992, **129** (1), 181-191.
- [24] T. Minami, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1999, **17** (4), 1765-1772.
- [25] T.J. Coutts, D.L. Young, X.N. Li, *Mrs Bulletin*, 2000, **25** (8), 58-65.
- [26] P. Cousin, R.A. Ross, *Materials Science and Engineering A*, 1990, **A130** (1), 119-125.
- [27] R.F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1994.
- [28] K. Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, Noyes Publications / William Andrew Publishing, Norwich, NY, USA, 2002.
- [29] S.F. Kistler, P.M. Schweizer, *Liquid Film Coating: Scientific Principles and Their Technological Implications*, Chapman & Hall, 1997.
- [30] D.R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **218**, 113-122.
- [31] R.W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser, *Comptes Rendus Chimie*, 2004, **7** (5), 433-461.
- [32] T.S. Moss, *Proceedings of the Physical Society of London B*, 1954, **67**, 775-782.
- [33] E. Burstein, *Physical Review*, 1954, **93**, 632-633.
- [34] O. Madelung, *Grundlagen der Halbleiterphysik*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1970.
- [35] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg, München, 1969.
- [36] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1980, **51** (12), 6243-6251.
- [37] A.P. Roth, J.B. Webb, D.F. Williams, *Physical Review B*, 1982, **25** (12), 7836-7839.
- [38] I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.F. Berggren, *et al.*, *Solar Energy Materials*, 1985, **12** (6), 479-490.
- [39] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, *Physical Review B*, 1991, **44** (11), 5672-5680.
- [40] N. Ueda, H. Maeda, H. Hosono, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1998, **84** (11), 6174-6177.
- [41] I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials*, 1986, **14** (3-5), 241-256.
- [42] R.A. Abram, G.J. Rees, B.L.H. Wilson, *Advances in Physics*, 1978, **27** (6), 799-892.
- [43] K.F. Berggren, B.E. Sernelius, *Physical Review B*, 1981, **24** (4), 1971-1986.
- [44] Y. Dou, T. Fishlock, R.G. Egdell, *et al.*, *Physical Review B*, 1997, **55** (20), 13381-13384.
- [45] Ibach, Lüth, in *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1988.
- [46] N.F. Mott, *Philosophical Magazine*, 1968, **17**, 1269-1284.
- [47] P.P. Edwards, M.J. Sienko, *Physical Review B*, 1978, **17** (6), 2575-2581.
- [48] T.G. Castner, N.K. Lee, G.S. Cieloszyk, *et al.*, *Physical Review Letters*, 1975, **34** (26), 1627-1630.
- [49] N.F. Mott, *Reviews of Modern Physics*, 1968, **40** (4), 677-683.
- [50] I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.F. Berggren, *et al.*, *Physical Review B*, 1984, **30** (6), 3240-3249.
- [51] D.R. Kammler, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, *Chemistry of Materials*, 2000, **12** (7), 1954-1960.

- [52] Z.M. Jarzebski, *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 1982, **71** (1), 13-41.
- [53] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems, *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 1975, **29** (1), 87-93.
- [54] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1982, **53** (3), 1615-1621.
- [55] A.K. Kulkarni, S.A. Knickerbocker, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1996, **14** (3), 1709-1713.
- [56] M. Chen, Z. Pei, X. Wang, *et al.*, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2001, **666**, F2.3.1-F2.3.6.
- [57] V.I. Kaydanov, T.J. Coutts, D.L. Young, *Studies of Band Structure and Free Carrier Scattering in Transparent Conducting Oxides Based on Combined Measurements of Electron Transport Phenomena*, in *Material Research Society Workshop*, 2000, Denver, CO (USA).
- [58] P. Drude, *Annalen Der Physik*, 1900, **1**, 566.
- [59] P. Drude, *Annalen Der Physik*, 1900, **3**, 369.
- [60] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
- [61] D.L. Young, T.J. Coutts, X. Li, *et al.*, *Density-of-States Mass and Scattering Parameter Measurements on Transparent Conducting Oxides Using Second-Order Transport Phenomena*, in *MRS 2000 Spring Meeting*, 2000.
- [62] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, *et al.*, *Dalton Transactions*, 2004, (19), 2995-3002.
- [63] R.L. Ramey, W.D. McLennan, *Journal of Applied Physics*, 1967, **38** (9), 3491-3494.
- [64] C. Erginsoy, *Physical Review*, 1950, **79** (6), 1013-1014.
- [65] R.B. Dingle, *Philosophical Magazine*, 1955, **46** (379), 831-840.
- [66] E. Conwell, V.F. Weisskopf, *Physical Review*, 1950, **77** (3), 388-390.
- [67] J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins, *Thin Solid Films*, 1991, **195** (1-2), 23-31.
- [68] I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Journal of Applied Physics*, 1986, **59** (8), 2950-2952.
- [69] Y. Shigesato, D.C. Paine, *Applied Physics Letters*, 1993, **62** (11), 1268-1270.
- [70] H. Brooks, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 1955, **7**, 85.
- [71] V.A. Johnson, K. Lark-Horovitz, *Physical Review*, 1947, **71**, 374.
- [72] P. Grosse, F.J. Schmitte, G. Frank, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1982, **90** (3), 309-315.
- [73] A. Broniatowski, *Revue De Physique Appliquee*, 1987, **22** (7), 585-590.
- [74] K. Uchida, S. Tsuneyuki, *Applied Surface Science*, 2002, **190** (1-4), 129-133.
- [75] G. Blatter, F. Greuter, *Physical Review B*, 1986, **33** (6), 3952-3966.
- [76] A.S. Gilmore, A. Al-Kaoud, V. Kaydanov, *et al.*, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2001, **666**, F3.10-F13.13.
- [77] A.K. Pal, *Bulletin of Materials Science*, 1994, **17** (7), 1251-1258.
- [78] C.H. Seager, T.G. Castner, *Journal of Applied Physics*, 1978, **49** (7), 3879-3889.
- [79] R.L. Petritz, *Physical Review*, 1956, **104**, 1508.
- [80] J.Y.W. Seto, *Journal of Applied Physics*, 1975, **46** (12), 5247-5254.
- [81] G.K. Paul, S. Bandyopadhyay, S.K. Sen, *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 2002, **191** (2), 509-518.
- [82] T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 1999, **38** (6A), 3682-3688.
- [83] C.R.M. Grovenor, *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 1985, **18** (21), 4079-4119.
- [84] K. Eda, *Journal of Applied Physics*, 1978, **49** (5), 2964-2972.
- [85] M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, *et al.*, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2000, **33** (20), 2538-2548.
- [86] M.F. Yan, R.M. Cannon, H.K. Bowen, *Journal of Applied Physics*, 1983, **54** (2), 764-778.
- [87] J. Rockenberger, U. zum Felde, M. Tischer, *et al.*, *Journal of Chemical Physics*, 2000, **112** (9), 4296-4304.
- [88] W. Göpel, *Progress in Surface Science*, 1985, **20** (1), 9-103.
- [89] P.C. Millett, R.P. Selvam, S. Bansal, *et al.*, *Acta Materialia*, 2005, **53** (13), 3671-3678.
- [90] D.R. Clarke, *Journal of Applied Physics*, 1979, **50** (11), 6829-6832.
- [91] H.R. Philipp, L.M. Levinson, *Journal of Applied Physics*, 1979, **50** (1), 383-389.
- [92] F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76** (7), 1825-1831.
- [93] C.M. Wang, H.M. Chan, M.P. Harmer, *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87** (3), 378-383.
- [94] T. Schuler, *Verdichtung und Kristallisation von Transparenten Leitfähigen Oxidischen Sol-Gel-Schichten am Beispiel des Zinkoxids*, Dissertation, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken (2003).
- [95] S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Doble, *et al.*, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2003, **103** (1), 16-25.
- [96] D. Dobler, S. Oswald, J. Werner, *et al.*, *Chemical Physics*, 2003, **286** (2-3), 375-383.
- [97] I.A. Rauf, L.M. Brown, *Acta Metallurgica Et Materialia*, 1994, **42** (1), 57-64.
- [98] I.A. Rauf, *Journal of Materials Science Letters*, 1993, **12** (24), 1902-1905.
- [99] D.H. Zhang, H.L. Ma, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 1996, **62** (5), 487-492.
- [100] K. Ellmer, G. Vollweiler, *Thin Solid Films*, 2006, **496** (1), 104-111.
- [101] L.M. Levinson, H.R. Philipp, *Journal of Applied Physics*, 1975, **46** (3), 1332-1341.
- [102] H.R. Philipp, L.M. Levinson, *Journal of Applied Physics*, 1977, **48** (4), 1621-1627.
- [103] J. Bardeen, W. Shockley, *Physical Review*, 1950, **80** (1), 72.
- [104] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, *Journal of Applied Physics*, 1971, **42**, 2911-2918.
- [105] T. Minami, *Material Research Society Bulletin*, 2000, **25** (8), 38-44.
- [106] G. Frank, H. Köstlin, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 1982, **27** (4), 197-206.

- [107] A.C. Wang, N.L. Edleman, J.R. Babcock, *et al.*, *Journal of Materials Research*, 2002, **17** (12), 3155-3162.
- [108] M. Kamei, T. Yagami, S. Takaki, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1994, **64** (20), 2712-2714.
- [109] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2000, **76** (19), 2740-2742.
- [110] J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1990, **2** (28), 6207-6221.
- [111] J.R. Bellingham, M. Graham, C.J. Adkins, *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991, **137**, 519-522.
- [112] J.C.C. Fan, J.B. Goodenough, *Journal of Applied Physics*, 1977, **48** (8), 3524-3531.
- [113] T.A. Gessert, D.L. Williamson, T.J. Coutts, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 1987, **5** (4), 1314-1315.
- [114] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2000, **18** (6), 2646-2660.
- [115] O. Warschkow, D.E. Ellis, G.B. Gonzalez, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86** (10), 1707-1711.
- [116] O. Warschkow, D.E. Ellis, G.B. Gonzalez, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86** (10), 1700-1706.
- [117] N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2006, **496** (1), 99-103.
- [118] J.H. Hwang, D.D. Edwards, D.R. Kammler, *et al.*, *Solid State Ionics*, 2000, **129** (1-4), 135-144.
- [119] D.D. Edwards, T.O. Mason, F. Goutenoire, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1997, **70** (13), 1706-1708.
- [120] J.H.W. De Wit, *Journal of Solid State Chemistry*, 1977, **20** (2), 143-148.
- [121] C. Kilic, A. Zunger, *Applied Physics Letters*, 2002, **81** (1), 73-75.
- [122] G.W. Scherer, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, **8** (1-3), 353-363.
- [123] J.R. Bellingham, A.P. Mackenzie, W.A. Phillips, *Applied Physics Letters*, 1991, **58** (22), 2506-2508.
- [124] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1996, **68** (3), 403-405.
- [125] P. Kasai, *Physical Review*, 1963, **130** (3), 989-995.
- [126] C.G. Van de Walle, *Physica B-Condensed Matter*, 2001, **308-310**, 899-903.
- [127] D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove, *Physical Review Letters*, 1999, **82** (12), 2552-2555.
- [128] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, *et al.*, *Physical Review B*, 2000, **61** (22), 15019-15027.
- [129] K. Ip, M.E. Overberg, Y.W. Heo, *et al.*, *Solid-State Electronics*, 2003, **47** (12), 2255-2259.
- [130] C.G. Van de Walle, *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 2003, **235** (1), 89-95.
- [131] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer, *Nature*, 2003, **423** (6940), 626-628.
- [132] J.S. Lord, S.P. Cottrell, P.J.C. King, *et al.*, *Physica B-Condensed Matter*, 2001, **308-310**, 920-923.
- [133] J. Robertson, P.W. Peacock, *Thin Solid Films*, 2003, **445** (2), 155-160.
- [134] C.H. Park, D.J. Chadi, *Physical Review Letters*, 2000, **84** (20), 4717-4720.
- [135] D. Houde, Y. Lepine, C. Pepin, *et al.*, *Physical Review B*, 1987, **35** (10), 4948-4953.
- [136] M. Lee, R.S. Feigelson, A. Liu, *et al.*, *Physical Review B*, 1997, **56** (13), 7898-7904.
- [137] G.C. Yi, B.A. Block, B.W. Wessels, *Applied Physics Letters*, 1997, **71** (3), 327-329.
- [138] E. Mollwo, *Zeitschrift für Physik*, 1954, **138**, 478-488.
- [139] D.G. Thomas, J.J. Lander, *Journal of Chemical Physics*, 1956, **25**, 1136.
- [140] S.F.J. Cox, E.A. Davis, S.P. Cottrell, *et al.*, *Physical Review Letters*, 2001, **86** (12), 2601-2604.
- [141] M. Sano, K. Miyamoto, H. Kato, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2004, **95** (10), 5527-5531.
- [142] T. Becker, S. Hovel, M. Kunat, *et al.*, *Surface Science*, 2001, **486** (3), L502-L506.
- [143] G. Neumann, *Zinc Oxide: Paramagnetic Properties in Current Topics in Materials Science*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1981, 269-278.
- [144] G. Neumann, *Zinc Oxide: Diffusion and Transport Processes in Current Topics in Materials Science*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1981, 279-303.
- [145] B. Theys, V. Sallet, F. Jomard, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2002, **91** (6), 3922-3924.
- [146] N.F. Mott, *Philosophical Magazine*, 1969, **19**, 835-852.
- [147] N.F. Mott, *Advances in Physics*, 2001, **50** (7), 865-945.
- [148] J. Singh, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, **299-302 Pt. 1**, 444-448.
- [149] J. Pollmann, *On the Electronic Structure of Semiconductor Surfaces, Interfaces and Defects at Surfaces and Interfaces in Festkörperprobleme XX. Advances in Solid State Physics*, Vieweg, Dortmund, 1980, 117-175.
- [150] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächen im elektronischen Gleichgewicht (Kap. 4.2) in Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher, 1994, 216-239.
- [151] J. Tauc, R. Grigorvici, Y. Yanca, *Physica Status Solidi*, 1966, **15**, 627-637.
- [152] I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Journal of Applied Physics*, 1986, **60** (11), R123-R159.
- [153] P.W. Anderson, *Physical Review*, 1958, **109**, 1492.
- [154] P.W. Anderson, *Physical Review Letters*, 1975, **34** (15), 953-955.
- [155] H. Fritzsche, *Density of States in Noncrystalline Solids in Physical Properties of Amorphous Materials*, Plenum Press, New York, 1985, 313-341.
- [156] J. Tauc, *Physics Today*, 1976, **29** (10), 23-&.
- [157] J. Singh, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2003, **14** (3), 171-186.
- [158] F. Urbach, *Physical Review*, 1953, **92** (5), 1324.
- [159] D.L. Wood, J. Tauc, *Physical Review B*, 1972, **5** (8), 3144.
- [160] D. Campi, C. Coriasso, *Materials Letters*, 1988, **7** (4), 134-137.

- [161] S.K. O'Leary, S.R. Johnson, P.K. Lim, *Journal of Applied Physics*, 1997, **82** (7), 3334-3340.
- [162] S.A. Knickerbocker, A.K. Kulkarni, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1995, **13** (3), 1048-1052.
- [163] O.N. Mryasov, A.J. Freeman, *Physical Review B*, 2001, **64** (23), 233111.
- [164] D. Segev, S.H. Wei, *Physical Review B*, 2005, **71** (12), 125129.
- [165] J.L. Dye, *Nature*, 1993, **365** (6441), 10.
- [166] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, *et al.*, *Nature*, 2002, **419** (6906), 462-465.
- [167] B.J. Ingram, M.I. Bertoni, K.R. Poepplmeier, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **486** (1-2), 86-93.
- [168] J.E. Medvedeva, A.J. Freeman, *Europhysics Letters*, 2005, **69** (4), 583-587.
- [169] G. Haacke, W.E. Mealmaker, L.A. Siegel, *Thin Solid Films*, 1978, **55** (1), 67-81.
- [170] E. Leja, T. Stapinski, K. Marszalek, *Thin Solid Films*, 1985, **125** (1-2), 119-122.
- [171] M. Trömel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1969, **371**, 237-247.
- [172] C.G. Granqvist, A. Hultåker, *Thin Solid Films*, 2002, **411** (1), 1-5.
- [173] G. Haacke, *Annual Review of Materials Science*, 1977, **7**, 73-93.
- [174] B.G. Lewis, D.C. Paine, *Mrs Bulletin*, 2000, **25** (8), 22-27.
- [175] A.L. Dawar, J.C. Joshi, *Journal of Material Science*, 1984, **19**, 1-23.
- [176] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2000, **623**, 199-209.
- [177] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films*, 1983, **102** (1), 1-46.
- [178] T. Minami, *Semiconductor Science and Technology*, 2005, **20** (4), S35-S44.
- [179] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *et al.*, *Inorganic Chemistry*, 1969, **8** (9), 1985-1993.
- [180] L. Pauling, M.D. Shappell, *Zeitschrift für Kristallografie*, 1930, **75**, 128-142.
- [181] The International Union of Crystallography, Dordrecht, 1996.
- [182] A. Bartos, K.P. Lieb, M. Uhrmacher, *et al.*, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 1993, **49**, 165-169.
- [183] H. Odaka, S. Iwata, N. Taga, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 1997, **36** (9A), 5551-5554.
- [184] Y.M. Mi, H. Odaka, S. Iwata, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 1999, **38** (6A), 3453-3458.
- [185] R.L. Weiher, R.P. Ley, *Journal of Applied Physics*, 1966, **37** (1), 299-302.
- [186] I. Tanaka, M. Mizuno, H. Adachi, *Physical Review B*, 1997, **56** (7), 3536-3539.
- [187] N. Yamada, Y. Shigesato, I. Yasui, *et al.*, *Hyperfine Interactions*, 1998, **112** (1-4), 213-216.
- [188] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Physical Review A*, 1991, **43** (6), 3161-3164.
- [189] J.L. Bates, C.W. Griffin, D.D. Marchant, *et al.*, *American Ceramic Society Bulletin*, 1986, **65** (4), 673-678.
- [190] A.E. Solov'eva, V.A. Zhdanov, *Inorganic Materials (Engl. Transl.)*, 1985, **21**, 828-831.
- [191] S.-M. Kim, K.-H. Seo, J.-H. Lee, *et al.*, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26** (1-2), 73-80.
- [192] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, **135** (1), 140-148.
- [193] J.D. Perkins, M.F.A.M. van Hest, C.W. Teplin, *et al.*, *Combinatorial Optimization of Transparent Conducting Oxides (TCOs) for PV*, in *31<sup>st</sup> IEEE Photovoltaics Specialists*, 2005, Lake Buena Vista, Florida (USA).
- [194] Y. Meng, X.-l. Yang, H.-x. Chen, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2001, **394** (1-2), 219-223.
- [195] M.F.A.M. van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2006, **496** (1), 70-74.
- [196] L. Bizo, J. Choynet, R. Retoux, *et al.*, *Solid State Communications*, 2005, **136**, 163-168.
- [197] E. Müller, *Acta Crystallographica B*, 1984, **40**, 359-363.
- [198] W.H. Baur, *Acta Crystallographica*, 1956, **9**, 515.
- [199] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, *et al.*, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 1997, **53**, 373-380.
- [200] S. Munnix, M. Schmeits, *Physical Review B*, 1983, **27** (12), 7624-7635.
- [201] J. Robertson, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1979, **12**, 4767.
- [202] F.R. Sensato, R. Custodio, M. Calatayud, *et al.*, *Surface Science*, 2002, **511** (1-3), 408-420.
- [203] K.J. Button, C.G. Fonstad, W. Dreybrodt, *Physical Review B*, 1971, **4**, 4539-4542.
- [204] C. Kilic, A. Zunger, *Physical Review Letters*, 2002, **88** (9),
- [205] A. Kurz, K. Brakecha, J. Puetz, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2006, **502** (1-2), 212-218.
- [206] D.J. Goyal, C. Agashe, B.R. Marathe, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1993, **73** (11), 7520-7523.
- [207] K. Ishiguro, T. Sasaki, T. Arai, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1958, **13** (3), 296-304.
- [208] C.J. Martinez, B. Hockey, C.B. Montgomery, *et al.*, *Langmuir*, 2005, **21** (17), 7937-7944.
- [209] W. Bragg, *Philosophical Magazine*, 1920, **39**, 647.
- [210] C.H. Bates, W.B. White, *Science*, 1962, **137** (3534), 993.
- [211] H. Schulz, K.H. Thiemann, *Solid State Communications*, 1979, **32** (9), 783-785.
- [212] U. Rössler, *Physical Review*, 1969, **184** (3), 733-738.
- [213] I. Ivanov, J. Pollmann, *Physical Review B*, 1981, **24** (12), 7275-7296.
- [214] M. Oshikiri, Y. Imanaka, F. Aryasetiawan, *et al.*, *Physica B*, 2001, **298** (1-4), 472-476.
- [215] G. Neumann, *Zinc Oxide: Non-Stoichiometry and Defect Structure in Current Topics in Materials Science*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1981, 153-168.
- [216] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, *et al.*, *Physical Review Letters*, 2003, **91** (20),

- [217] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, *et al.*, *Solid State Communications*, 1998, **105** (6), 399-401.
- [218] B.K. Meyer, J. Sann, D.M. Hofmann, *et al.*, *Semiconductor Science and Technology*, 2005, **20** (4), S62-S66.
- [219] S. Kohiki, M. Nishitani, T. Wada, *Journal of Applied Physics*, 1994, **75** (4), 2069-2072.
- [220] B.H. Choi, H.B. Im, J.S. Song, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1990, **193** (1-2), 712-720.
- [221] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, *et al.*, *Progress in Materials Science*, 2005, **50** (3), 293-340.
- [222] K. Ellmer, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2001, **34** (21), 3097-3108.
- [223] K. Imamori, A. Masuda, H. Matsumura, *Thin Solid Films*, 2001, **395** (1-2), 147-151.
- [224] V. Sittinger, F. Ruske, W. Werner, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2006, **496** (1), 16-25.
- [225] R. Das, T. Jana, S. Ray, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **86** (2), 207-216.
- [226] A.V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, *et al.*, *Progress in Photovoltaics*, 2004, **12** (2-3), 113-142.
- [227] C. Lévy-Clément, I. Morgenstern Badarau, Y. Billiet, *et al.*, *Comptes Rendus C*, 1970, **270**, 1860.
- [228] I. Morgenstern Badarau, P. Poix, A. Michel, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 1963, **256**, 692-693.
- [229] A.J. Smith, *Acta Crystallographica*, 1960, **13**, 749-752.
- [230] A.J. Nozik, *Physical Review B*, 1972, **6** (2), 453-459.
- [231] L.A. Siegel, *Journal of Applied Crystallography*, 1978, **11** (AUG), 284-286.
- [232] W.H. Bragg, *Philosophical Magazine*, 1915, **30** (176), 305-315.
- [233] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82** (12), 3279-3292.
- [234] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32** (SEP1), 751-767.
- [235] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1979, **4** (4), 317-339.
- [236] S.H. Wei, S.B. Zhang, *Physical Review B*, 2001, **6304** (4), 5112-+.
- [237] W.P. Mulligan, *A study of the fundamental limits to electron mobility in cadmium stannate thin films*, Ph.D. thesis, Colorado School of Mines (1997).
- [238] S.B. Zhang, S.H. Wei, *Applied Physics Letters*, 2002, **80** (8), 1376-1378.
- [239] Y. Dou, R.G. Egdell, *Surface Science*, 1997, **377** (1-3), 181-186.
- [240] K.J.D. Mackenzie, C.M. Cardile, R.H. Meinhold, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1991, **52** (8), 969-973.
- [241] A. Gulino, I. Fragala, *Journal of Materials Chemistry*, 1999, **9** (11), 2837-2841.
- [242] M.S. Setty, A.P.B. Sinha, *Thin Solid Films*, 1986, **144** (1), 7-19.
- [243] T.J. Coutts, X. Wu, W.P. Mulligan, *et al.*, *Journal of Electronic Materials*, 1996, **25** (6), 935-943.
- [244] X. Wu, R.G. Dhere, D.S. Albin, *et al.*, *High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells*, in *NCPV Program Review Meeting*, 2001, Lakewood, Colorado, USA.
- [245] R. Mamazza, U. Balasubramanian, S. Gayam, *et al.*, *The Influence of Various Front Contact Materials on the Performance of CdTe Solar Cells*, in *31<sup>st</sup> Photovoltaic Specialists Conference and Exhibition*, 2005, Lake Buena Vista, Florida, USA.
- [246] H.J. Gläser, *Dünnschichttechnologie auf Flachglas*, Verlag Karl Hofmann, Schorndorf, 1999.
- [247] K. Gelin, A. Roos, F. Geotti-Bianchini, *et al.*, *Optical Materials*, 2005, **27** (4), 705-712.
- [248] S. Chaudhuri, D. Bhattacharyya, A.B. Maity, *et al.*, *Surface Coatings for Advanced Materials*, 1997, **246**, 181-206.
- [249] *Gesamtenergieeffizienz von Gebäuden*, [http://www.bbr.bund.de/bauwesen/download/richtlinie2002\\_energie.pdf](http://www.bbr.bund.de/bauwesen/download/richtlinie2002_energie.pdf), 2002, Zugriff im Mai 2003.
- [250] *Low-E market demand*, <http://www.glassonweb.com/articles/article/184/>, 2004, Zugriff im November 2004.
- [251] J.N. Bardley, *International OLED technology roadmap: 2001-2010*. 2001, U.S. Display Consortium, 1-9.
- [252] T.Y. Winarski, *IEEE Circuits & Devices Magazine*, 2004, **March/April**, 10-22.
- [253] *Der CE-Markt 2004 in Deutschland*, [http://www.gfu.de/pages/download\\_files/Markt\\_2004.pdf](http://www.gfu.de/pages/download_files/Markt_2004.pdf), 2005, Zugriff im Juni 2005.
- [254] P.D. Rack, P.H. Holloway, *Materials Science & Engineering R*, 1998, **21** (4), 171-219.
- [255] J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2004, **85** (16), 3450-3452.
- [256] F. Nüesch, E.W. Forsythe, Q.T. Le, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87** (11), 7973-7980.
- [257] G.M. Sottile, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2005, **119** (3), 240-245.
- [258] U.S.E.I. Administration, *Solar Thermal and Photovoltaic Collector Manufacturing Activities 2003-2004*, United States Energy Information Administration: Washington DC, 1-19.
- [259] C.G. Granqvist, E. Avendaño, A. Azens, *Thin Solid Films*, 2003, **442** (1-2), 201-211.
- [260] E. Avendano, L. Berggren, G.A. Niklasson, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2006, **496** (1), 30-36.
- [261] W. Diehl, V. Sittinger, B. Szyszka, *Surface & Coatings Technology*, 2005, **193** (1-3), 329-334.
- [262] C.S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **480-481**, 224-229.
- [263] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1999, **351** (1-2), 247-253.
- [264] A. Romeo, A. Terheggen, D. Abou-Ras, *et al.*, *Progress in Photovoltaics*, 2004, **12** (2-3), 93-111.
- [265] X. Wu, S. Asher, D.H. Levi, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89** (8), 4564-4569.
- [266] O. Kluth, C. Agashe, J. Hüpkes, *et al.*, *Magnetron sputtered Zinc Stannate Films for Silicon thin Film Solar Cells*, in *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2003, Osaka, Japan.
- [267] Z. Szklarski, K. Zakrzewska, M. Rekas, *Thin Solid Films*, 1989, **174**, 269-275.
- [268] D. Kohl, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2001, **34** (19), R125-R149.
- [269] T.J. Coutts, J.D. Perkins, D.S. Ginley, *et al.*, *Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research*, in *195th Meeting of the Electrochemical Society*, 1999, Seattle, WA (USA).

- [270] H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, *et al.*, *Vacuum*, 2002, **66** (3-4), 419-425.
- [271] M. Kamei, Y. Shigesato, I. Yasui, *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **218**, 267-272.
- [272] A. Klöppel, W. Krieger, B.K. Meyer, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2000, **365** (1), 139-146.
- [273] K.H. Choi, J.Y. Kim, Y.S. Lee, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1999, **341** (1-2), 152-155.
- [274] I.A. Rauf, *Materials Letters*, 1993, **18** (3), 123-127.
- [275] K. Tominaga, T. Murayama, N. Umezumi, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1999, **344**, 160-163.
- [276] J.J. Robbins, C.A. Wolden, *Applied Physics Letters*, 2003, **83** (19), 3933-3935.
- [277] N.W. Grimes, *Physics in Technology*, 1975, **6** (1), 22-27.
- [278] H. Kawazoe, K. Ueda, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82** (12), 3330-3336.
- [279] H. Hosono, H. Unno, N. Ueda, *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1995, **106** (1-4), 517-521.
- [280] H. Kawazoe, N. Ueda, H. Unno, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1994, **76** (12), 7935-7941.
- [281] N. Kikuchi, H. Hosono, H. Kawazoe, *et al.*, *Vacuum*, 2002, **65** (1), 81-84.
- [282] D.D. Edwards, T.O. Mason, W. Sinkler, *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **150** (2), 294-304.
- [283] G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier, *Solid State Sciences*, 2002, **4** (3), 317-322.
- [284] D.R. Kammler, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84** (5), 1004-1009.
- [285] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1997, **71** (7), 933-935.
- [286] H. Mizoguchi, P.M. Woodward, *Chemistry of Materials*, 2004, **16** (25), 5233-5248.
- [287] H. Mizoguchi, H.W. Eng, P.M. Woodward, *Inorganic Chemistry*, 2004, **43** (5), 1667-1680.
- [288] R.D. Shannon, J.L. Gillson, R.J. Bouchard, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1977, **38** (8), 877-881.
- [289] T.O. Mason, R.P.H. Chang, T.J. Marks, *et al.*, *Improved transparent conducting oxides for photovoltaics*, 2003, Northwestern University, NREL, Evanston, IL, 14.
- [290] J. Tate, M.K. Jayaraja, A.D. Draeseke, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2002, **411** (1), 119-124.
- [291] H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2003, **82** (5), 823-825.
- [292] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, D.P. Cann, *Thin Solid Films*, 2006, **496** (1), 146-156.
- [293] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, *et al.*, *Nature*, 1997, **389** (6654), 939-942.
- [294] H. Yanagi, K. Ueda, S. Ibuki, *et al.*, *Material Research Society Symposium Proceedings*, 2000, **623**, 235-243.
- [295] H. Hosono, M. Yasukawa, H. Kawazoe, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **203**, 334-344.
- [296] P.K. Ghosh, R. Maity, K.K. Chattopadhyay, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, **81** (2), 279-289.
- [297] M. Yan, M. Lane, C.R. Kannewurf, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2001, **78** (16), 2342-2344.
- [298] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 1994, **33** (12A), L1693-L1696.
- [299] T. Minami, Y. Takeda, S. Takata, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1997, **308**, 13-18.
- [300] T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, *Surface & Coatings Technology*, 1998, **109** (1-3), 583-587.
- [301] N. Kikuchi, N. Ueda, H. Hosono, *et al.*, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition*, 1997, **105** (3), 296-298.
- [302] L.A. Reznitskii, *Inorganic Materials*, 1984, **20**, 1619-1621.
- [303] J. Perkins, J. del Cueto, J. Alleman, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2002, **411** (1), 152-160.
- [304] M.P. Taylor, D.W. Readey, C.W. Teplin, *et al.*, *Measurement Science & Technology*, 2005, **16** (1), 90-94.
- [305] X.A. Li, T.A. Gessert, T. Coutts, *Applied Surface Science*, 2004, **223** (1-3), 138-143.
- [306] J.D. Perkins, C.W. Teplin, M. van Hest, *et al.*, *Applied Surface Science*, 2004, **223** (1-3), 124-132.
- [307] G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier, D.D. Edwards, *et al.*, *Material Research Society Symposium Proceedings*, 1997, **471**, 93-98.
- [308] D.R. Kammler, B.J. Harder, N.W. Hrabec, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85** (9), 2345-2352.
- [309] T. Moriga, D.R. Kammler, T.O. Mason, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82** (10), 2705-2710.
- [310] M.I. Bertoni, T.O. Mason, J.E. Medvedeva, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2005, **97** (10),
- [311] T. Kamiya, H. Hosono, *Semiconductor Science and Technology*, 2005, **20** (4), S92-S102.
- [312] D.L. Young, *Electron Transport in Zinc Stannate (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) thin films*, Dissertation, Colorado School of Mines, Golden, USA (2000).
- [313] D. Kovacheva, T. Bacalova, A. Batchvarov, *et al.*, *Journal of Materials Science Letters*, 2001, **20** (17), 1597-1599.
- [314] D.L. Young, D.L. Williamson, T.J. Coutts, *Journal of Applied Physics*, 2002, **91** (3), 1464-1471.
- [315] Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2003, **445** (2), 309-312.
- [316] M. Miyakawa, K. Hayashi, M. Hirano, *et al.*, *Advanced Materials*, 2003, **15** (13), 1100-1103.
- [317] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1995, **67** (18), 2663-2665.
- [318] H. Hosono, Y. Yamashita, N. Ueda, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1996, **68** (5), 661-663.
- [319] S. Ibuki, H. Yanagi, K. Ueda, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2000, **88** (5), 3067-3069.
- [320] T. Otake, K. Ueda, A. Kudoh, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1998, **72** (9), 1036-1038.
- [321] M. Yasukawa, H. Hosono, N. Ueda, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 1995, **34** (3A), L281-L284.
- [322] M. Yasukawa, H. Hosono, N. Ueda, *et al.*, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition*, 1995, **103** (5), 458-461.
- [323] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **200**, 165-169.
- [324] L.N. Brewer, D.R. Kammler, T.O. Mason, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89** (2), 951-954.
- [325] D.R. Kammler, T.O. Mason, D.L. Young, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2001, **90** (7), 3263-3268.
- [326] D.R. Kammler, T.O. Mason, D.L. Young, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2001, **90** (12), 5979-5985.
- [327] K. Yanagawa, Y. Ohki, N. Ueda, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1993, **63** (24), 3335-3337.
- [328] K. Yanagawa, Y. Ohki, T. Omata, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1994, **65** (4), 406-408.



- [329] T. Omata, N. Ueda, N. Hikuma, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1993, **62** (5), 499-500.
- [330] K. Budzynska, E. Leja, S. Skrzypek, *Solar Energy Materials*, 1985, **12** (1), 57-68.
- [331] K. Zakrzewska, E. Leja, *Vacuum*, 1986, **36** (7-9), 485-487.
- [332] H. San, B. Li, B. Feng, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **483** (1-2), 245-250.
- [333] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2001, **78** (11), 1583-1585.
- [334] T.J. Marks, J.G.C. Veinot, J. Cui, *et al.*, *Synthetic Metals*, 2002, **127** (1-3), 29-35.
- [335] J.M. Phillips, J. Kwo, G.A. Thomas, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1994, **65** (1), 115-117.
- [336] J.M. Phillips, R.J. Cava, S.Y. Hou, *et al.*, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1994, **345**, 255-260.
- [337] A. Wang, S.C. Cheng, J.A. Belot, *et al.*, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 1998, **495**, 3-10.
- [338] T. Minami, Y. Takeda, T. Kakumu, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1997, **15** (3), 958-962.
- [339] T. Minami, S. Takata, T. Kakumu, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1996, **14** (3), 1689-1693.
- [340] G.B. Palmer, K.R. Poepfelmeier, T.O. Mason, *Chemistry of Materials*, 1997, **9** (12), 3121-3126.
- [341] A. Ambrosini, S. Malo, K.R. Poepfelmeier, *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2002, **14** (1), 58-63.
- [342] A. Ambrosini, G.B. Palmer, A. Maignan, *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2002, **14** (1), 52-57.
- [343] J. Choynet, L. Bizo, R. Retoux, *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177** (10), 3748-3751.
- [344] W.S. Dabney, N.E. Antolino, B.S. Luisi, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2002, **411** (2), 192-197.
- [345] A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **486** (1-2), 38-41.
- [346] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, *et al.*, *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 2001, **81** (5), 501-515.
- [347] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, *et al.*, *Material Research Society Symposium Proceedings*, 2000, **623**, 291-296.
- [348] P.K. Song, Y. Shimada, Y. Shigeasto, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2003, **442** (1-2), 184-188.
- [349] A. Wang, J.R. Babcock, N.L. Edleman, *et al.*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2001, **98** (13), 7113-7116.
- [350] Y. Liu, N. Xu, X.G. Zheng, *et al.*, *Journal of Materials Science*, 2000, **35** (4), 937-941.
- [351] H. Mizoguchi, N.S.P. Bhuvanesh, P.M. Woodward, *Chemical Communications*, 2003, (9), 1084-1085.
- [352] R. Noshiro, K. Ueda, H. Hosono, *et al.*, *Material Research Society Symposium Proceedings*, 2000, **623**, 297-302.
- [353] M. Miyakawa, H. Un'no, K. Ueda, *et al.*, *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 2002, **82** (10), 1155-1162.
- [354] M. Miyakawa, K. Ueda, H. Hosono, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, **191**, 173-177.
- [355] T. Minami, S. Takata, T. Kakumu, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1995, **270** (1-2), 22-26.
- [356] T. Moriga, T. Sakamoto, Y. Sato, *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **142** (1), 206-213.
- [357] C.F. Windisch, K.F. Ferris, G.J. Exarhos, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2001, **19** (4), 1647-1651.
- [358] D.J. Cohen, K.C. Ruthe, S.A. Barnett, *Journal of Applied Physics*, 2004, **96** (1), 459-467.
- [359] G.C. Kim, J.S. Kim, E.S. Oh, *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 2000, **35** (14-15), 2409-2414.
- [360] J.M. Phillips, R.J. Cava, G.A. Thomas, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1995, **67** (15), 2246-2248.
- [361] I. Stambolova, K. Konstantinov, M. Khristova, *et al.*, *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 1998, **167** (2), R11-R12.
- [362] X.H. Wu, Y.D. Wang, H.L. Liu, *et al.*, *Materials Letters*, 2002, **56** (5), 732-736.
- [363] J.H. Yu, G.M. Choi, *Journal of Electroceramics*, 2002, **8** (3), 249-255.
- [364] F. Belliard, P.A. Connor, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 2000, **135** (1-4), 163-167.
- [365] M.L. Zhang, T.C. An, X.H. Hu, *et al.*, *Applied Catalysis a-General*, 2004, **260** (2), 215-222.
- [366] J. Jie, G.Z. Wang, X.H. Han, *et al.*, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108** (24), 8249-8253.
- [367] L.S. Wang, X.Z. Zhang, X. Liao, *et al.*, *Nanotechnology*, 2005, **16** (12), 2928-2931.
- [368] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, *Thin Solid Films*, 2003, **441** (1-2), 238-242.
- [369] J. Perkins, J. del Cueto, J. Alleman, *et al.*, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2002, **700**, S1.9.1-S1.9.6.
- [370] K. Satoh, Y. Kakehi, A. Okamoto, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, 2005, **44** (1-7), L34-L37.
- [371] X. Wu, W.P. Mulligan, T.J. Coutts, *Society of Vacuum Coaters Proceedings*, 1996, 217-221.
- [372] D.L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2002, **92** (1), 310-319.
- [373] D.L. Young, T.J. Coutts, D.L. Williamson, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2001, **666**, F3.8.1-F3.8.6.
- [374] A.A. Al-Shahrani, S. Abboudy, A.W. Brinkman, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 1996, **29** (8), 2165-2169.
- [375] A.A. Al-Shahrani, *Physics of Low-Dimensional Structures*, 2000, **3-4**, 67-77.
- [376] T. Minami, S. Takata, H. Sato, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1995, **13** (3), 1095-1099.
- [377] J. Ma, S. Huang, H. Ma, *et al.*, *Science in China Series G-Physics Astronomy*, 2003, **46** (6), 619-624.
- [378] Y. Hayashi, K. Kondo, K. Murai, *et al.*, *Vacuum*, 2004, **74** (3-4), 607-611.
- [379] T. Moriga, Y. Hayashi, K. Kondo, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2004, **22** (4), 1705-1710.
- [380] G.B. Palmer, K.R. Poepfelmeier, T.O. Mason, *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, **134** (1), 192-197.
- [381] K. Ramamoorthy, K. Kumar, R. Chandramohan, *et al.*, *Materials Science and Engineering: B*, 2006, **126** (1), 1-15.

- [382] H. Kasper, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1967, **349** (3-4), 113-123.
- [383] P.J. Cannard, R.J.D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, **73** (2), 418-426.
- [384] L.A. Bursill, G.G. Stone, *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, **38** (2), 149-157.
- [385] O. Malochkin, W.-S. Seo, Y. Ono, *et al.*, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2004, **112-1** (5), S622-S625.
- [386] O. Malochkin, W.-S. Seo, K. Koumoto, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 2004, **43** (2A), L194-L196.
- [387] Y. Takeda, K. Nomura, H. Ohta, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **486** (1-2), 28-32.
- [388] S.-Y. Lee, B.-O. Park, *Thin Solid Films*, 2005, **484** (1-2), 184-187.
- [389] T. Minami, H. Kumagai, T. Kakumu, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1997, **15** (3), 1069-1073.
- [390] M. Mikawa, T. Moriga, Y. Sakakibara, *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 2005, **40** (6), 1052-1058.
- [391] N. Naghavi, L. Dupont, C. Marcel, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2001, **46** (13-14), 2007-2013.
- [392] C.H. Kim, J.H. Lee, B.O. Park, *Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, Pts 1 and 2*, 2004, **449-4**, 469-472.
- [393] T. Ushiro, D. Tsuji, A. Fukushima, *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 2001, **36** (5-6), 1075-1082.
- [394] T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1998, **317** (1-2), 326-329.
- [395] T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1996, **291**, 1-5.
- [396] C.Y. Lo, C.-L. Hsu, Q.-X. Yu, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2002, **92** (1), 274-280.
- [397] T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 1995, **34** (8A), L971-L974.
- [398] N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, *et al.*, *Journal of Materials Chemistry*, 2000, **10** (10), 2315-2319.
- [399] T. Ogino, M. Komatsu, N. Ohashi, *et al.*, *Asian Ceramic Science for Electronics I*, 2002, **7**, 199-202.
- [400] T. Moriga, D.D. Edwards, T.O. Mason, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81** (5), 1310-1316.
- [401] T. Moriga, A. Fukushima, Y. Tominari, *et al.*, *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, **8**, 785-787.
- [402] Y. Yan, S.J. Pennycook, J. Dai, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1998, **73** (18), 2585-2587.
- [403] A.C. Wang, J.Y. Dai, J.Z. Cheng, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1998, **73** (3), 327-329.
- [404] H. El Rhaleb, A.E. Naciri, R. Dounia, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2004, **455-56**, 384-387.
- [405] A. Fukushima, Y. Hayashi, K. Kondo, *et al.*, *International Journal of Modern Physics B*, 2003, **17** (8-9), 1188-1192.
- [406] T. Moriga, T. Okamoto, K. Hiruta, *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **155** (2), 312-319.
- [407] K. Tominaga, T. Takao, A. Fukushima, *et al.*, *Vacuum*, 2002, **66** (3-4), 505-509.
- [408] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, *et al.*, *Vacuum*, 2000, **59** (2-3), 546-552.
- [409] M.P. Taylor, D.W. Readey, C.W. Teplin, *et al.*, *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, **25** (1), 344-347.
- [410] H.M. Kim, S.K. Jung, J.S. Ahn, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 2003, **42** (1), 223-227.
- [411] B. Kumar, H. Gong, R. Akkipeddi, *Journal of Applied Physics*, 2005, **97** (6), 063706.
- [412] T. Minami, T. Kakumu, S. Takata, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1996, **14** (3), 1704-1708.
- [413] S.H. Park, H.M. Kim, B.R. Rhee, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 2001, **40** (3A), 1429-1430.
- [414] J.S. Hong, B.R. Rhee, J.J. Kim, *et al.*, *Journal of the Korean Physical Society*, 2004, **45**, S712-S715.
- [415] T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, 2005, **44** (33-36), L1063-L1065.
- [416] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2006, **496** (1), 157-159.
- [417] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1994, **75** (4), 2042-2047.
- [418] H. Ohsaki, Y. Tachibana, A. Mitsui, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2001, **392** (2), 169-173.
- [419] H. Sato, T. Minami, S. Takata, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1993, **236** (1-2), 27-31.
- [420] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1998, **73** (2), 220-222.
- [421] H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, *et al.*, *Solid State Communications*, 2001, **121** (1), 15-17.
- [422] D.C. Look, B. Claflin, Y.I. Alivov, *et al.*, *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 2004, **201** (10), 2203-2212.
- [423] K. Tonooka, H. Bando, Y. Aiura, *Thin Solid Films*, 2003, **445** (2), 327-331.
- [424] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2005, **50** (1-3), 52-105.
- [425] O. Porat, I. Riess, *Solid State Ionics*, 1995, **81** (1-2), 29-41.
- [426] M. Fujinaka, A.A. Berezin, *Journal of Applied Physics*, 1983, **54** (6), 3582-3588.
- [427] L. Kleinman, K. Mednick, *Physical Review B*, 1980, **21** (4), 1549-1553.
- [428] D.C. Look, *Semiconductor Science and Technology*, 2005, **20** (4), S55-S61.
- [429] E.C. Lee, Y.S. Kim, Y.G. Jin, *et al.*, *Physica B-Condensed Matter*, 2001, **308**, 912-915.
- [430] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, *et al.*, *Mrs Bulletin*, 2000, **25** (8), 28-36.
- [431] H. Hahn, C. De Lorent, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1955, **279** (5-6), 281-288.
- [432] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 1986, **94** (1), 231-234.
- [433] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1984, **45** (1), 57-59.
- [434] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, *Materials Research Bulletin*, 1986, **21** (6), 753-757.
- [435] J. Robertson, P.W. Peacock, M.D. Towler, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2002, **411** (1), 96-100.

- [436] T. Minami, K. Shimokawa, T. Miyata, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1998, **16** (3), 1218-1221.
- [437] N.A. Ashmore, D.P. Cann, *Journal of Materials Science*, 2005, **40** (15), 3891-3896.
- [438] N. Kikuchi, K. Tonooka, *Thin Solid Films*, 2005, **486** (1-2), 33-37.
- [439] K. Tonooka, K. Shimokawa, O. Nishimura, *Thin Solid Films*, 2002, **411** (1), 129-133.
- [440] H. Gong, Y. Wang, Y. Luo, *Applied Physics Letters*, 2000, **76** (26), 3959-3961.
- [441] Y. Wang, H. Gong, L. Liu, *International Journal of Modern Physics B*, 2002, **16** (1-2), 308-313.
- [442] Y. Wang, H. Gong, *Chemical Vapor Deposition*, 2000, **6** (6), 285-288.
- [443] Y. Wang, H. Gong, F.R. Zhu, *et al.*, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2001, **85** (2-3), 131-134.
- [444] B.J. Ingram, G.B. Gonzalez, T.O. Mason, *Chemistry of Materials*, 2004, **16** (26), 5616-5622.
- [445] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2000, **88** (7), 4159-4163.
- [446] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, *et al.*, *Journal of Electroceramics*, 2000, **4** (2-3), 407-414.
- [447] A.N. Banerjee, R. Maity, P.K. Ghosh, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **474** (1-2), 261-266.
- [448] R.E. Stauber, P.A. Parilla, J.D. Perkins, *et al.*, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2000, **623**, 265-270.
- [449] L.F. Johnson, M.B. Moran, E. Savrun, *et al.*, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2000, **623**, 271-276.
- [450] S. Mahapatra, S.A. Shivashankar, *Chemical Vapor Deposition*, 2003, **9** (5), 238.
- [451] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89** (3), 1790-1793.
- [452] R.B. Gall, N. Ashmore, M.A. Marquardt, *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **391** (1-2), 262-266.
- [453] D. Ginley, B. Roy, A. Ode, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2003, **445** (2), 193-198.
- [454] B. Roy, A. Ode, D. Readey, *et al.*, *Towards High Performance p-type Transparent Conducting Oxides*, in *National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting*, 2003, Denver, Colorado, USA.
- [455] B.J. Ingram, B.J. Harder, N.W. Hrabec, *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2004, **16** (26), 5623-5629.
- [456] R. Kykyneshi, B.C. Nielsen, J. Tate, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2004, **96** (11), 6188-6194.
- [457] N. Duan, A.W. Sleight, M.K. Jayaraj, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2000, **77** (9), 1325-1326.
- [458] Y. Kakehi, S. Nakao, K. Satoh, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2003, **445** (2), 294-298.
- [459] M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, J. Tate, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2001, **397** (1-2), 244-248.
- [460] W.W. Warren, A. Rajabzadeh, T. Olheiser, *et al.*, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2004, **26** (3-4), 209-214.
- [461] R.R. Owings, G.J. Exarhos, C.F. Windisch, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **483** (1-2), 175-184.
- [462] H. Yanagi, J. Tate, R. Nagarajan, *et al.*, *Solid State Communications*, 2002, **122** (6), 295-297.
- [463] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2002, **91** (5), 3074-3078.
- [464] A. Martinson, *Journal of Young Investigators*, 2004, **10** (3).
- [465] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 1997, **36** (11A), L1453-L1455.
- [466] H. Ohta, K. Nomura, H. Hiramatsu, *et al.*, *Solid-State Electronics*, 2003, **47** (12), 2261-2267.
- [467] H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2002, **80** (7), 1207-1209.
- [468] S. Narushima, H. Mizoguchi, K. Shimizu, *et al.*, *Advanced Materials*, 2003, **15** (17), 1409-1413.
- [469] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
- [470] K. Utsumi, H. Iigusa, R. Tokumaru, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2003, **445** (2), 229-234.
- [471] Y. Shigesato, S. Takaki, T. Haranoh, *Journal of Applied Physics*, 1992, **71** (7), 3356-3364.
- [472] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2002, **411** (1), 23-27.
- [473] S. Seki, Y. Sawada, T. Nishide, *Thin Solid Films*, 2001, **388** (1-2), 22-26.
- [474] C. Warmingsingh, Y. Yoshida, D.W. Readey, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2004, **95** (7), 3831-3833.
- [475] D.J. Seo, S.H. Park, *Physica B*, 2005, **357** (3-4), 420-427.
- [476] K. Suzuki, M. Mizuhashi, *Thin Solid Films*, 1982, **97** (2), 119-127.
- [477] H. Kim, A. Pique, *Applied Physics Letters*, 2004, **84** (2), 218-220.
- [478] B. Thangaraju, *Thin Solid Films*, 2002, **402** (1-2), 71-78.
- [479] A. Tsunashima, H. Yoshimizu, K. Kodeira, *et al.*, *Journal of Materials Science*, 1986, **21**, 2731-2734.
- [480] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, H.A. Ramazaniyan, *Journal of Applied Physics*, 1998, **83** (2), 1049-1057.
- [481] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 1984, **23** (5), L280-L282.
- [482] T. Minami, K. Ohashi, S. Takata, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1990, **193** (1-2), 721-729.
- [483] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2003, **445** (2), 263-267.
- [484] T. Schuler, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films*, 1999, **351** (1-2), 125-131.
- [485] S. Major, A. Banerjee, K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, 1985, **125** (1-2), 179-185.
- [486] X. Wu, W.P. Mulligan, T.J. Coutts, *Thin Solid Films*, 1996, **286** (1-2), 274-276.
- [487] A.W. Metz, M.A. Lane, C.R. Kannewurf, *et al.*, *Chemical Vapor Deposition*, 2004, **10** (6), 297-300.
- [488] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84** (1), 85-91.
- [489] K. Suzuki, *Thin Solid Films*, 1999, **351** (1-2), 8-14.
- [490] A. Anders, *Physics of arcing, and implications to sputter deposition*, in *5th International Conference on Coatings on Glass*, 2004, Saarbrücken, Germany, Bliesdruckerei GmbH.
- [491] S. Berg, T. Nyberg, *Thin Solid Films*, 2005, **476** (2), 215-230.

- [492] A.E. Delahoy, S.Y. Guo, C. Paduraru, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2004, **22** (4), 1697-1704.
- [493] S.J. Nadel, P. Greene, J. Rietzel, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2003, **442** (1-2), 11-14.
- [494] C. May, J. Strümpfel, *Vakuum in Forschung und Praxis*, 2001, **13** (2), 79-84.
- [495] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **475** (1-2), 208-218.
- [496] S. Yamanaka, T. Oohashi, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1969, **8** (8), 1058.
- [497] Y. Tachibana, H. Ohsaki, A. Hayashi, *et al.*, *Vacuum*, 2000, **59** (2-3), 836-843.
- [498] *Hexoloy® SG Silicon Carbide for DC Magnetron Sputtering*, <http://www.carbo.com/datasheets/products/b-1001.pdf>, Zugriff im Januar 2003.
- [499] K. Oehlstrom, *Präparation und Charakterisierung von Cadmium-Stannat als alternatives transparentes leitfähiges Oxid*, Universität Oldenburg, Dissertation, Oldenburg (2002).
- [500] Z. Qiao, D. Mergel, *Thin Solid Films*, 2005, **484** (1-2), 146-153.
- [501] A. Subrahmanyam, U.K. Barik, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, **66** (5), 817-822.
- [502] S. Abboudy, A. Al-Hajri, A.A. Al-Shahrani, *et al.*, *Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica D-Condensed Matter Atomic Molecular and Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics*, 1998, **20** (12), 1881-1890.
- [503] K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *et al.*, *Current Applied Physics*, 2006, **6** (1), 103-108.
- [504] D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, *et al.*, *Science*, 1996, **273** (5277), 898-903.
- [505] J.K. Rath, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **76** (4), 431-487.
- [506] K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, *Progress in Photovoltaics*, 2004, **12** (2-3), 69-92.
- [507] S. Mathur, S. Barth, H. Shen, *Chemical Vapor Deposition*, 2005, **11** (1), 11-16.
- [508] J. Perkins, D. Readey, J. Alleman, *et al.*, *Material Research Society Symposia Proceedings*, 2001, **666**, F1.6.1-F1.6.12.
- [509] J. Puetz, G. Gasparro, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films*, 2003, **442** (1-2), 40-43.
- [510] L.C. Klein, *Sol-Gel Coatings in Thin film processes II*, Academic Press, Boston, 1991, 501-522.
- [511] L.L. Hench, J.K. West, *Chemical Reviews*, 1990, **90** (1), 33-72.
- [512] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Limited, London, 1990.
- [513] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, **70** (3), 301-322.
- [514] C.J. Brinker, G.W. Scherer, E.P. Roth, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, **72** (2-3), 345-368.
- [515] G.W. Scherer, C.J. Brinker, E.P. Roth, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, **72** (2-3), 369-389.
- [516] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, **147**, 424-436.
- [517] D.C. Bradley, E.V. Caldwell, W. Wardlaw, *Journal of the Chemical Society*, 1957, (0), 4775-4778.
- [518] J.C. Marie, *Annalen der Chemie*, 1961, 969.
- [519] A.P. Rizzato, L. Broussous, C.V. Santilli, *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **284** (1-3), 61-67.
- [520] V. Briois, S. Belin, M.Z. Chalaca, *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2004, **16** (20), 3885-3894.
- [521] G.H. Yi, M. Sayer, *American Ceramic Society Bulletin*, 1991, **70** (7), 1173-1179.
- [522] J.-S. Lee, S.-C. Choi, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25** (14), 3307-3314.
- [523] C. Goebbert, R. Nonninger, M.A. Aegerter, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1999, **351** (1-2), 79-84.
- [524] J. Puetz, N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter, *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6** (9), 733-737.
- [525] M. Weisser, K. Bange, *The Glass Researcher*, 1999/2000, **9** (2), 16-21.
- [526] O. Anderson, K. Bange, *Glass Science and Technology - Glastechnische Berichte*, 1997, **70** (10), 316-321.
- [527] H.A. Schaeffer, *The surface of glass - Interface reactions and chemical changes during processing*, in *International Conference on Coatings on Glass*, 2004, Saarbrücken, Germany, Bliesdruckerei GmbH.
- [528] R.G. Larson, T.J. Rehg, *Spin Coating in Liquid Film Coating*, Chapman & Hall, London, 1997, 709-734.
- [529] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *Journal of Imaging Technology*, 1987, **13** (4), 122-130.
- [530] A.G. Emslie, F.T. Bonner, L.G. Peck, *Journal of Applied Physics*, 1958, **29** (5), 858-862.
- [531] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics*, 1978, **49** (7), 3993-3997.
- [532] J.H. Lammers, M.N.M. Beerens, S.B.G.M. O'Brien, *Effects of Evaporation during Spin-Coating*, in *1st European Coatings Symposium ECS - The mechanistics of thin film coatings*, 1996, Strasbourg.
- [533] B.T. Chen, *Polymer Engineering and Science*, 1983, **23** (7), 399-403.
- [534] C.J. Lawrence, *Physics of Fluids*, 1988, **31** (10), 2786-2795.
- [535] R.K. Yonkoski, D.S. Soane, *Journal of Applied Physics*, 1992, **72** (2), 725-740.
- [536] W.W. Flack, D.S. Soong, A.T. Bell, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1984, **56** (4), 1199-1206.
- [537] L.E. Scriven, C.V. Sternling, *Nature*, 1960, **187**, 186-188.
- [538] J.H. Lai, *Polymer Engineering and Science*, 1979, **19** (15), 1117-1121.
- [539] H. Kozuka, Y. Ishikawa, N. Ashibe, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, **31** (1-3), 245-248.
- [540] D.P. Birnie III, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, **31** (1-3), 225-228.
- [541] H. Kozuka, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition*, 2003, **111** (9), 624-632.
- [542] D.J. Taylor, D.P. Birnie, *Chemistry of Materials*, 2002, **14** (4), 1488-1492.
- [543] C. Loser, C. Russel, *Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte*, 2000, **73** (9), 270-275.
- [544] M.J. Percy, L. Spiccia, B.O. West, *et al.*, *Journal of Materials Chemistry*, 1999, **9** (2), 499-505.
- [545] G.T. Park, C.S. Park, J.J. Choi, *et al.*, *Journal of Materials Research*, 2005, **20** (4), 882-888.
- [546] J. Zhang, K.H. Au, S.Y. Chang, *Journal of Ceramic Processing Research*, 2004, **5** (3), 208-213.

- [547] E.M. Rabinovich, D.W. Johnson, J.B. Macchesney, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, **66** (10), 683-688.
- [548] J.H.L. Voncken, C. Lijzenga, K.P. Kumar, *et al.*, *Journal of Materials Science*, 1992, **27** (2), 472-478.
- [549] M.D. Thouless, *Thin Solid Films*, 1989, **181**, 397-406.
- [550] B.D. Caddock, D. Hull, *Journal of Materials Science*, 2002, **37** (4), 825-834.
- [551] C.N.R. Rao, K.J. Rao, *Phase transitions in Solids - an approach to the study of the chemistry and physics of solids*, McGraw-Hill, New York, 1978, 330.
- [552] J.W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys, Part 1: Equilibrium and General Kinetic Theory*, Pergamon Press, Oxford, 1975, 586.
- [553] R.M. German, *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996, 550.
- [554] F.F. Lange, *Science*, 1996, **273** (5277), 903-909.
- [555] S. Hoffmann, R. Waser, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19** (6-7), 1339-1343.
- [556] R. Roy, *Journal of the American Ceramic Society*, 1969, **52**, 344.
- [557] D. Cranmer, R. Salomaa, H. Yinnon, *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1981, **45** (1), 127-136.
- [558] K.S. Ranasinghe, C.S. Ray, D.E. Day, *Journal of Materials Science*, 2002, **37** (3), 547-555.
- [559] P. Roura, J. Costa, J. Farjas, *Materials Science and Engineering A*, 2002, **337** (1-2), 248-253.
- [560] J.L. Keddie, P.V. Braun, E.P. Giannelis, *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77** (6), 1592-1596.
- [561] M. Stech, P. Reynders, J. Rodel, *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83** (8), 1889-1896.
- [562] C. Herring, *Journal of Applied Physics*, 1950, **21** (4), 301-303.
- [563] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films*, 1997, **306** (1), 78-85.
- [564] T.M. Racheva, G.W. Critchlow, *Thin Solid Films*, 1997, **292** (1-2), 299-302.
- [565] M.J. Hampden-Smith, T.A. Wark, C.J. Brinker, *Coordination Chemistry Reviews*, 1992, **112**, 81-116.
- [566] K. Nishio, T. Tsuchiya, *Sol-Gel Processing of Thin Films with Metal Salts in Sol-Gel Processing*, Kluwer, Boston, 2005, 41-57.
- [567] V.G. Kessler, *The Synthesis and Solution Stability of Alkoxide Precursors in Sol-Gel Processing*, Kluwer, Boston, 2005, 41-57.
- [568] *NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, Juni 2005.
- [569] R. Bhargava, I.W. Levin, *Applied Spectroscopy*, 2004, **58** (8), 995-1000.
- [570] S.J.L. Billinge, *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 2004, **219** (3), 117-121.
- [571] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, Wiley, New York, 1954, 716.
- [572] P. Scherrer, *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften und der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen*, 1918, 98-100.
- [573] H. Krischner, *3.6 Teilchengrößenbestimmung in Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 106-109.
- [574] W.M. Plotz, K. Lischka, *Journal De Physique Iii*, 1994, **4** (9), 1503-1511.
- [575] L.J. van der Pauw, *Philips Technical Review*, 1958, **20** (8), 220-224.
- [576] A.A. Ramadan, R.D. Gould, A. Ashour, *Thin Solid Films*, 1994, **239** (2), 272-275.
- [577] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II: Elektrizität und Magnetismus*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1987.
- [578] I.D. Baikie, P.J. Estrup, *Review of Scientific Instruments*, 1998, **69** (11), 3902-3907.
- [579] W. Thomson, *Philosophical Magazine*, 1898, **46**, 82-121.
- [580] W.A. Zisman, *Review of Scientific Instruments*, 1932, **3** (7), 367-370.
- [581] I.D. Baikie, P.J.S. Smith, D.M. Porterfield, *et al.*, *Review of Scientific Instruments*, 1999, **70** (3), 1842-1850.
- [582] C. Herring, M.H. Nichols, *Reviews of Modern Physics*, 1949, **21** (2), 185-270.
- [583] H. Koinuma, I. Takeuchi, *Nature Materials*, 2004, **3** (7), 429-438.
- [584] T. Chikyow, P. Ahmet, K. Nakajima, *et al.*, *Applied Surface Science*, 2002, **189** (3-4), 284-291.
- [585] M. Lippmaa, T. Koida, H. Minami, *et al.*, *Applied Surface Science*, 2002, **189** (3-4), 205-209.
- [586] J.D. Hewes, L.A. Bendersky, *Applied Surface Science*, 2002, **189** (3-4), 196-204.
- [587] R. Funahashi, S. Urata, M. Kitawaki, *Applied Surface Science*, 2004, **223** (1-3), 44-48.
- [588] G. Kirsten, W.F. Maier, *Applied Surface Science*, 2004, **223** (1-3), 87-101.
- [589] B. Chisholm, R. Potyrailo, J. Cawse, *et al.*, *Progress in Organic Coatings*, 2002, **45** (2-3), 313-321.
- [590] H. Fukumoto, Y. Muramatsu, T. Yamamoto, *et al.*, *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, **25** (1), 196-203.
- [591] J. Wang, J.R.G. Evans, *Journal of Materials Research*, 2005, **20** (10), 2733-2740.
- [592] R.A. Potyrailo, I. Takeuchi, *Measurement Science & Technology*, 2005, **16** (1), 1-4.
- [593] I. Takeuchi, C.J. Long, O.O. Famodu, *et al.*, *Review of Scientific Instruments*, 2005, **76** (6),
- [594] U.L. Stangar, B. Orel, M. Krajnc, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, **26** (1-3), 771-775.
- [595] S.-C. Lee, J.-H. Lee, Y.-H. Kim, *J. Korean Electrochem. Soc.*, 2000, **3** (1), 15-18.
- [596] C.J.R. Gonzalez-Oliver, I. Kato, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1986, **82** (1-3), 400-410.
- [597] N. Asakuma, H. Hirashima, T. Fukui, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 2002, **41** (6A), 3909-3915.
- [598] M.J. Alam, D.C. Cameron, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2001, **19** (4), 1642-1646.
- [599] M. Kritikos, A. Ekstrand, M. Leideborg, *et al.*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, **32** (1-3), 19-23.
- [600] T.J. Bastow, L. Murgaski, M.E. Smith, *et al.*, *Materials Letters*, 1995, **23** (1-3), 117-121.

- [601] J. Caruso, C. Roger, F. Schwertfeger, *et al.*, *Inorganic Chemistry*, 1995, **34** (2), 449-453.
- [602] C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampdensmith, *Chemical Reviews*, 1993, **93** (3), 1205-1241.
- [603] L. Armelao, G. Schiavon, R. Seraglia, *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001, **15** (19), 1855-1861.
- [604] U. Hasenkox, S. Hoffmann, R. Waser, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, **12** (2), 67-79.
- [605] C. Wang, X.M. Wang, J.C. Zhao, *et al.*, *Journal of Materials Science*, 2002, **37** (14), 2989-2996.
- [606] P.C. Sukanek, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144** (11), 3959-3963.
- [607] R. Cremer, S. Richter, *Surface and Interface Analysis*, 2002, **34** (1), 686-689.
- [608] J. Ni, H. Yan, A.C. Wang, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127** (15), 5613-5624.
- [609] O.Y. Gorbenko, S.V. Samoilenkov, I.E. Graboy, *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2002, **14** (10), 4026-4043.
- [610] J.H. Yu, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2001, **72** (2), 141-148.
- [611] C.R. Foschini, L. Perazolli, J.A. Varela, *Journal of Materials Science*, 2004, **39** (18), 5825-5830.
- [612] G.Z. Zang, J.F. Wang, H.C. Chen, *et al.*, *Chinese Physics Letters*, 2005, **22** (3), 750-753.
- [613] E.T. Park, *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18** (2), 163-165.
- [614] X.Y. Kang, T.D. Wang, Y. Han, *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 1997, **32** (9), 1165-1171.
- [615] Y.M. Chiang, W.D. Kingery, *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **72** (2), 271-277.
- [616] Y.M. Chiang, W.D. Kingery, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **73** (5), 1153-1158.
- [617] G.E.S. Brito, S.J.L. Ribeiro, V. Briois, *et al.*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, **8** (1-3), 261-268.
- [618] T.K. Gupta, *Journal of the American Ceramic Society*, 1971, **54** (8), 413-414.
- [619] L. Perazolli, A.Z. Simoes, U. Coletto, *et al.*, *Materials Letters*, 2005, **59** (14-15), 1859-1865.
- [620] S.K. Poznyak, D.V. Talapin, A.I. Kulak, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105** (21), 4816-4823.
- [621] N.C. Pramanik, S. Das, P.K. Biswas, *Materials Letters*, 2002, **56** (5), 671-679.
- [622] G.B. Palmer, *Phase Relations and Physical Properties of New Transparent Conductors in the (Indium, Gallium)-Tin-Zinc Oxide Systems*, Ph. D. thesis, Northwestern, Evanston, Illinois (1999).
- [623] W.W. Coffeen, *Journal of the American Ceramic Society*, 1953, **36**, 207-214.
- [624] Y.S. Shen, T.S. Zhang, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1993, **12** (1), 5-9.
- [625] P. Ramamurthy, E.A. Secco, *Canadian Journal of Chemistry*, 1971, **49**, 2813-2816.
- [626] G.Z. Zang, J.F. Wang, H.C. Chen, *et al.*, *Journal of Materials Science*, 2004, **39** (10), 3537-3539.
- [627] D. Kovacheva, K. Petrov, *Solid State Ionics*, 1998, **109** (3-4), 327-332.
- [628] I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet, A. Michel, *Perfectionnements apportés aux procédés de préparation de composés mixtes, notamment d'hydroxydes et d'oxydes mixtes, cristallisés, et nouveaux composés mixtes*, 1967, Ministère de l'industrie, Frankreich.
- [629] M. Inagaki, T. Kuroishi, Y. Yamashita, *et al.*, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1985, **527** (8), 193-202.
- [630] E.A. Gulliver, J.W. Garvey, T.A. Wark, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74** (5), 1091-1094.
- [631] I. Stambolova, A. Toneva, V. Blaskov, *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **391** (1-2), L1-L4.
- [632] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, USA, 1993.
- [633] J.H. Lee, B.O. Park, *Thin Solid Films*, 2003, **426** (1-2), 94-99.
- [634] T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek, *et al.*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, **31** (1-3), 235-239.
- [635] T. Minami, S. Tsukada, Y. Minamino, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2005, **23** (4), 1128-1132.
- [636] T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1999, **17** (4), 1822-1826.
- [637] J.A. Chaney, P.E. Pehrsson, *Applied Surface Science*, 2001, **180** (3-4), 214-226.
- [638] K. Jacobi, G. Zwicker, A. Gutmann, *Surface Science*, 1984, **141** (1), 109-125.
- [639] T. Pisarkiewicz, T. Stapinski, *Thin Solid Films*, 1989, **174**, 277-283.
- [640] A. Nakasa, M. Adachi, E. Suzuki, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **484** (1-2), 272-277.
- [641] T.T. Magkoev, G.G. Vladimirov, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2001, **13** (28), L655-L661.
- [642] M.N. Islam, M.O. Hakim, *Journal of Materials Science Letters*, 1986, **5** (1), 63-65.
- [643] W.M.H. Sachtler, *The Journal of Chemical Physics*, 1956, **25** (4), 751-752.
- [644] M.S. Setty, *Journal of Materials Science Letters*, 1987, **6** (8), 909-911.
- [645] A.K. Sharma, J. Narayan, J.F. Muth, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1999, **75** (21), 3327-3329.
- [646] W.Z. Shen, L.F. Jiang, H.F. Yang, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2002, **80** (12), 2063-2065.
- [647] K. Daoudi, B. Canut, M.G. Blanchin, *et al.*, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 2002, **21** (1-2), 313-317.
- [648] J.C. Manificier, J.P. Fillard, J.M. Bind, *Thin Solid Films*, 1981, **77** (1-3), 67-80.
- [649] R. Ota, S. Seki, M. Ogawa, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2002, **411** (1), 42-45.
- [650] T. Koluoma, L.S. Johansson, A. Maaninen, *et al.*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, **32** (1-3), 179-183.
- [651] S.D. Ramamurthi, D.A. Payne, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **73** (8), 2547-2551.
- [652] B. Malic, M. Kosec, K. Smolej, *et al.*, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19** (6-7), 1345-1348.
- [653] M. Toyoda, J. Watanabe, T. Matsumiya, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, **16** (1-2), 93-99.
- [654] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yokoyama, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81** (6), 1622-1632.
- [655] T. Yasuda, Y. Segawa, *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 2004, **241** (3), 676-679.
- [656] D.-Y. Jun, E.S. Kim, K.H. Jo, *et al.*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2000, **339**, 11-29.

- [657] S. Sakohara, M. Ishida, M.A. Anderson, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102** (50), 10169-10175.
- [658] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, *Materials Research Bulletin*, 1990, **25** (12), 1519-1529.
- [659] M. Frauenkron, J.-P. Melder, G. Ruider, *Ethanolamines and Propanolamines in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, electronic release*, John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [660] K.S.c. Weil, P.r.N. Kumta, *Materials & Design*, 2001, **22** (7), 605-615.
- [661] L. Znaidi, A. Kanaev, G.J.A.A. Soler Illia, et al., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, **26** (1-3), 817-821.
- [662] R. Kaur, A.V. Singh, R.M. Mehra, *Materials Science-Poland*, 2004, **22** (3), 201-209.
- [663] K. Tadanaga, S. Ito, T. Minami, et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **201** (3), 231-236.
- [664] W. Hieber, E. Levy, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1938, **219** (3), 225-237.
- [665] M. Kakihana, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1996, **6** (1), 7-55.
- [666] Y. Takahashi, A. Ohsugi, T. Arafuka, et al., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **17** (3), 227-238.
- [667] S. Fujihara, C. Sasaki, T. Kimura, *Applied Surface Science*, 2001, **180** (3-4), 341-350.
- [668] Y. Ohya, H. Saiki, T. Tanaka, et al., *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79** (4), 825-830.
- [669] K. Nishio, S. Miyake, T. Sei, et al., *Journal of Materials Science*, 1996, **31** (14), 3651-3656.
- [670] K. Van Werde, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, et al., *Journal of Materials Science*, 2002, **37** (1), 81-88.
- [671] V. Jordanovska, R. Trojko, *Journal of Thermal Analysis*, 1995, **44** (6), 1333-1346.
- [672] R. Martins, P. Barquinha, A. Pimentel, et al., *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 2005, **202** (9), R95-R97.
- [673] H. Gomez, A. Maldonado, R. Asomoza, et al., *Thin Solid Films*, 1997, **293** (1-2), 117-123.
- [674] S. Das, S. Chakrabarti, S. Chaudhuri, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2005, **38** (22), 4021-4026.
- [675] P.J. Jorgensen, *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, **48** (4), 207-210.
- [676] C.W.W. Hoffman, J.J. Brown, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1968, **30** (1), 63-79.
- [677] L. Satyanarayana, C.P.G. Reddy, S.V. Manorama, et al., *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1998, **46** (1), 1-7.
- [678] T.M. Chen, Y.W. Chen, *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **150** (1), 204-208.
- [679] J.S. Kim, S.G. Lee, H.L. Park, et al., *Materials Letters*, 2004, **58** (7-8), 1354-1357.
- [680] J.S. Kim, E.S. Oh, J.C. Choi, et al., *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3** (2), 183-185.
- [681] J.S. Kim, H.L. Park, C.M. Chon, et al., *Solid State Communications*, 2004, **129** (3), 163-167.
- [682] J.J. Robbins, C. Fry, C.A. Wolden, *Journal of Crystal Growth*, 2004, **263** (1-4), 283-290.
- [683] H. Bremer, R. Schodel, F. Vogt, et al., *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1974, **405** (1), 19-32.
- [684] J.W. Moon, H.S. Moon, E.S. Oh, et al., *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3** (6), 575-578.
- [685] R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, et al., *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82** (12), 3337-3341.
- [686] T. Sei, Y. Nomura, T. Tsuchiya, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **218**, 135-138.
- [687] Z. Yan, H. Takei, H. Kawazoe, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81** (1), 180-186.
- [688] M.B. Varfolomeev, M.N. Sotnikova, F.K. Chibirova, et al., *Russian Journal of Inorganic Chemistry / Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1975, **20** (5), 655-657.
- [689] F.K. Shan, G.X. Liu, W.J. Lee, et al., *Journal of Applied Physics*, 2005, **98** (2), 023504.
- [690] Z.G. Ji, J. Du, J. Fan, et al., *Optical Materials*, 2006, **28** (4), 415-417.
- [691] S. Takata, T. Minami, H. Nanto, *Thin Solid Films*, 1986, **135** (2), 183-187.
- [692] S. Muranaka, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 1991, **30** (12A), L2062-L2064.
- [693] M. Hoheisel, A. Mitwalsky, C. Mrotzek, *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 1991, **123** (2), 461-472.
- [694] Y. Zhao, L.R. Dharani, *Thin Solid Films*, 1994, **245** (1-2), 109-114.
- [695] J.E. Burke, D. Turnbull, *Progress in Metal Physics*, 1952, **3**, 220-244.
- [696] M.A. Gülgün, O.O. Popoola, W.M. Kriven, *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77** (2), 531-539.
- [697] M. Hillert, *Materials Science Forum: Grain Growth in Polycrystalline Materials II, Pts 1 and 2*, 1996, **204-206**, 3-17.
- [698] G.C. Nicholson, *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, **48** (4), 214-215.
- [699] V.Y. Novikov, *Scripta Materialia*, 1998, **39** (7), 945-949.
- [700] T.K. Gupta, R.L. Coble, *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, **51** (9), 521-525.
- [701] T.K. Gupta, R.L. Coble, *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, **51** (9), 525-528.
- [702] H.V. Atkinson, *Acta Metallurgica*, 1988, **36** (3), 469-491.
- [703] H.J. Frost, C.V. Thompson, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1996, **1** (3), 361-368.
- [704] J.W. Cahn, *Acta Metallurgica*, 1962, **10** (9), 789-798.
- [705] A. Michels, C.E. Krill, H. Ehrhardt, et al., *Acta Materialia*, 1999, **47** (7), 2143-2152.
- [706] A. Kolmogorov, *Izvestiya Akademii Nauk Sssr, Ser. Matem.*, 1937, **1**, 355.
- [707] W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 1939, **135**, 416.
- [708] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics*, 1939, **7** (12), 1103-1112.
- [709] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics*, 1940, **8** (2), 212-224.
- [710] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics*, 1941, **9** (2), 177-184.
- [711] A.P. Wilkinson, J.S. Speck, A.K. Cheetham, et al., *Chemistry of Materials*, 1994, **6** (6), 750-754.
- [712] W.C. Wei, J.W. Halloran, *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, **71** (7), 581-587.
- [713] V. Filipovich, V. Fokin, N. Yuritsin, et al., *Thermochemica Acta*, 1996, **280**, 205-222.
- [714] Y.M. Sung, W.C. Kwak, *Chemical Physics Letters*, 2005, **411** (4-6), 389-394.

- [715] J.W. Cahn, *Acta Metallurgica*, 1956, **4** (5), 449-459.
- [716] D.W. Henderson, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1979, **15** (2), 325-331.
- [717] H.B. Weiser, W.O. Milligan, G.A. Mills, *Journal of Physical Chemistry*, 1948, **52** (6), 942-949.
- [718] G.R. Grimmett, *Percolation*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1999, 444.
- [719] S.R. Broadbent, J.M. Hammersley, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1957, **53**, 629-641.
- [720] H. Scher, R. Zallen, *Journal of Chemical Physics*, 1970, **53**, 3759.
- [721] D. Stauffer, J. Adler, A. Aharony, *Journal of Physics a-Mathematical and General*, 1994, **27** (13), L475-L480.
- [722] I. Balberg, N. Binenbaum, *Physical Review B*, 1987, **35** (16), 8749-8752.
- [723] G. Torres-Delgado, C.I. Zuniga-Romero, O. Jiménez-Sandoval, *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2002, **12** (2), 129-133.
- [724] S. Berthier, J. Lafait, C. Sella, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1985, **125** (1-2), 171-177.
- [725] B. Abeles, H.L. Pinch, J.I. Gittleman, *Physical Review Letters*, 1975, **35** (4), 247-250.
- [726] T. Tepper, S. Berger, *Nanostructured Materials*, 1999, **11** (7), 895-907.
- [727] I.G. Chen, W.B. Johnson, *Journal of Materials Science*, 1992, **27** (20), 5497-5503.
- [728] S.H. Kwan, F.G. Shin, W.L. Tsui, *Journal of Materials Science*, 1980, **15** (12), 2978-2984.
- [729] L. Hu, D.S. Hecht, G. Gruner, *Nano Letters*, 2004, **4** (12), 2513-2517.
- [730] L. Li, J.E. Morris, *Ieee Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part A*, 1997, **20** (1), 3-8.
- [731] S. Berthier, J. Lafait, *Thin Solid Films*, 1982, **89** (2), 213-220.
- [732] A. Dietrich, K. Schmalzbauer, H. Hoffmann, *et al.*, *Thin Solid Films*, 1984, **122** (1), 19-29.
- [733] A.I. Martinez, D.R. Acosta, *Thin Solid Films*, 2005, **483** (1-2), 107-113.
- [734] C.Y. Ren, S.H. Chiou, C.S. Hsue, *Physica B-Condensed Matter*, 2004, **349** (1-4), 136-142.
- [735] P.A. Wolff, *Physical Review*, 1962, **126** (2), 405-412.
- [736] B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, *et al.*, *Physical Review B*, 1988, **37** (17), 10244-10248.
- [737] K.H. Kim, K.C. Park, D.Y. Ma, *Journal of Applied Physics*, 1997, **81** (12), 7764-7772.
- [738] F. Stern, R.M. Talley, *Physical Review*, 1955, **100** (6), 1638-1643.
- [739] N.F. Mott, *Philosophical Magazine*, 1968, **17**, 1259-1268.
- [740] Y. Ohhata, F. Shinoki, S. Yoshida, *Thin Solid Films*, 1979, **59** (2), 255-261.
- [741] Y. Sato, R. Tokumaru, E. Nishimura, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2005, **23** (4), 1167-1172.
- [742] W.G. Haines, R.H. Bube, *Journal of Applied Physics*, 1978, **49** (1), 304-307.
- [743] L. Gupta, A. Mansingh, P.K. Srivastava, *Thin Solid Films*, 1989, **176** (1), 33-44.
- [744] J.-C. Manificier, L. Szepessy, J.F. Bresse, *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 1979, **14** (2), 163-175.
- [745] H.T. Cao, C. Sun, Z.L. Pei, *et al.*, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2004, **15** (3), 169-174.
- [746] L. Dupont, C. Maugy, N. Naghavi, *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **158** (2), 119-133.
- [747] T. Moriga, M. Mikawa, Y. Sakakibara, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2005, **486** (1-2), 53-57.
- [748] T.O. Mason, D.R. Kammler, B.J. Ingram, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2003, **445** (2), 186-192.
- [749] Y. Yamada, Y. Seno, Y. Masuoka, *et al.*, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1998, **49** (3), 248-252.
- [750] B.L. Zhu, C.S. Xie, A.H. Wang, *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 2004, **39** (3), 409-415.
- [751] S.H. Yang, *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33** (1), L1-L4.
- [752] E.I. Get'man, S.M.M. Alragig, V.I. Marchenko, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1992, **37** (4), 894-899.
- [753] C. Goebbert, G. Gasparro, T. Schuler, *et al.*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19** (1-3), 435-439.



## Publikationen im Rahmen der Arbeit

### Artikel

- [1] A. Kurz, M.A. Aegerter, „Transparent conducting films in the Zn-Sn-O tie line“, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, **31** (1-3), 267-271.
- [2] A. Kurz, K. Brakecha, J. Puetz, M.A. Aegerter, „Strategies for novel transparent conducting sol-gel oxide coatings“, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Coatings on Glass, 4.-8. Juli 2004, Saarbrücken, Deutschland, 621-628.
- [3] A. Kurz, M.A. Aegerter, „Transparent conducting sol-gel coatings in the system ZnO - SnO<sub>2</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, Abstracts and Program of the 13<sup>th</sup> International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, 21.-26. August 2005, Los Angeles, U.S.A., P124.
- [4] A. Kurz, K. Brakecha, J. Puetz, M.A. Aegerter, „Strategies for novel transparent conducting sol-gel oxide coatings“, *Thin Solid Films*, 2006, **502** (1-2), 212-218.
- [5] A. Kurz, M.A. Aegerter, „Novel Transparent Conducting Sol-Gel Oxide Coatings“, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Coatings on Glass, 18.-22. Juni 2006, Dresden, Deutschland, 169-172.

### Vorträge

- [1] M.A. Aegerter, A. Kurz, „New transparent conducting oxide coatings by wet chemical processes“, 1<sup>st</sup> Joint Workshop on Materials Chemistry, 08.-10. September 2003, Münster, Deutschland.
- [2] A. Kurz, K. Brakecha, J. Puetz, M.A. Aegerter, „Novel transparent conducting sol-gel coatings“, 7<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials, 20.-24. Juni 2004, Wiesbaden, Deutschland.
- [3] A. Kurz, M.A. Aegerter, „Alternative Transparent Conducting Sol-Gel Oxide Coatings“, 1<sup>st</sup> International Symposium on Transparent Conducting Oxides, 23.-25. Oktober 2006, Hersonissos, Kreta, Griechenland.

## Poster

- [1] A. Kurz, M.A. Aegerter, „Combinatorial Study for Transparent Conducting Films in the Zn-Sn-O Tie Line“, 12<sup>th</sup> International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, 24.-29. August 2003, Sydney, Australien.
- [2] A. Kurz, M.A. Aegerter, „New transparent conducting oxide coatings by wet chemical processes“, 1<sup>st</sup> Joint Workshop on Materials Chemistry, 8.-10. September 2003, Münster, Deutschland.
- [3] A. Kurz, K. Brakecha, J. Pütz, M.A. Aegerter, „Strategies for novel transparent conducting sol-gel oxide coatings“, 5<sup>th</sup> International Conference on Coatings on Glass, 4.-8. Juli 2004, Saarbrücken, Deutschland.
- [4] A. Kurz, M.A. Aegerter, „Sol-Gel-Schichten neuer transparenter, elektrisch leitfähiger Oxide“, Junior DGM-Tag 2005, 18.-20. Mai 2005, Hanau, Deutschland.
- [5] A. Kurz, M.A. Aegerter, „Transparent conducting sol-gel coatings in the system ZnO - SnO<sub>2</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, 13<sup>th</sup> International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, 21.-26. August 2005, Los Angeles, U.S.A..
- [6] A. Kurz, M.A. Aegerter, „Novel Transparent Conducting Sol-Gel Oxide Coatings“, 6<sup>th</sup> International Conference on Coatings on Glass, 18.-22. Juni 2006, Dresden, Deutschland.