

# **Synthese eines neuartigen Precursorsystems und dessen Applikation zu Herstellung von Indium-Zinnoxid-Schichten**

**Dissertation**

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

von

**Carsten Bubel**

Saarbrücken

2010



Tag des Kolloquiums: 17. September 2010

Dekan: Prof. Dr. Stefan Diebels

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Horst Vehoff

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith  
Prof. Dr. Wilhelm F. Maier  
Prof. Dr. Ingo Krossing

Akad. Mitarbeiter: PD Dr. Holger Kohlmann

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2007 bis Februar 2010 am Leibniz Institut für Neue Materialien in Saarbrücken und am Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie der Universität des Saarlandes unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith.

## Kurzfassung

Ein neuartiges Konzept zur Herstellung von Schichten aus Indium-Zinnoxid (ITO) wurde entwickelt. Durch zielgerichtete chemische Synthese wurde ein quasi-Single-Source-Precursorsystem hergestellt und charakterisiert, in dem die einzelnen Komponenten durch ein dynamisches Gleichgewicht miteinander verknüpft sind. Das Precursorsystem wurde aus einer alkoholischen Lösung im Sol-Gel-Prozess mittels Spin-Coating auf Glassubstrate aufgebracht. Durch eine anschließende Kristallisation unter Inertgas ist eine Disproportionierung des zweiwertigen Zinns im Precursor zu beobachten. Eine nachgeschaltete Temperung der so erhaltenen ITO-Schichten unter reduzierenden Bedingungen entfällt durch dieses Verfahren. Die Schichten weisen eine hohe optische Transparenz von über 90% im sichtbaren Bereich mit nur minimaler Trübung auf. Durch diese Technik konnte ein spezifischer Schichtwiderstand einer 40nm dicken Einzelschicht von  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  erreicht werden. Ebenso wurden im Rahmen dieser Arbeit ITO-Nanopartikel aus dem quasi-Single-Source-Precursor hergestellt und zur Sol-Gel-Abscheidung redispergierter Beschichtungssole verwendet. Durch die Zugabe eines UV-härtbaren Binders auf Polymerbasis konnten so optisch hochwertige ITO-Schichten ohne thermische Aushärtung hergestellt werden. Ebenso wurde das Precursorsystem zur Abscheidung von Schichten im CVD-Prozess verwendet. Es konnten kristalline ITO-Schichten mit guten elektrischen und optischen Eigenschaften erhalten werden. Zusätzlich wurde unter veränderten Prozessparametern wie Temperatur und Beschichtungszeit die Bildung von hochorientierten, einkristallinen Nanostrukturen aus einer Indium-Zinnlegierung beobachtet.

## Abstract

A novel concept for producing coatings of Indium-Tin-Oxide (ITO) has been developed. Therefore, a quasi-Single-Source-Precursor was assembled by Molecular Design and characterised in which the individual components are linked to each other by a dynamic equilibrium. An alcoholic solution of the precursor was used for the sol-gel-process to coat glass substrates via spin-coating-technique. Subsequent crystallisation under inert atmospheric conditions leads to a disproportionation of the bivalent tin in the precursor. With this method, a post-treatment of the as-prepared ITO-layers under reducing conditions can be omitted. The coatings show high optical transparency over 90% in the visible range with minimal haze. By this technique, a specific electrical resistance of  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  can be achieved for single coatings of 40nm thickness. Furthermore, ITO-nanoparticles could be obtained from the Single-Source-Precursor and used for sol-gel-deposition of redispersed sols. By adding a polymeric UV-hardening agent, ITO-coatings of high optical quality were produced without thermal heat treatment. Additionally, the precursor system was used in the CVD-process to obtain crystalline ITO-layers with good electrical and optical characteristics. Under certain process parameters such as temperature and time, the growth of highly oriented, monocrystalline nanostructures of an Indium-Tin-alloy, could be observed.

Ich danke meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith, recht herzlich für die interessante Themenstellung und Förderung dieser Arbeit. Seine stete Diskussionsbereitschaft und hilfreichen Ratschläge waren ausschlaggebend für den Erfolg dieser Arbeit.

## Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen herzlich bedanken, die auf unterschiedliche Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt allen Kolleginnen und Kollegen des Leibniz-Instituts für Neue Materialien (INM) und des Lehrstuhls für Anorganische und Allgemeine Chemie der Universität des Saarlandes.

Im Besonderen möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken, deren Hilfsbereitschaft und fachliche Kompetenz maßgeblich zum Ausgang dieser Arbeit beigetragen hat: Herr Dr. Frank Müller vom Arbeitskreis für Experimentalphysik der Universität des Saarlandes für die Durchführung der XPS-Messungen, Herr Dr. Volker Huch für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und Pulverdiffraktogramme, Herr Dr. Michael Zimmer für die Aufnahme diverser NMR-Spektren und die Hilfe bei deren Interpretation, Frau Helga Feuerhake und Frau Susanne Harling für die Elementaranalysen, Herr Rudolf Karos und Frau Dr. Ingrid Grobelsek für diverse XRD-Messungen, Frau Aude Haettich für die TEM-Analysen, Frau Cecile Dufloux für die REM-Aufnahmen, Herr Cagri Kaan Akkan für die Laserbehandlungen, Frau Dr. Hakima Smail, Frau Tatjana Kirs, Frau Daniela Summa, Herr Dr. Amadou Ndiaye und Herr Dr. Michael Bender für die Hilfen bei den chemischen Synthesen und der CVD-Technik, Herr Dr. Henning Bolz und Frau Dr. Petra Herbeck-Engel für die Durchführung der DSC-TG-Messungen und Dr. Markus Ehses für die Führung durch die Welt der Zinnchemie.

Besonders danken möchte ich auch Dr. Peter de Oliveira, Dr. Sabine Heusing und vor allem Jenny Kamka für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei den Beschichtungsarbeiten.

Ein großes Dankeschön gilt allen Mitarbeitern des technischen Personals des AK Veith und des INM und der ganzen CVD-Gruppe des INM.

Zum Schluss möchte ich den herzlichsten Dank meiner Familie, meinen Freunden und meiner Lebensgefährtin Hakima für ihre Unterstützung und Geduld außerhalb und innerhalb der Arbeit aussprechen. Merci Hakima d'être là pour moi et merci pour ton soutien. Bisous!



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>IX</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis und Symbole .....</b>	<b>XI</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Problemstellung und Zielsetzung .....</b>	<b>6</b>
<b>3. Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>10</b>
3.1. Halbleiterkristalle.....	10
3.2. Moss-Burstein-Effekt.....	13
3.3. Plasmakante.....	14
3.4. Transmissionsspektrum .....	15
<b>4. Transparente Leitfähige Oxidmaterialien .....</b>	<b>17</b>
4.1. Zinkoxid.....	19
4.2. Zinnoxid.....	19
4.3. Indiumoxid und ITO .....	20
<b>5. Herstellungsverfahren von TCO-Schichten .....</b>	<b>24</b>
5.1. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) .....	25
5.2. Sol-Gel-Prozess .....	26
5.2.1. Grundlagen .....	26
5.2.2. Redispergierte Beschichtungssole .....	30
<b>6. Chemische Synthesearbeiten .....</b>	<b>32</b>
6.1. Darstellungen literaturbekannter In-Sn-Alkoxide .....	34
6.1.1. Synthese von $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (1) [82].....	34
6.1.2. Synthese von $\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}\cdot\text{THF}$ (2) [83] .....	35
6.2. Reaktion von (2) mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ .....	37
6.3. Reaktion von $[\text{NaSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ mit $\text{ClMeIn}(\text{O}^t\text{Bu})$ .....	40
6.4. Reaktion von $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$ mit $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ .....	44
6.5. Das Indium-Alkoxocluster $\text{Me}_5\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (6) .....	52
6.6. Zusammenfassung.....	56

<b>7. Sol-Gel-Prozess mit <math>\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}</math> (1) und <math>\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}</math> (2)</b> .....	<b>57</b>
<b>7.1. Verwendung von <math>\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}</math> (1)</b> .....	<b>57</b>
7.1.1. Durchführung .....	57
7.1.2. Charakterisierung .....	58
<b>7.2. Verwendung von <math>\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}</math> (2)</b> .....	<b>60</b>
7.2.1. Durchführung .....	60
7.2.2. Charakterisierung .....	61
<b>7.3. Zusammenfassung</b> .....	<b>65</b>
<b>8. Reaktionsverhalten von (5*) im Sol-Gel-Prozess</b> .....	<b>66</b>
<b>8.1. Experimenteller Teil</b> .....	<b>66</b>
8.1.1. Synthese von $[\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_\alpha * [\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})]_\beta$ (5*).....	66
8.1.2. Ansetzen der Precursorlösung .....	67
8.1.3. Herstellung der ITO-Pulver über den Sol-Gel-Prozess.....	68
<b>8.2. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>69</b>
8.2.1. Stabilität von Sn(II) in (5*) während des Sol-Gel-Prozesses .....	69
8.2.2. Temperung des Xerogels .....	71
<b>8.3. Zusammenfassung</b> .....	<b>91</b>
<b>9. Herstellung von Sol-Gel-Schichten aus (5*)</b> .....	<b>92</b>
<b>9.1. Experimentelle Beschreibung</b> .....	<b>92</b>
9.1.1. Ansetzen der Beschichtungslösungen.....	92
9.1.2. Substratvorbehandlung.....	95
9.1.3. Spin-Coating .....	96
9.1.4. Temperung und Aushärtung .....	96
<b>9.2. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>97</b>
9.2.1. Einfluss der Beschichtungslösung .....	97
9.2.2. Morphologische Charakteristik .....	105
9.2.3. Bindungszustände und Elementverteilung .....	110
9.2.4. Elektrische Charakteristik .....	116
9.2.5. Optische Charakteristik.....	122
<b>9.3. Zusammenfassung</b> .....	<b>128</b>
<b>10. Verwendung redispergierter Beschichtungssole</b> .....	<b>129</b>
<b>10.1. Experimentelle Beschreibung</b> .....	<b>130</b>
10.1.1. Herstellung der ITO-Nanopartikel .....	130
10.1.2. Ansetzen der Beschichtungssuspension .....	131
10.1.3. Beschichtung und UV-Härtung .....	132

<b>10.2.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>133</b>
10.2.1.	Beschichtungssuspension .....	133
10.2.2.	Elektrische Charakteristik der Schichten .....	136
10.2.3.	Optische Charakteristik der Schichten.....	139
<b>10.3.</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>145</b>
<b>11.</b>	<b>Verwendung von (5*) im CVD-Prozess</b> .....	<b>146</b>
<b>11.1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>146</b>
<b>11.2.</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Durchführung</b> .....	<b>147</b>
<b>11.3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>149</b>
11.3.1.	Allgemeine Beobachtungen .....	149
11.3.2.	Morphologische Charakteristik .....	151
11.3.3.	Elektrische Charakteristik .....	160
11.3.4.	Optische Charakteristik.....	161
<b>11.4.</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>171</b>
<b>12.</b>	<b>Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick</b> .....	<b>173</b>
<b>13.</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>177</b>
<b>13.1.</b>	<b>Chemische Synthesearbeiten</b> .....	<b>177</b>
13.1.1.	Ausgangsverbindungen .....	177
13.1.2.	Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Cl})\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ (3).....	179
13.1.3.	Synthese von $\text{Me}(\text{Cl})\text{In}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6\text{Sn}$ (4).....	180
13.1.4.	Synthese von $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (5) .....	181
13.1.5.	Synthese von $\text{Me}_5\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (6).....	182
<b>13.2.</b>	<b>Verwendete Analysemethoden und Geräte</b> .....	<b>183</b>
<b>13.3.</b>	<b>Verwendete Apparaturen</b> .....	<b>190</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> .....		<b>191</b>
<b>Anhang</b> .....		<b>199</b>
<b>Laserbehandlung der metallischen Nanostrukturen</b> .....		<b>199</b>
<b>Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von <math>(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Cl})\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}</math> (3)</b> .....		<b>202</b>
<b>Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von <math>\text{Me}(\text{Cl})\text{In}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6\text{Sn}</math> (4)</b> .....		<b>207</b>
<b>Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von <math>\text{Me}_5\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8</math> (6)</b> .....		<b>212</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Flussdiagramm der konventionellen ITO-Sol-Gel-Herstellung.....	6
Abbildung 2: Flussdiagramm der neuen ITO-Sol-Gel-Herstellung.....	8
Abbildung 3: Energieverteilung eines Elektrons im Kristall im reziproken Raum [39].....	10
Abbildung 4: Direkter (links) und indirekter Bandwechsel (rechts) eines Elektrons in einem Halbleiter (reziproker Raum); VB: Valenzband, LB: Leitungsband, hv: Energie, K: Wellevektor.....	11
Abbildung 5: Energieschema eines n-Halbleiters (links) und p-Halbleiters (rechts); $E_d, E_a$ : Energielücke, $E_D$ : Donatorniveau, $E_L$ : Leitungsbandkante, $E_V$ : Valenzbandkante, $E_A$ : Akzeptorniveau.....	12
Abbildung 6: Typischer Transmissionsverlauf einer ITO-Schicht im UV-vis-NIR-Bereich. Eingezeichnet sind die Bandlücke, Plasmakante, dielektrischer und sichtbarer Bereich.....	16
Abbildung 7: Veröffentlichte Widerstandswerte in $\Omega\text{cm}$ von dotiertem ZnO, SnO <sub>2</sub> und In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von 1972 bis 2005 [46].....	17
Abbildung 8: Elementarzelle von Indiumoxid (kubisch). Blau: Indiumpositionen, Rot: Sauerstoffpositionen.....	21
Abbildung 9: Flussdiagramm des Sol-Gel-Prozesses.....	29
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses mit ITO-Partikeln. A: Partikelsynthese, B: Ofenbehandlung, C: Schichtauftragung und Aushärtung.....	30
Abbildung 11: Molekülstruktur von In(OtBu) <sub>3</sub> Sn (1). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.....	34
Abbildung 12: Molekülstruktur von Cl <sub>2</sub> In(OtBu) <sub>3</sub> Sn·THF (2). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.....	35
Abbildung 13: Molekülstruktur von (Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N(Cl)In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> Li·2THF (3). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.....	39
Abbildung 14: Molekülstruktur von Me(Cl)In <sub>2</sub> O(O <sup>t</sup> Bu) <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> (4). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.....	42
Abbildung 15: Schematische Darstellung des Reaktionsgleichgewichts von Me <sub>2</sub> In(O <sup>t</sup> Bu) mit Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> .....	45
Abbildung 16: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum des Destillats mit Integrationsverhältnissen des Signals der primären C-Atome der tert-Butoxygruppen von (5).....	46
Abbildung 17: <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von (5), Methylbereich; links: Temperaturangabe in Kelvin; rot markiert: Signale der Methylgruppen von (5).....	47
Abbildung 18: <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von (5), primärer Kohlenstoff des tert-Butyl-Bereich; links: Temperaturangabe in Kelvin; rot markiert: Signale der Methylgruppen von (5).....	48
Abbildung 19: Schematischer Aufbau von Me <sub>2</sub> In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> Sn(O <sup>t</sup> Bu) (5).....	49

Abbildung 20: Schema der Umlagerungen von (5) in Lösung; 1 und 2: Mesomere Grenzformen; 2: intramolekulare Bindungsrotation .....	50
Abbildung 21: Schematischer Aufbau des Precursorsystems (5*).....	51
Abbildung 22: Schematische Darstellung der intramolekularen Wechselwirkung in (5) und des dyn. Gleichgewichts von (5*) (gestrichelte Pfeile resp. Gebogene Pfeile) .....	51
Abbildung 23: Molekülstruktur des Oxo-Alkoxoclusters (6) (Splitatomstruktur). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.....	53
Abbildung 24: Struktur des In-O-Grundgerüsts von (6) mit einer der möglichen Fehlordnungspositionen (rechts, transparent dargestellt) .....	54
Abbildung 25: Pulverdiffraktogramm des Metallspiegels aus (1) .....	58
Abbildung 26: Ausschnitt des XPS-Spektrums des Xerogels aus (1). Blau: Messdaten der In3d-Region; Grün: Überlagerte Einzelsignale der verschiedenen Verbindungen.....	59
Abbildung 27: Diffraktogramm des Pulvers aus (1) nach zwei Stunden bei 1000°C .....	60
Abbildung 28: Änderung des Gehalts an Chlor und Kohlenstoff im Pulver aus (1) nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen .....	61
Abbildung 29: Diffraktogramm eines bei 1000°C getemperten Pulvers aus (1).....	62
Abbildung 30: REM-Aufnahme eines Pulvers aus (1) nach Temperung bei 500°C (Messbalken: 50µm) .....	63
Abbildung 31: TEM-Aufnahme des Pulvers aus (1) nach 500°C Temperung (links) und nach 1000°C (rechts).....	64
Abbildung 32: Festkörper- <sup>119</sup> Sn-NMR-Spektrum des Xerogels aus (5*).....	69
Abbildung 33: Schematische Darstellung des Sn(II)-Oxy-Hydroxids .....	70
Abbildung 34: FT-IR-Spektrum des getrockneten Gels (schwarz) und des kristallisierten ITO-Pulvers (violett) .....	72
Abbildung 35: Thermogramm (TG, rote Kurve), Differentialthermogramm (DSC, blaue Kurve) und Verlauf der IR-Aktivität (Gram-Schmidt, schwarze Kurve) der Xerogels aus (5*) bei Temperung unter Ar .....	76
Abbildung 36: Mittels Massenspektrometrie ermittelter Intensitätsverlauf einiger ausgewählter Massenzahlen (m/z) bei der Thermolyse des Xerogels von (5*) unter Ar; eingezeichnet sind zudem die Temperaturbereiche entsprechend dem Differentialthermogramm .....	77
Abbildung 37: Ausschnitt des FT-IR-Spektrums der gasförmigen Anteile bei T= 217°C.....	78
Abbildung 38: Verlauf der Signalintensitäten ausgewählter Wellenzahlen (Spuren) in Abhängigkeit von der Proben temperatur beim Aufheizvorgang; oben: 1294cm <sup>-1</sup> (grün), 3006cm <sup>-1</sup> (pink); unten: 2335cm <sup>-1</sup> .....	78
Abbildung 39: Schematischer Zersetzungsmechanismus bei der Temperung der Xerogels aus (5*) unter Argonatmosphäre; M entspricht einem Metall (Indium, Zinn).....	79
Abbildung 40: Pulverdiffraktogramme nach 30' (blau) und nach 12h bei 500°C (gelb) unter Stickstoffatmosphäre .....	82

Abbildung 41: XRD-Reflexe der (222)-Ebene (links) und der (004)-Ebene (rechts) mit Referenzlage von reinem $\text{In}_2\text{O}_3$ (rote Linie).....	84
Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm einer getemperten Probe an Luft (oben) und unter $\text{N}_2$ (unten) für 12h bei $500^\circ\text{C}$ ; rote Linien: $\text{In}_2\text{O}_3$ -Referenzlagen .....	84
Abbildung 43: REM-Aufnahme des schwarzen Pulvers; Vergrößerung: 10000 x .....	86
Abbildung 44: EDX-Spektren der dunklen (links) und der hellen Pulverbereiche (rechts) .....	87
Abbildung 45: Pulverdiffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung nach hoher Heizrate; die Referenzlagen entsprechen kubischen $\text{In}_2\text{O}_3$ (Blau) und trigonalem $\text{In}_2\text{O}_3$ (Schwarz) mit relativer Häufigkeit der Phase .....	88
Abbildung 46: Pulverdiffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung des erneut getemperten Pulvers; Referenzlage: Kubisches $\text{In}_2\text{O}_3$ .....	89
Abbildung 47: TEM-Aufnahmen des Pulvers nach 12h bei $500^\circ\text{C}$ unter $\text{N}_2$ .....	90
Abbildung 48: Flussschema des Beschichtungsprozesses .....	93
Abbildung 49: Lichtmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung: 50x) einer Schicht aus Isopropanol-Lösung; helle Flächen sind unbeschichtete Substratbereiche .....	98
Abbildung 50: REM-Aufnahme einer Schicht mit Agglomerat (Vergrößerung: 20000x).....	99
Abbildung 51: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Schicht (Vergrößerung 15000x).....	100
Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahme der gebildeten Inseln (Vergrößerung: 1000x) .....	102
Abbildung 53: REM-Aufnahme einer Schicht aus HOiPr+HOtBu-Lösung (Vergrößerung 40000x) .....	103
Abbildung 54: Diffraktogramm einer ITO-Schicht aus (5*) .....	105
Abbildung 55: Diffraktogramm einer ITO-Schicht aus einer Lösung von (5*) mit 1-Butanol; die Verbreiterungen markierten Reflexe wurden zur Abschätzung der Kristallitgröße herangezogen .....	107
Abbildung 56: Messergebnis der Röntgenreflektometriemessung einer Schicht aus (5*) mit 1-Butanol hergestellt (schwarz) mit entsprechendem Fit (rot).....	109
Abbildung 57: XPS-Spektrum (Übersicht) mit markierten O 1s, Sn 3d, In 3d und C 1s-Bereichen .....	111
Abbildung 58: In 3d- und O 1s-Linien des XPS-Spektrums in verschiedenen Schichttiefen; rot: Referenzwerte für Metall und Oxide .....	112
Abbildung 59: Sn3d-Region der XPS-Spektren .....	113
Abbildung 60: Signalintensitäten von Indium, Zinn und Sauerstoff in Abhängigkeit der Schichtdicke in Prozent.....	114
Abbildung 61: Verlauf der Sn-Konzentration ( $\text{Sn}/[\text{In}+\text{Sn}]$ ) im Probenquerschnitt .....	115
Abbildung 62: Flussdiagramm des Versuchsaufbaus zum Vergleich der Herstellungstechniken für ITO; Beide Verfahren wurden aus einer Beschichtungslösung aus (5*) hergestellt. links: Konventionelle Technik mit Reduktionsbehandlung; rechts: Neue Technik mit einstufiger Temperung unter Inertgas. ....	118

Abbildung 63: Vergleich der Flächenwiderstände von ITO-Schichten mit unterschiedlichen Sn-Konzentrationen nach Ofenbehandlungen an Luft (rot), Luft und Formiergas (95/5) (blau) und unter Stickstoff (schwarz).....	119
Abbildung 64: Zeitlicher Verlauf des Flächenwiderstandes .....	122
Abbildung 65: UV-vis-NIR-Spektrum eines mehrfach beschichteten Substrats (x = Anzahl der Schichten); Dicke der Einzelschicht: 80 nm.....	123
Abbildung 66: UV-vis-NIR-Diagramme von ITO-Schichten mit 6 und 10 at% Sn .....	124
Abbildung 67: UV-vis-NIR-Spektren von ITO-Schichten: an Luft kristallisiert (grau), anschließend unter Formiergas reduziert (blau); unter N <sub>2</sub> getempert (rot).....	125
Abbildung 68: Extrapolation des Brechungsindex bei maximaler Dichte .....	127
Abbildung 69: Diffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung des ITO-Pulvers aus Sol-Gel-Prozess mit (5*) .....	133
Abbildung 70: TEM-Aufnahme des ITO-Pulvers aus Sol-Gel-Prozess mit (5*) .....	134
Abbildung 71: TEM-Aufnahmen der Referenz-ITO-Partikel.....	134
Abbildung 72: Daten aus der UPA-Analyse der Referenzproben (links) und ITO aus (5*) (rechts) mit mittlerer Größenverteilung .....	135
Abbildung 73: Flächenwiderstände von ITO Pro20 (schwarz) und ITO Ref20 (rot) (jeweils 20 gew% ITO) in Abhängigkeit der Zahl der UV-Behandlungen .....	137
Abbildung 74: Flächenwiderstände von ITO Ref20 (rot) und ITO Ref40 (schwarz) in Abhängigkeit der Zahl der UV-Behandlungen .....	137
Abbildung 75: REM-Aufnahme einer ITO Pro20-Schicht, Vergrößerung: 50000x.....	141
Abbildung 76: REM-Aufnahme einer ITO Ref20-Schicht, Vergrößerung: 50000x.....	142
Abbildung 77: UV-vis-NIR-Transmissionsspektrum von ITO Pro20 (schwarz) und ITO Ref20 (rot).....	143
Abbildung 78: UV-vis-NIR-Transmissionskurven der Referenzschichten aus Suspensions feststoffgehalten: 20gew% (ITO Ref20, rot), 40 gew% (ITO Ref40, schwarz).....	143
Abbildung 79: Schematischer Aufbau des Precursorsystems (5*) aus Abschnitt 6.4.....	146
Abbildung 80: Schematischer Aufbau der verwendeten CVD-Anlage [153] .....	147
Abbildung 81: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Schichtbereiche aus CVD600; Bereich A: dunkelgrau metallisch; Bereich B: hellgrau metallisch; Bereich C: farblos transparent.....	150
Abbildung 82: Diffraktogramm von CVD550; Die Referenzlinien entsprechen Indium-Zinnoxid (PDF-Nr. 01-089-4597) .....	151
Abbildung 83: Diffraktogramm von CVD550 (rot) und CVD450 (blau); Die Referenzlinien entsprechen Indiumoxid (PDF-Nr. 01-076-0152) .....	152
Abbildung 84: Diffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung des Metallspiegels aus CVD450.....	153
Abbildung 85: Diffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung aus Bereich A (zentrale Region) mit identifizierten Reflexen und Phasenverhältnissen; blau: In <sub>1.94</sub> Sn <sub>0.06</sub> (36,41%); schwarz: In <sub>0.87</sub> Sn <sub>0.13</sub> (63,59%).....	154

Abbildung 86: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm in Abbildung 85. Blaue Kurve: gemessene Reflexe, Rote Kurve: Referenzdaten ohne Texturvergleich, Blaue Signallagen: ITO, Schwache Signallagen: $\text{In}_{0.87}\text{Sn}_{0.13}$ -Phase .....	155
Abbildung 87: Diffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung aus Bereich A (Grenzregion zu B) mit Rietveld-Verfeinerung und identifizierten Reflexen und Phasenverhältnissen; blau: $\text{In}_{0.87}\text{Sn}_{0.13}$ (41,22%); schwarz: $\text{In}_{1.94}\text{Sn}_{0.06}$ (63,59%) .....	155
Abbildung 88: Diffraktogramme von verschiedenen Positionen auf dem Substrat.....	156
Abbildung 89: Ausschnitt aus Diffraktogramm in Abbildung 88 zwischen $2\theta$ $28^\circ$ und $41^\circ$ mit Zuordnung der Signale: Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ), dotiertes Indiumoxid (ITO) und eine Indium-Zinn-Legierung ( $\text{In}_x\text{Sn}_y$ ).....	157
Abbildung 90: Diffraktogramm der transparenten Bereichs C; Die Referenzlinien entsprechen $\text{In}_2\text{O}_3$ ; die beiden nicht referenzierten Reflexe entsprechen vermutlich $\text{SnO}_2$ .....	157
Abbildung 91: UV-vis-NIR-Diagramme von CVD450 (schwarz), CVD550 (rot) und Bereich C von CVD600 (blau) .....	162
Abbildung 92: REM-Aufnahme von CVD600, Bereich A (zentral); Vergrößerung: 1700x .....	163
Abbildung 93: Detailansicht der Strukturen in CVD600; Vergrößerung: 10000x .....	164
Abbildung 94: Zweite Detailansicht der Strukturen in CVD600; Vergrößerung: 10000x .....	165
Abbildung 95: In-Sn-Phasendiagramm mit ausgewählten Temperatur- und Konzentrationsangaben, sowie der Zinnkonzentration des Precursors (rote Linie) [159] .....	166
Abbildung 96: REM-Aufnahme eines einzelnen Nanodrahts von CVD600 in Falschfarben; Vergrößerung 43000 x .....	167
Abbildung 97: REM-Aufnahme von CVD600, Bereich B (zentral); Vergrößerung: 1700x .....	168
Abbildung 98: Detailansicht der Strukturen in Bereich B; Vergrößerung: 10000x .....	169
Abbildung 99: REM-Aufnahme des transparenten Bereich C von CVD600; Vergrößerung: 22000x .....	170
Abbildung 100: REM-Aufnahmen von CVD600, Bereich 1 nach Laserbehandlung mit unterschiedlichen Laserleistungen; Vergrößerung: 850 x .....	200
Abbildung 101: REM-Aufnahme von CVD600, Bereich 1 nach Laserbehandlung mit $P=0,314\text{W}$ ; Vergrößerung 9500 x .....	201

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bandlücke und zugehörige Wellenlänge einiger TCO-Materialien [45]; dabei gilt: $\lambda = \frac{hc}{E_{gap}}$ mit h: Plancksches Wirkungsquantum, c: Lichtgeschwindigkeit.....	15
Tabelle 2: Ausgewählte Materialwerte von Indiumoxid [60].....	21
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in (3).....	40
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in (4).....	43
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in (6).....	55
Tabelle 6: Sn-Konzentrationen in ITO und entsprechende Stöchiometrien bei der Synthese.....	67
Tabelle 7: CHN-Werte des Xerogels und des kristallinen Oxids aus (5*).....	73
Tabelle 8: Bestimmung der Metallgehalte des ITO-Pulvers mit 10 at% Sn.....	74
Tabelle 9: Kristallitgrößen der ITO-Pulver nach Scherrer nach unterschiedlichen Behandlungszeiten.....	85
Tabelle 10: Übersicht über die verwendeten Lösungsmittel (Normalsiedepunkt: Bei 1013,25hPa); * Komplexbildner.....	94
Tabelle 11: Einflüsse der Lösungszusätze zur Stammlösung ((5*) in HOiPr) bei der Beschichtung und Trübungswerte der kristallinen Schichten.....	104
Tabelle 12: Dichtebestimmung von unterschiedlichen ITO-Schichten, HO <sup>i</sup> Pr: Isopropanol, HO <sup>t</sup> Bu: tert-Butanol, 1-Bu: 1-Butanol.....	108
Tabelle 13: Beschichtungsparameter der untersuchten Schicht und erhaltene Schichtdicke.....	110
Tabelle 14: Elektrische Widerstände der ITO-Schichten bei untersch. Sn-Konzentrationen.....	116
Tabelle 15: Vergleichswerte beider Behandlungsarten.....	120
Tabelle 16: Änderung des Flächenwiderstandes bei Doppelbeschichtung. Schichten aus HO <sup>i</sup> Pr + HO <sup>t</sup> Bu mit 10 at% Sn in 0,4 molarer Beschichtungslösung.....	121
Tabelle 17: Brechungsindex in Abhängigkeit der Dichte.....	126
Tabelle 18: Übersicht über die angesetzten Beschichtungssuspensionen.....	132
Tabelle 19: Übersicht über die elektrischen Widerstandswerte der drei Probentypen.....	138
Tabelle 20: Transmissions- und Trübungswerte der Schichten Ref40, Ref20 und Pro20 mit jeweiligen Schichtdicken, Oberflächenrauheit und Brechungsindex.....	139
Tabelle 21: Parameter der CVD-Versuche.....	149
Tabelle 22: Äußerliche Beschreibung und Flächenwiderstände der hergestellten CVD- Schichten; bei CVD450 keine el. Leitfähigkeit detektierbar.....	160

Tabelle 23: Widerstandswerte und Schichtdicken der Schichten CVD450 und CVD550 nach Reduzierungsbehandlung .....	160
Tabelle 24: Im Handel bezogene Ausgangsverbindungen .....	177
Tabelle 25: Verwendete, literaturbekannte Verbindungen .....	178
Tabelle 26: Verwendete Standards bei NMR-Messungen .....	184
Tabelle 27: Parameter der Laserbestrahlung .....	199
Tabelle 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (3) .....	202
Tabelle 29: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für (3). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten $U^{ij}$ -Tensors .....	202
Tabelle 30: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für (3) .....	203
Tabelle 31: $U^{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors für (3) .....	205
Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (4) .....	207
Tabelle 33: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für (4). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten $U^{ij}$ -Tensors .....	207
Tabelle 34: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für (4) .....	209
Tabelle 35: $U^{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors für (4) .....	210
Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (6) .....	212
Tabelle 37: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für (6). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten $U^{ij}$ -Tensors .....	212
Tabelle 38: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für (6) .....	213
Tabelle 39: $U^{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors für (6) .....	214

## Abkürzungsverzeichnis und Symbole

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
at%	Atomprozent
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	Abstand
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
$E_g$	Energie-lücke (energy gap)
et al.	et alii (und andere)
eV	Elektronenvolt
$f_{FD}$	Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
g	Gramm
gew%	Gewichtsprozent
GF-AAS	Graphite Furnace-Atomabsorptionsspektrometrie
$\hbar$	Planck'sches Wirkungsquantum
HO <sup>i</sup> Pr	Isopropanol
HO <sup>t</sup> Bu	tert-Butanol
Hz	Hertz
<sup>i</sup> Pr	iso-Propyl
ITO	Indium Tin Oxide (Indium-Zinn-Oxid)
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
$k_B$	Boltzmann-Konstante
Me	Methyl
MPTS	Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MS	Massenspektroskopie
NIR	Near Infrared
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
ppm	parts per million ( $10^{-6}$ )
REM	Rasterelektronenmikroskop

rpm	revolutions per minute
$R_{sq}$	Flächenwiderstand
RT	Raumtemperatur
SSP	Single-Source-Precursor
T	Temperatur
t	Zeit
<sup>t</sup> Bu	tert-Butyl
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TODS	Trioxadecansäure
UPA	Ultrafine Particle Analyser
UV	Ultraviolett
vis	Sichtbarer Spektralbereich
vol%	Volumenprozent
XPS	Röntgenfluoreszenzmikroskopie
$\theta$	Winkel Theta
$\lambda$	Wellenlänge
$\rho$	Chemische Verschiebung
$\omega$	Frequenz
$\Omega_{cm}$	Ohm-Zenitmeter
$\Omega_{sq}$	Einheit des Flächenwiderstandes

---

## 1. Einleitung

Transparente und elektrisch leitfähige Schichten haben auf vielseitige Art und Weise Einzug in unser alltägliches Leben genommen, obwohl man sie aufgrund ihrer optischen Transparenz meist nicht als solche wahrnimmt. Sei es am Büroplatz in Form eines Flachbildschirmes, dem Touch Screen des Geldautomaten der Bank oder die Solarzelle auf dem Dach. Überall sorgen hauchdünne Schichten auf dem Glas für die Funktionalität dieser Bauteile.

Ein Großteil dieser Schichten besteht aus Metalloxiden. Bereits 1907 wurden erste Versuche zur Herstellung von Cadmiumoxid-Schichten mittels Sprüh-Pyrolyse durchgenommen [1]. Zu den häufig verwendeten Materialien gehören die Oxide und Mischoxide der Elemente Indium, Zinn und Zink [2,3]. Sie werden als transparente, leitfähige Oxidschichten (engl. transparent conductive oxides, TCO) bezeichnet.

Die wesentlichen Eigenschaften dieser Funktionswerkstoffe, nämlich eine gute elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher optischer Transparenz, sind auf ihre halbleitenden Eigenschaften zurückzuführen. Es handelt sich um so genannte „wide band gap-Halbleiter“ mit einer großen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband von über 3eV. Dotiert man diese Oxide in geschickter Weise, so können elektrische Leitfähigkeitswerte erreicht werden, die mit denen von Metallen vergleichbar sind.

Entfernt man sich aus dem sichtbaren Bereich des optischen Spektrums hin zum Infrarot-Bereich (IR) mit größeren Wellenlängen, so werden die Strahlen nicht mehr transmittiert, sondern reflektiert. Auch dieser Effekt basiert auf den elektronischen Eigenschaften der TCO-Materialien und findet Verwendung in Form von IR-Spiegeln auf Architekturgläsern zur Energieeinsparung [2,4]. Eine Alternative zu TCO-Schichten für diese Anwendung bilden auch dünne metallische Schichten aus Kupfer oder Gold. Zu den häufigsten Materialkombinationen für TCO-Schichten gehören Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO), Antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO), Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO), sowie AZO und GZO (Zinkoxid, dotiert mit Aluminium bzw. Gallium),

wobei das mit Abstand am häufigsten verwendete TCO-Material Zinndotiertes Indiumoxid (ITO) ist.

Die Anwendungsfelder für TCO-Schichten und insbesondere ITO-Schichten sind aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaftskombination sehr breit gefächert. Dazu gehören Anwendungen in elektro-optischen Bereichen wie Displays und Flüssigkristall-Anzeigen (LCD's) [5,6], elektrolumineszente und elektrochrome Anwendungen wie Light Emitting Diodes (LED's) und elektrochrome Fenster [7,8], Gassensoren [9], beheizbare Scheiben [10] und antistatische und/oder antireflektierende Schichten (ARAS) [11]. Die höheren Anschaffungskosten für ITO im Vergleich zu anderen TCO-Materialien gründen hauptsächlich in dem hohen Preis für das seltene Metall Indium als Ausgangsstoff [15]. Für hochwertige Schichten mit guten elektrischen und optischen Eigenschaften gibt es allerdings bis Heute keine Alternative zu ITO.

Die großen Vorteile von ITO im Vergleich zu alternativen Oxidkombinationen sind seine sehr guten elektrischen und optischen Eigenschaften, sowie eine hohe Härte und chemischen Beständigkeit, was es zum bevorzugten Material in zahlreichen Anwendungsgebieten macht [12]. Die komplexen Leitfähigkeitsmechanismen von ITO beruhen zum großen Teil auf der Menge der Dotierung. Zinn besitzt eine maximale Löslichkeit im  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Gitter von 6 bis 9 at% [13], bei der die elektrische Leitfähigkeit auch maximal ist. Ein kritischer Schritt in der ITO-Herstellung liegt insbesondere in der Reduktionsbehandlung. Hierbei bilden sich in der bereits kristallisierten Schicht unter reduzierender Atmosphäre Sauerstoffleerstellen, welche ebenfalls einen erheblichen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten. Dabei kann es auch zu unerwünschten Änderungen im Kristallgitter, unter anderem durch Überreduktion und Phasenumwandlungen kommen, welche die Reproduzierbarkeit des Materials deutlich verringern [14]. Die Vermeidung dieses Reduktionsschritts würde die Qualität von ITO-Schichten daher deutlich steigern.

Die Auftragung der ITO-Schicht auf das Substrat geschieht in der Regel mittels Sputter-Techniken [16,17], CVD-Techniken [18,19,20], Sprüh-Pyrolyse [21,22] oder dem Sol-Gel-Prozess [3,23,24,25], wobei im industriellen Maßstab bevorzugt gesputterte Schichten wegen ihren sehr guten elektrischen und optischen

Eigenschaften hergestellt werden. Durch den hohen apparativen Aufwand dieser Technik beschränkt sich ihre Verwendung jedoch auf flache Substrate, deren Größe und Form eingeschränkt ist. Daher werden zunehmend kostengünstige Sol-Gel-Techniken entwickelt, die eine hohe Flexibilität in den Substratgrößen und –Formen garantieren, und ITO-Schichten mit Eigenschaften produzieren, die denen gesputterter Schichten entsprechen [25,26,31,32,33]. Durch die Verwendung hochreiner Ausgangsstoffe in festgelegter Stöchiometrie erhält man durch dieses „bottom-up-Verfahren“ bei moderaten Temperaturen hochreine Oxidmaterialien, die für moderne high-tech-Anwendungen essentielles Ausgangsprodukt für z.B. Isolatoren oder Supraleiter sind [26,28].

Single-Source-Precursoren (SSP) beinhalten in einem Molekül bereits alle notwendigen Atome, um eine Schicht oder Partikel mit definierter Zusammensetzung zu erhalten [27,29]. Eine Mischung von Precursoren kann durch unterschiedliche Löslichkeiten und Kinetik der unterschiedlichen Komponenten negative Auswirkungen auf die Homogenität und Kristallinität des fertigen Produktes haben. Diese Nachteile werden durch SSPs ausgeschaltet. Die Entstehung des fertigen Werkstoffes erfolgt durch Rekombinationen auf kleinster Ebene ohne die sonst erforderliche Angleichung der unterschiedlichen Reaktionsparameter einzelner Precursoren. Neben dem Sol-Gel-Prozess wird diese Technik auch für den CVD-Prozess verwendet [27,29,30].

Ein Single-Source-Precursormolekül zur Herstellung Zinn-dotierter Indiumoxide für TCO-Anwendungen könnte demnach in unterschiedlichen Auftragungstechniken verwendet werden. Bis Heute konnte jedoch kein solcher Precursors entwickelt werden.

Ein wichtiger Schritt hierfür liegt in der Entwicklung von multimetallischen Alkoxiden [27,29,34,35,36]. Dabei besteht das Molekül aus den jeweiligen Metallkationen, die durch Alkoxyliganden miteinander verbunden sind. Im vorliegenden Fall von ITO sind dies die Metalle Indium und Zinn. Durch diese atomare Verknüpfung der Wirtsgitterbausteine Indium und Sauerstoff mit dem Dotiermittel Zinn gelingt es, hochreine Oxide mit sehr gleichmäßiger Verteilung von Zinn im Indiumoxid zu erlangen. Damit können Phasenseparationen und Segregationen an Korngrenzen

verhindert werden, welche häufig bei ITO vorkommen und die Eigenschaften des Materials beeinträchtigen [37,38].

Die weitere Entwicklung des Singel-Source-Precursor-Konzeptes und dessen Ausweitung auf die transparenten, leitfähigen Oxide (TCO) und im Besonderen der Indium-Zinnoxide ist daher erstrebenswert, um die besonderen Eigenschaften von ITO und dessen Herstellung weiter optimieren zu können.

## 2. Problemstellung und Zielsetzung

Obwohl die besonderen Eigenschaften von ITO bereits seit Jahrzehnten bekannt sind und in zahlreichen Gebieten verwendet werden, sind noch viele Fragen ungeklärt hinsichtlich der Mechanismen, die diesen Werkstoff so einzigartig machen. So sind die genauen Leitfähigkeitsmechanismen und die Einflüsse der Dotierung und Nachbehandlung noch nicht vollständig geklärt. Die Herstellung von ITO-Schichten beruht daher häufig auf empirischen Daten, die nur schwer reproduzierbar sind. Somit unterliegt auch der Werkstoff Qualitätsschwankungen. Das Flussdiagramm in Abbildung 1 zeigt schematisch den klassischen Herstellungsprozess von ITO-Sol-Gel-Schichten.

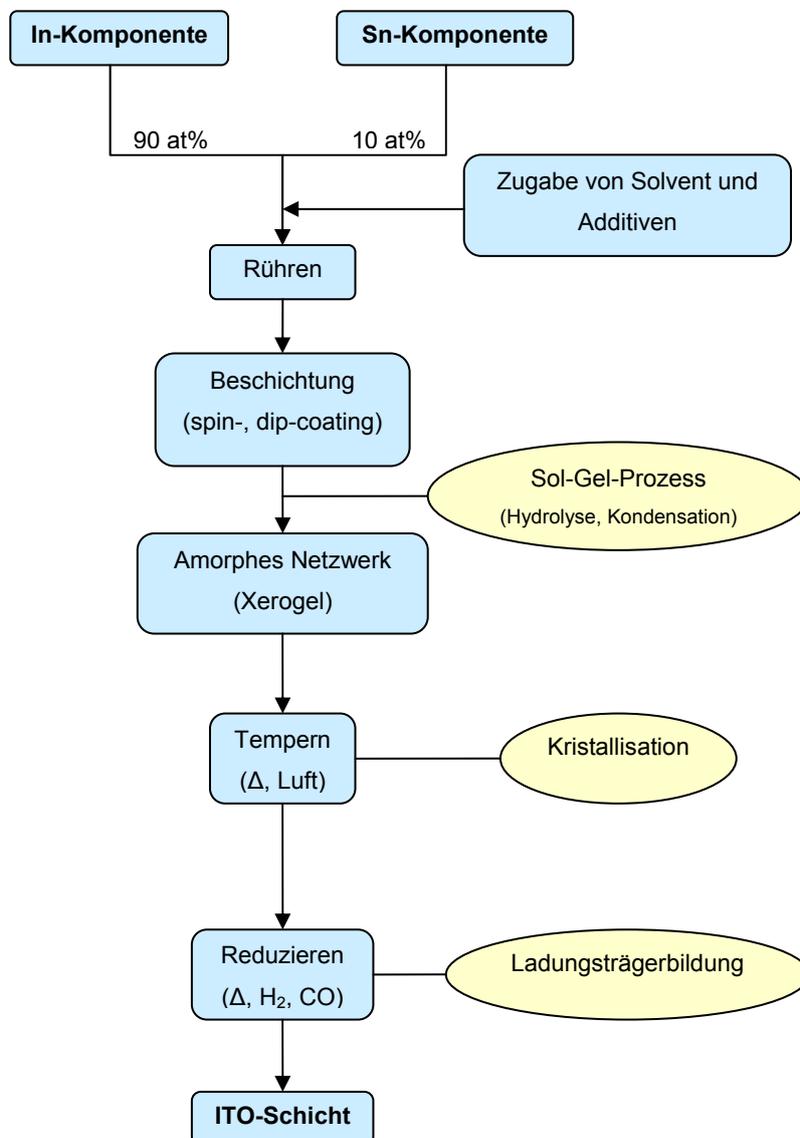


Abbildung 1: Flussdiagramm der konventionellen ITO-Sol-Gel-Herstellung

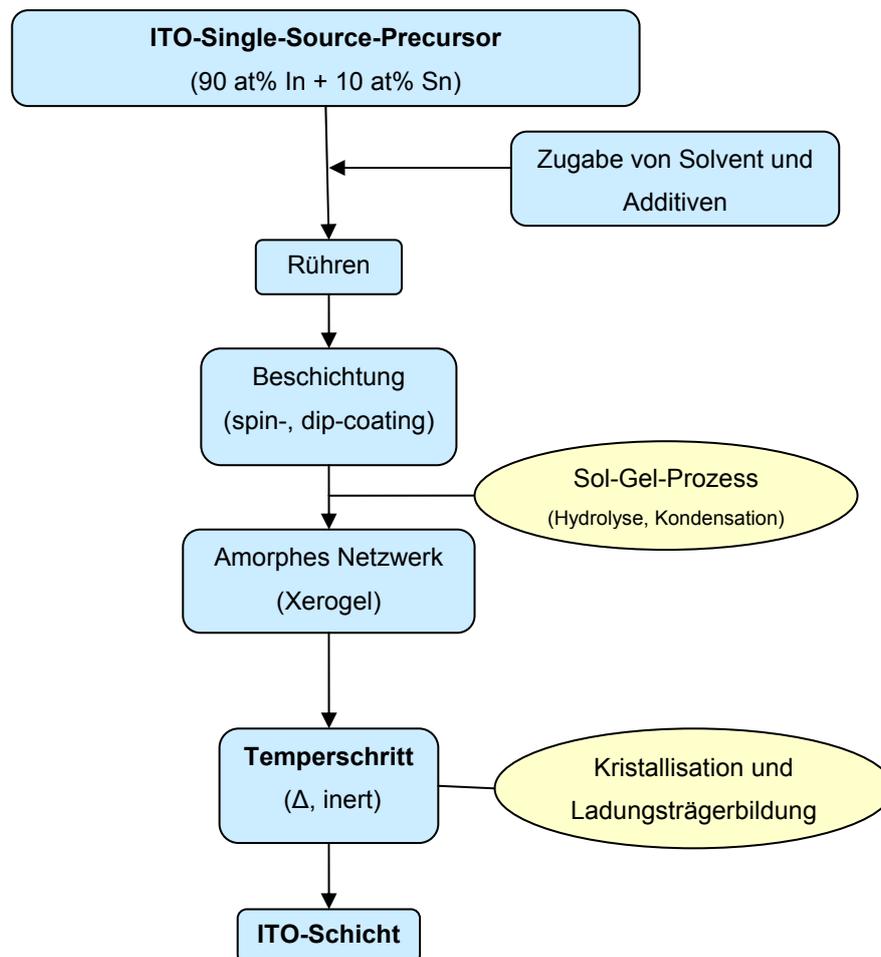
Es werden zwei getrennte Precursoren verwendet, welche durch die Zugabe von Lösungsmittel und Additiven schließlich durch die herkömmlichen Auftragungstechniken aufgebracht werden. Bei der anschließenden ersten Temperaturbehandlung wird die amorphe Gelschicht auskristallisiert. Erst in einem zweiten Tempersschritt unter reduzierender Atmosphäre wird eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen und einer teilweisen Reduktion der Metalle erreicht. Die drastischen Auswirkungen auf das Oxidgitter der kristallinen Phasen im Werkstoff machen die nachgeschaltete Reduktionsbehandlung zu einem kritischen Prozessschritt bei der ITO-Herstellung, dessen Reproduzierbarkeit stark eingeschränkt ist. Daher wird weltweit intensiv nach Möglichkeiten der Prozessoptimierung oder einer ITO-Herstellungstechnik ohne Reduktionsschritt geforscht.

In dieser Arbeit wird ein neuer Weg eingeschlagen werden, um die Herstellung von ITO-Schichten über den Sol-Gel-Prozess in wesentlichen Punkten zu weiter zu entwickeln. Durch Verbesserungen in der ITO-Precursorsynthese soll die Homogenität der Elementverteilung und insbesondere des Dotiermittels Zinn im fertigen Oxid gesteigert werden. Durch ein neues Konzept zur Herstellung von ITO soll die Dotierung mit Zinn(II) untersucht werden, bei der eine einstufige Temperung ohne anschließende Reduktionsbehandlung angewendet werden kann.

Entsprechend den Vorgaben ist es das Ziel, ein bimetallisches Indium-Zinn-Alkoxid durch Molecular Design herzustellen, welches als eine Ausgangskomponente zur Herstellung von Indium-Zinnoxidschichten nach dem Sol-Gel-Prozess verwendet werden kann. Dadurch kann die Homogenität der Verteilung des Dotiermittels Zinn im Indiumoxid-Wirtsgitter entscheidend gesteigert werden. Nach Möglichkeit sollte zudem eine chemische Verknüpfung aller Precursorbestandteile erfolgen, um alle Bestandteile in einem Single-Source-Precursorsystem zu vereinen.

Zur Vermeidung der Reduktionsbehandlung soll das Dotiermittel Zinn anstelle des üblichen Einbaus in seiner vierwertigen Form Sn(IV) im metastabilen, zweiwertigen Oxidationszustand Sn(II) verwendet werden. Dadurch liegt Zinn bereits in einem reduzierten Zustand vor, weshalb eine anschließende Reduktionsbehandlung der ITO-Sol-Gel-Schicht nicht notwendig ist. Stattdessen wird eine Ofenbehandlung

unter Inertgasatmosphäre benutzt, um Sn(II) zu disproportionieren. Dies führt zur Bildung von metallischem Zinn und  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ . Eine weitere Oxidation des metallischen Anteils zu SnO bzw.  $\text{SnO}_2$  kann dabei nur durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Oxidgitter entstehen, wie sie auch bei der Reduktionsbehandlung im konventionellen Herstellungsprozess verwendet wird. In Abbildung 2 ist das entsprechende Flussdiagramm für diese ITO-Sol-Gel-Beschichtungstechnik wiedergegeben.



**Abbildung 2: Flussdiagramm der neuen ITO-Sol-Gel-Herstellung**

Durch die Verwendung eines einzigen Precursorsystems können die Schwierigkeiten, welche bei der getrennten Precursorverwendung entstehen, vermieden werden. Des Weiteren wird auf die Reduzierung des Materials zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit verzichtet, was einen entscheidenden Fortschritt in der Herstellung von ITO bedeuten kann.

Das so hergestellte Precursorsystem soll auch in weiteren Beschichtungstechniken auf seine Verwendbarkeit getestet werden. Hierzu zählen redispergierte Beschichtungssole und der CVD-Prozess.

### 3. Theoretische Grundlagen

TCO-Materialien wie dotiertes  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{SnO}_2$  sind so genannte „wide-band-gap-Halbleiter“. Die interessanten optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe werden durch ihre halbleitenden Eigenschaften bestimmt. In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen angesprochen, auf denen diese Effekte basieren. Eine ausführliche Darstellung ist in der einschlägigen Literatur nachlesbar [39,40,41].

#### 3.1. Halbleiterkristalle

Mit der Entwicklung von Transistoren und Computerchips in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts begann auch der Aufstieg von Halbleiter-Materialien zu einem wesentlichen Ausgangsprodukt moderner Technologien. Ihre Leitfähigkeitsmechanismen unterscheiden sich dabei grundlegend zu denen von Metallen.

Aus quantenmechanischer Sicht bewegen sich Elektronen als Wellen durch einen Halbleiterkristall. Am periodischen Gitter der Ionenrümpfe treten Bragg-Reflexionen dieser Wellen auf. Wendet man die Schrödinger-Gleichung auf diesen Fall an, so entstehen erlaubte Energiebereiche („Energiebänder“) für die Elektronen, die von Zonen abgegrenzt werden, in denen keine wellenartigen Lösungen der Schrödingergleichung existieren. Diese Bereiche bezeichnet man als Energielücke  $E_g$  (energy gap) oder Bandlücke (Abbildung 3).

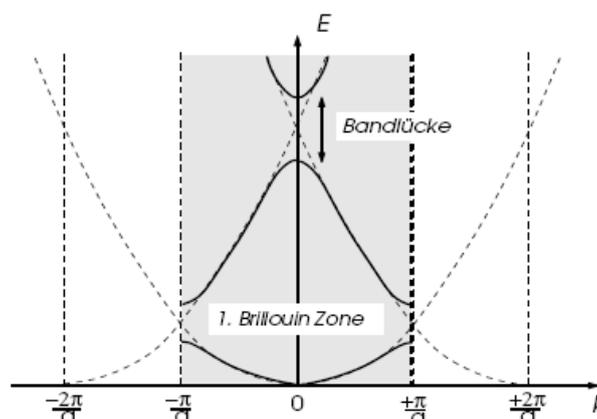


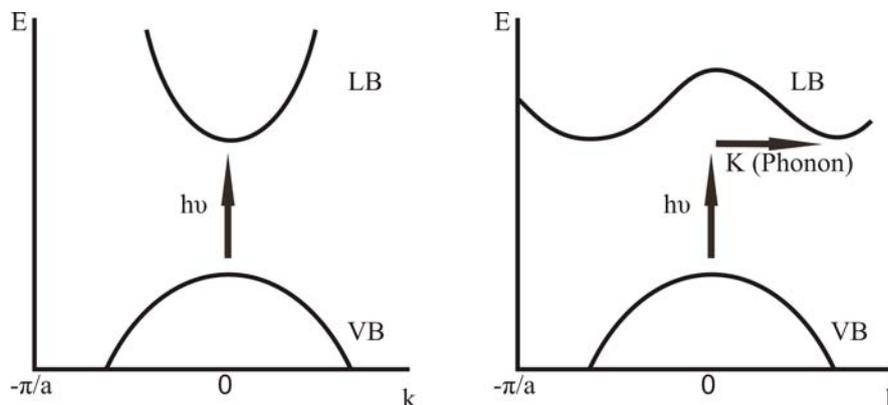
Abbildung 3: Energieverteilung eines Elektrons im Kristall im reziproken Raum [39]

Diese kann von einem Elektron aus einem unteren Band nur überwunden werden, wenn ein zusätzlicher Energiebetrag dem System zugeführt wird.

Halbleiterkristalle in sehr reiner Form weisen eine so genannte Eigenleitung oder intrinsische Leitung auf. Sie wird nur durch die thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband hervorgerufen. Bei einer Anregung durch Photonen mit der Energie  $\hbar\omega$  muss die zugeführte Energie größer oder gleich dem Betrag der Energielücke  $E_g$  zwischen beiden Bändern sein:

$$\hbar\omega \geq E_g \quad (\text{Gl. 1})$$

In diesem Fall spricht man von einem direkten Absorptionsprozess, bei dem ein Elektron-Loch-Paar erzeugt wird. Ein Loch entspricht einem unbesetzten Orbital im Valenzband und trägt in gleicher Weise wie ein Elektron zur elektrischen Leitfähigkeit bei (Abbildung 4).



**Abbildung 4: Direkter (links) und indirekter Bandwechsel (rechts) eines Elektrons in einem Halbleiter (reziproker Raum); VB: Valenzband, LB: Leitungsband,  $h\nu$ : Energie,  $K$ : Wellevektor**

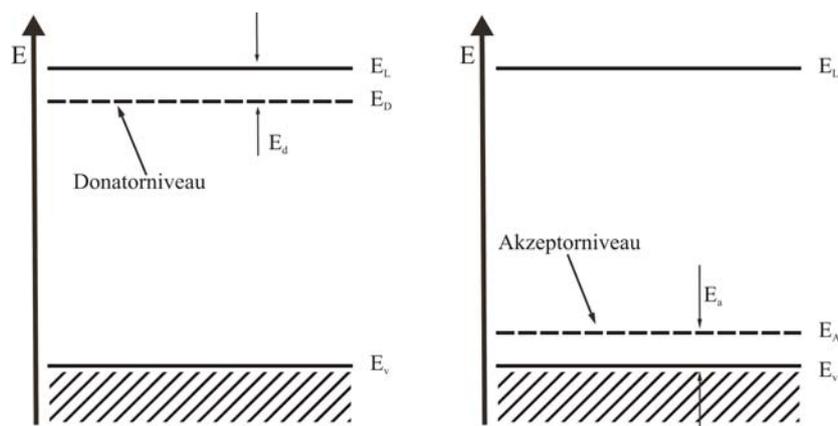
Beim indirekten Absorptionsprozess hat das Minimum des Leitungsbandes einen um  $K$  verschobenen Wellenvektor zum Maximum des Valenzbandes. Um ein Elektron anzuregen, muss neben dem Betrag der Energielücke noch zusätzliche Energie aufgebracht werden, um gemäß dem Erhaltungssatz für Wellenvektoren ein Phonon der Energie  $\hbar\Omega$  zu erzeugen:

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega \quad (\text{Gl. 2})$$

Die entstandenen Löcher im Valenzband und Leitungselektronen im Leitungsband sorgen für einen elektrischen Stromfluss des Halbleitermaterials.

Sind in das Kristallgitter bestimmte Arten von Fremdatomen eingebaut, so spricht man von Dotierung. Diese bewirkt eine drastische Änderung der elektrischen Eigenschaften des Materials. Man unterscheidet zwischen Donatoren und Akzeptoren.

Erstere haben eine höhere Wertigkeit als das Wirtsgitter (z.B.  $\text{As}^{\text{V}}$  in  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ). Das überschüssige Elektron, welches nicht zur kovalenten Bindung des Atoms im Gitter beiträgt, kann sehr leicht in das Leitungsband angeregt werden. Es besetzt ein Donatorniveau nahe der Leitungsbandkante. Aufgrund des Überschusses an negativen Ladungen spricht man von einem n-Halbleiter (Abbildung 5).



**Abbildung 5: Energieschema eines n-Halbleiters (links) und p-Halbleiters (rechts);  $E_d, E_a$ : Energielücke,  $E_D$ : Donatorniveau,  $E_L$ : Leitungsbandkante,  $E_V$ : Valenzbandkante,  $E_A$ : Akzeptorniveau**

Umgekehrt ist es bei den Akzeptoren. Die Dotierung mit einem niederwertigeren Atom in dem Halbleiterkristall (z. B.  $\text{B}^{\text{III}}$  in  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ) verursacht einen Mangel an Elektronen. Es entsteht ein Elektronenloch, dessen Energieniveau knapp oberhalb der Valenzbandkante liegt. Bei thermischer Aktivierung sinkt das Loch in das Valenzband und kann zur elektrischen Leitung des p-Halbleiters beitragen.

Bei einem entarteten Halbleiter wie ITO liegt das Fermi-niveau nicht wie für Halbleiter üblich in der Bandlücke, sondern entweder in dem Valenzband oder dem Leitungsband. Liegt der Energiebetrag des Fermi-niveaus mehr als  $3 kT$  von der

entsprechenden Bandkante entfernt ( $k$ : Boltzmann-Konstante,  $T$ : Temperatur), so wird die Besetzungswahrscheinlichkeit gemäß der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion bereits innerhalb dieses Bandes  $\approx 1$ , also fast 100%. Ein entarteter Halbleiter weist dadurch fast metallische Leitfähigkeit auf [39].

### 3.2. Moss-Burstein-Effekt

Bei hohen Dotierungskonzentrationen und somit einer hohen Ladungsträgerkonzentration vergrößert sich bei einigen Halbleitern die für einen Bandwechsel erforderliche Energie. Diese so genannte Moss-Burstein-Verschiebung ist dadurch zu erklären, dass die unteren Niveaus des Leitungsbandes durch die vielen Ladungsträger bereits aufgefüllt sind. Für weitere Bandübergänge von Elektronen muss also ein zusätzlicher Energiebetrag aufgebracht werden, um in ein höher gelegenes Niveau im Leitungsband zu gelangen. Die erforderliche Gesamtenergie setzt sich also aus dem Betrag der ursprünglichen Bandlücke  $E_g$  und einem weiteren Energiebetrag für ein höheres Niveau ab der Unterkante des Leitungsbandes zusammen. Die Energielücke wird also größer.

Eine quantitative Beschreibung ergibt mit der effektiven Masse der Valenzbandelektronen  $m_v^*$  und der der Leitungsbandelektronen  $m_c^*$  folgende Abhängigkeit:

$$\Delta E_{\text{Moss-Burstein}} = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*} \right) (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (\text{Gl. 3})$$

$\hbar$ : plancksches Wirkungsquantum,  $n_e$ : Ladungsträgerkonzentration

Die Erhöhung der Energielücke konkurriert dabei mit gegenläufigen Effekten, die eine Verringerung von  $E_g$  zur Folge haben. Dazu gehören „band-tailing“ und der Einfluss von Verunreinigungen. Der Moss-Burstein-Effekt wurde unter anderem bereits für ZnO, SnO<sub>2</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachgewiesen [42].

### 3.3. Plasmakante

Der Zusammenhang zwischen den elektrischen und den optischen Eigenschaften von Halbleitern (als auch von Metallen) kann durch die Drude-Theorie beschrieben werden [43].

Ähnlich wie die „Elektronenwolke“ bei Metallen kann man die Leitungsband-Elektronen in Halbleitern als freies Elektronenplasma beschreiben, welches unter Einwirkung geringer Energien zu einem kollektiven Schwingen angeregt werden kann. Ausgehend von der dielektrischen Funktion der freien Elektronen im Kristall unter Einfluss eines elektrischen Feldes erhält man eine Frequenz, unterhalb derer ein elektrische Feld vollständig reflektiert wird. Diese Frequenz bezeichnet man als Plasmafrequenz  $\omega_p$ :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \epsilon_r \epsilon_0}} \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (\text{Gl. 4})$$

Die entsprechende Wellenlänge ergibt sich zu

$$\lambda_p = \frac{10^4 \epsilon_\infty^{1/2}}{\omega_p} \text{ [\mu m]} \quad (\text{Gl. 5})$$

Hierbei ist N die Ladungsträgerkonzentration, e die Elementarladung, m\* die effektive Masse der Ladungsträger,  $\epsilon_r$  die Dielektrizitätskonstante und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante.

Einfallende elektromagnetische Strahlen oberhalb der Wellenlänge  $\lambda_p$  werden dadurch reflektiert. Bei halbleitenden Materialien liegt diese Wellenlänge typischerweise im nahen Infrarotbereich (NIR), bei Metallen im UV-Bereich, weshalb diese auch eine spiegelnde Oberfläche aufweisen.

Die Verwendung von TCO-Materialien als IR-Spiegel bei gleichzeitiger optischer Transparenz gründet also in der Anzahl freier Ladungsträger und ihrer

Dielektrizitätskonstante. Durch geschickte Dotierungskonzentrationen kann die Plasmakante verschoben werden, wobei jedoch stets nur der beste Kompromiss zwischen guter elektrischer Leitfähigkeit (niedriges  $\lambda_P$ ) und hoher Transparenz im optischen Spektralbereich (hohes  $\lambda_P$ ) gewählt werden kann.

### 3.4. Transmissionsspektrum

Die Transmissions- und Reflexionseigenschaften von TCO-Schichten werden also durch zwei grundlegende Parameter bestimmt: Die Bandlücke und die Plasmakante.

Die Lage der Bandlücke im elektromagnetischen Spektrum lässt sich aus einer einfachen Beziehung herleiten:

$$E = h\nu \quad (\text{Gl. 6})$$

E: Energie,  $h\nu$ : Photonenfrequenz

Die große Bandlücke von mehr als 3eV dieser wide-band-gap-Halbleiter kann entsprechend der Gleichung nur durch die Anregung mit UV-Strahlung ( $\lambda < 380\text{nm}$ ) überwunden werden [44]. Strahlung aus dem höher liegenden optischen Wellenlängenbereich (ca. 380 bis 780 nm) wird nicht absorbiert, sondern transmittiert. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Größe der Bandlücke verschiedener TCO-Materialien.

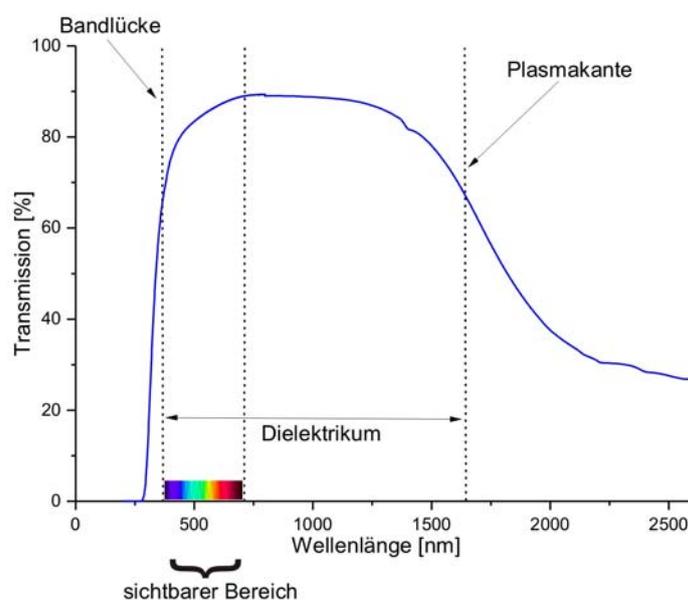
Halbleitermaterial	ZnO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>
Bandlücke E <sub>g</sub> [eV]	3.30	3.75	4.0
Wellenlänge $\lambda_{\text{gap}}$ [nm]	376	331	310

Tabelle 1: Bandlücke und zugehörige Wellenlänge einiger TCO-Materialien [45]; dabei

gilt:  $\lambda = \frac{hc}{E_{\text{gap}}}$  mit h: Plancksches Wirkungsquantum, c: Lichtgeschwindigkeit

Die Plasmakante liegt wie oben erwähnt nahe dem infraroten Bereich und bildet die zweite Grenze des transparenten Zwischenbereiches der Halbleiter-Schichten. Der

dazwischen liegende optische Bereich weist in der Regel eine Transmission von über 80% auf, wie in Abbildung 6 am Beispiel einer ITO-Schicht zu erkennen ist. Besonders für optische Gläser und Fassadengläser ist eine möglichst hohe Transmission im sichtbaren Bereich unabdingbar, auch wenn dadurch die elektrischen Eigenschaften der Schicht verschlechtert werden. Es ist also immer ein anwendungsorientierter Kompromiss zwischen elektrischen und optischen Eigenschaften zu finden.



**Abbildung 6: Typischer Transmissionsverlauf einer ITO-Schicht im UV-vis-NIR-Bereich. Eingezeichnet sind die Bandlücke, Plasmakante, dielektrischer und sichtbarer Bereich**

Es sei noch vermerkt, dass die Übergänge der genannten Bereiche nicht abrupt sind. Vielmehr handelt es sich um stetige Übergänge, deren Steigung durch die Eigenschaften der sich bewegenden Elektronen im Ionengitter bestimmt wird.

## 4. Transparente Leitfähige Oxidmaterialien

Seit der ersten Herstellung einer TCO-Schicht im Jahr 1907 aus Cadmium-Oxid [1] sind transparente, leitfähige Oxide durch ihre einzigartige Eigenschaftskombination Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten und haben sich in zahlreichen Anwendungen für das alltägliche Leben eingebunden. Dies betrifft vor allem die Verwendung als transparente Elektroden in Flachdisplay-Geräten. Dabei ist Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO) aufgrund seiner sehr guten Eigenschaftswerte und trotz der hohen Anschaffungskosten für das seltene Metall Indium das bevorzugte Material in fast allen Bereichen.

Ein wesentlicher Aspekt in der Weiterentwicklung von TCO-Materialien liegt in der stetigen Verringerung des elektrischen Widerstandes der Schichten. In Abbildung 7 ist der Verlauf der spezifischen Widerstände von dotiertem ZnO, SnO<sub>2</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Literaturangaben der letzten 30 Jahre dargestellt.

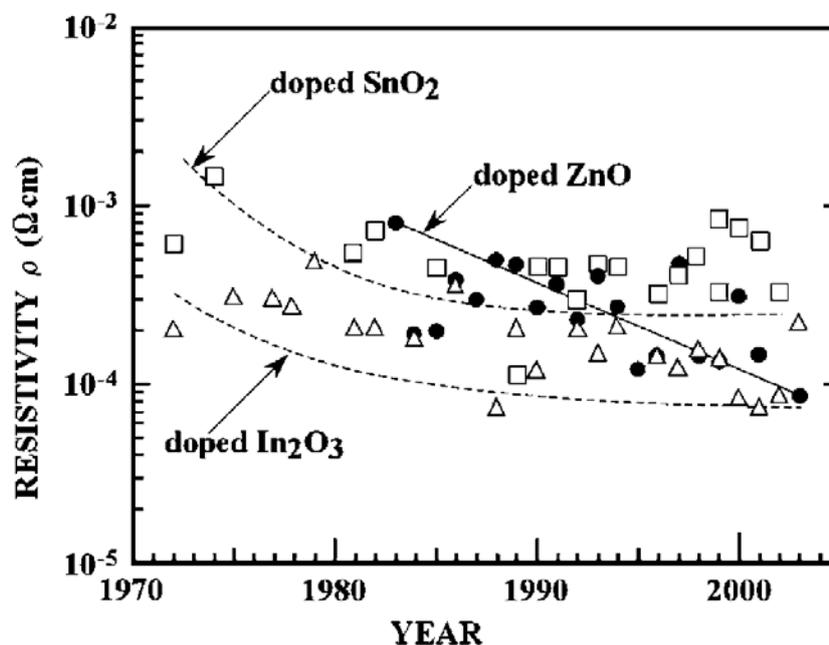


Abbildung 7: Veröffentlichte Widerstandswerte in  $\Omega \text{cm}$  von dotiertem ZnO, SnO<sub>2</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 1972 bis 2005 [46]

Bei allen drei Materialien konnte der Widerstand der Schichten durch eine stetige Weiterentwicklung der Auftragungstechniken und der Materialzusammensetzung kontinuierlich gesenkt werden. Heutzutage sind ITO-Schichten mit einem Widerstand

im Bereich von  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  kommerziell erhältlich, während der Widerstand dotierter Zinnoxidschichten um ungefähr eine Größenordnung höher liegt [46]. In den letzten Jahren wurde verstärkt das günstigere Zinkoxid als Alternative zu ITO untersucht, um die Herstellungskosten der TCO-Schichten zu senken. Heutzutage können Aluminium-dotierte ZnO-Schichten (AZO) mit vergleichbaren Widerständen hergestellt werden. Diese werden jedoch nur durch aufwendige Beschichtungstechniken wie die Pulsed Laser Deposition (PLD) erreicht, die eine industrielle Anwendung zurzeit noch verhindert [47]. Hinzu kommt eine sehr geringe Langzeitstabilität und chemische Beständigkeit der AZO-Schichten, insbesondere in oxidierenden Medien [48].

Daher existiert bis heute noch kein vergleichbares Alternativmaterial zu ITO. Doch auch in dessen Erforschung gibt es noch große Herausforderungen, die es zu meistern gilt. Dazu zählt die Auftragung durch modifizierte Sol-Gel-Techniken, um ITO-Schichten kostengünstig auch auf nicht-planar geformte Substratflächen und auf polymerbasierte Substrate bei niedrigen Temperaturen abscheiden zu können. Dies würde die heutige Standardtechnik der Sputterverfahren ablösen. Ebenso ist eine weitere Verbesserung der Materialeigenschaften von großem Interesse, besonders im Hinblick auf das noch immer lückenhafte Grundlagenwissen hinsichtlich der Leitungsmechanismen im Werkstoff.

Eine Möglichkeit, die positiven Eigenschaften von ITO (hohe Leitfähigkeit, große Stabilität) und dotierten Zinkoxiden (günstige Anschaffungskosten, großes Potential) zu vereinen, liegt in der Entwicklung von ternären In-Sn-Zn-O Oxidgemischen [49]. Dadurch kann der Anteil an dem knappen Rohstoff Indium durch die Zugabe von ZnO in etwa halbiert werden. Für die Verwendung solcher ternären Oxide ist jedoch noch eine weitere Optimierung des Systems erforderlich.

Im Folgenden sollen die drei Oxide ZnO, SnO<sub>2</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie deren dotierte Formen näher besprochen und ihre typischen Eigenschaften erklärt werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf Indiumoxid und dem Zinn-dotierten Indiumoxid (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, ITO).

## 4.1. Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit-Struktur. Weiterhin existiert ab einem Druck von 105 kbar eine kubische Hochdruckmodifikation [50]. Im undotierten Zustand weist Zinkoxid, vergleichbar mit Indiumoxid, bereits eine geringe intrinsische Leitfähigkeit aufgrund eines Überschusses an Zink im Oxidgitter [51] auf. Durch den substitutionellen Einbau von Fremdatomen erhält der Kristall n-halbleitende Eigenschaften. So können die zweiwertigen Zinkionen des Gitters durch dreiwertige Ionen wie  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  oder  $\text{Ga}^{3+}$  substituiert werden [23]. In Aluminium-dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al, ATO) kann mit einem Al-Gehalt von 0,6 bis 1 at% die höchste Ladungsträgerdichte und somit der geringste elektrische Widerstand erreicht werden [52]. Ebenso werden mit der Zugabe von ungefähr 2 at% Gallium (ZnO:Ga, GZO) Widerstandswerte im Bereich von  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  erzielt [47]. Schwierigkeiten bei der Auftragung der Schichten, sowie deren Instabilität haben dotierte Zinkoxide noch nicht zu einer ernsthaften Alternative zu ITO werden lassen. Aufgrund der verhältnismäßig preisgünstigen Ausgangsstoffe ist AZO und GZO jedoch ein für die Zukunft interessantes TCO-Material.

## 4.2. Zinnoxid

Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) kristallisiert in einer Rutil-Struktur. Weiterhin existiert eine orthorhombische Modifikation. In der perfekt stöchiometrischen Form ist  $\text{SnO}_2$  ein Isolator. Durch Sauerstoff-Fehlstellen werden jedoch Elektronen für den Stromtransport bereitgestellt. Die n-halbleitenden Eigenschaften entstehen also erst durch den Einbau von Defekten.

Um die n-halbleitenden Eigenschaften des stöchiometrisch nicht-perfekten  $\text{SnO}_2$  zu steigern, werden geringe Mengen an höherwertigeren Atomen als das Sn(IV) zugegeben. Um beim Einbau dieser Dotierungselemente das Gitter möglichst wenig zu verzerren, sollten die Ionenradien der Fremdatome denen der zu substituierenden Zinnatome ähnlich sein. Antimon, ein Nachbar des Zinns im PSE, ist ein geeigneter Dotierstoff und kann in Konzentrationen von bis zu 4mol% zugegeben werden [53].

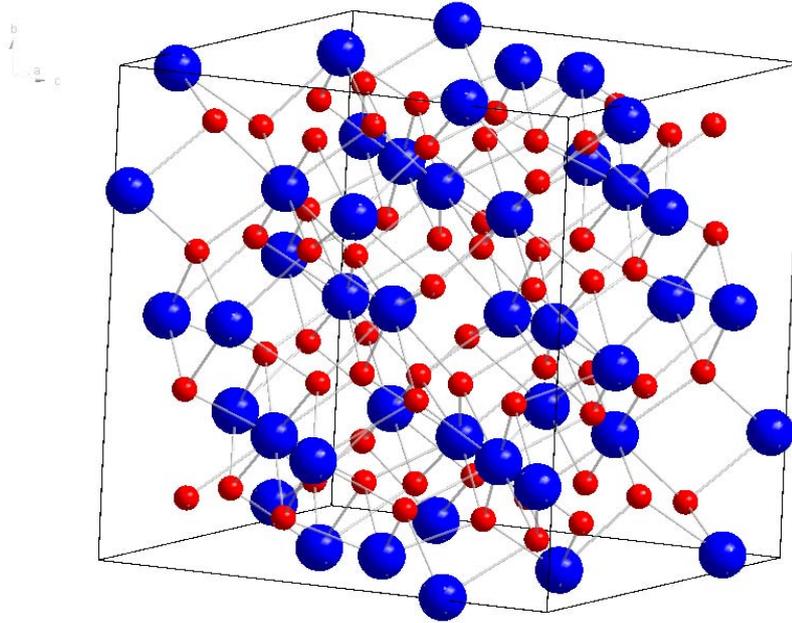
Schichten aus Antimon-dotiertem Zinnoxid (ATO) können so elektrische Widerstände von  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  erreichen [54].

Neben der Substitution von Zinn-Kationen durch höherwertige Kationen können in gleicher Weise auch die Sauerstoff-Anionen des Gitters durch niederwertigere Anionen substituiert werden. Fluor ist für diese Aufgabe besonders gut geeignet, da dessen Ionenradius mit dem von Sauerstoff vergleichbar ist ( $\text{F}^-$ : 1,17Å,  $\text{O}^{2-}$ : 1,22Å). Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO) besitzt im Allgemeinen eine noch bessere elektrische Leitfähigkeit als ATO [27] und findet häufig Verwendung in der Herstellung von wärmedämmenden Schichten von Isoliergläsern („low-E-Glas“) in der Gebäudeverglasung [55]. Daneben findet es auch Anwendung als IR-Spiegel auf Glasflächen [56].

Eine weitere interessante Anwendung bietet sich in der Nutzung als Gassensor [57]: Ist eine Zinnoxid-Oberfläche der Luftatmosphäre ausgesetzt, adsorbiert Sauerstoff auf diese und agiert als Elektronenakzeptor. Dadurch sind Elektronen des Halbleiters an der Oberfläche gebunden. Wenn die Sensoroberfläche einer Gasatmosphäre mit hohem Anteil an reduzierenden Gasen wie  $\text{H}_2$  oder  $\text{CO}$  ausgesetzt wird, reagieren die Gasmoleküle mit dem adsorbierten Sauerstoff, der dadurch von der Oberfläche entfernt wird. Die durch den adsorbierten Sauerstoff gebundenen Elektronen können nun wieder zur Leitfähigkeit des Sensors beitragen, wodurch der elektrische Widerstand des Zinnoxids abnimmt. Durch die Änderungen im Widerstand kann demnach die Änderung in der dem Sensor umgebenden Atmosphäre gemessen werden.

### **4.3. Indiumoxid und ITO**

Die Kristallstruktur von Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ist die raumzentrierte kubische Bixbyit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )-Struktur. Ihre Einheitszelle enthält 16 Formeleinheiten mit insgesamt 80 Atomen und entspricht einer  $\text{CaF}_2$ -Struktur, in der jedes vierte Sauerstoffatom fehlt (Abbildung 8).



**Abbildung 8: Elementarzelle von Indiumoxid (kubisch). Blau: Indiumpositionen, Rot: Sauerstoffpositionen**

Neben der herkömmlichen kubischen Bixbyit-Struktur existiert noch eine hexagonale Hochdruckmodifikation von  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Sie kann sich bei Drücken von über 65 kbar und Temperaturen von 800 bis 1000°C bilden. Ihre Symmetrie entspricht der von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Dichte beträgt  $7.31 \text{ g/cm}^3$  [58,59]. In Tabelle 2 sind einige Materialwerte des kubischen Indiumoxids zusammengefasst.

Struktur	Gitterkonstante [Å]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Therm. Ausdehnung [K <sup>-1</sup> ]
Kubischer Bixbyit	10.118 (1)	7.12	$7.2 \times 10^{-6}$

**Tabelle 2: Ausgewählte Materialwerte von Indiumoxid [60]**

Eine Substitution von Indium-Atomen durch Zinnatome auf den Gitterplätzen führt zu einer Verringerung der Gitterkonstanten aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von  $\text{In}^{3+}$  (0.81 Å) und  $\text{Sn}^{4+}$  (0.71 Å). Der interstitielle Einbau von Zinn auf Zwischengitterplätze und strukturelle Gitterdefekte können diesen Effekt jedoch überlagern und zu einer Aufweitung des Gitters führen [62].

$\text{In}_2\text{O}_3$  besitzt im undotierten Zustand eine geringe intrinsische Leitfähigkeit, die auf Sauerstofffehlstellen im Kristall zurückgeführt werden kann. Sn-dotiertes  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO)

ist in seiner reduzierten Form ein stark entarteter n-Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,5 bis 4eV. Reines  $\text{In}_2\text{O}_3$  hat eine Bandlücke von 3,75eV [24].

Diese Entartung führt zu einer Überschneidung des Donatorniveaus mit dem Leitungsband und somit zu annähernd metallischen Eigenschaften der Schicht, was besonders an dem sehr geringen elektrischen Widerstand von ca.  $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  zu erkennen ist. Die hohe Ladungsträgerdichte von  $N \approx 1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ist bedingt durch die Substitution der dreiwertigen In-Atome durch vierwertige Sn-Atome und die entstandenen Sauerstoffleerstellen. Einen minimalen Widerstand mit gleichzeitig maximaler Ladungsträgerdichte erreicht man bei Zinn-Konzentrationen von ca. 6-9 at%, was in etwa der maximalen Löslichkeit von Zinn in  $\text{In}_2\text{O}_3$  entspricht [13]. In der Regel sind jedoch höhere Zinnkonzentrationen von 10 at% erforderlich, um einer maximale Leitfähigkeit zu erreichen. Dies liegt an dem ineffizienten Einbau des Dotiermittels in das Wirtsgitter, wodurch es zu Segregationen von metallischem Zinn auf den Korngrenzen kommen kann, welche die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten schmälern [37,61].

Der Leitungsmechanismus in ITO wird somit maßgeblich durch die Dotierung und die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter bestimmt. Die genauen Mechanismen in dem Oxid sind bis Heute allerdings noch nicht vollständig aufgeklärt. Nach dem gängigsten Modell von Frank und Köstlin [13] kann der Leitfähigkeitsmechanismus mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation wie folgt beschrieben werden:

Ein undotierter  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristall enthalte  $x$  zweifach geladene Sauerstoffleerstellen  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . Jede dieser Sauerstoffleerstellen ( $x < 0,01$ ) kann zwei freie Elektronen  $e$  abgeben, so dass man schreiben kann (Gleichung 7):



Diese Elektronen können zur Leitfähigkeit beitragen. Die Reduktion wird üblicherweise durch eine nachträgliche Ofenbehandlung unter reduzierender Atmosphäre (Formiergas  $\text{N}_2/\text{H}_2$  oder  $\text{CO}$ ) durchgeführt. Durch eine so genannte Überreduktion kann dieser Effekt jedoch zunichte gemacht werden, da eine erhöhte

Anzahl an Streuzentren für die Leitungsband-Elektronen durch den Zerfall des  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Gitters entsteht.

Ein dotierter Kristall, in dem jedes Zinnatom (Konzentration  $\delta$ ) ein freies Elektron abgegeben hat, kann beschrieben werden als:



Da die Dotierungskonzentration in der Regel einige Prozent beträgt, ist  $\delta \gg x$ . Somit trägt der Effekt der Dotierung den größten Teil zur elektrischen Leitfähigkeit des Kristalls bei. Dabei wurden Wechselwirkungen von Sauerstoff und dem Dotiermittel (Zinn) vernachlässigt.

Neben den Einflüssen von Sauerstoffleerstellen und Dotierungskonzentrationen hängen die elektrischen Eigenschaften der Schicht auch stark von Parametern wie Kristallinität, Kristallgröße, Textur und der Art der Schichtauftragung ab [16].

## 5. Herstellungsverfahren von TCO-Schichten

Transparente, leitfähige Oxide (TCO) werden bevorzugt als Schichtmaterial verwendet. Um die Transparenz dieser Oxide auch auszunutzen, werden TCO-Schichten bevorzugt auf Glasflächen aufgebracht. Bei Solarzellen [33], Display-Gläsern [34] und OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) [35] wird die primäre Funktionalität, nämlich ein geschlossener Stromkontakt über die gesamte Fläche, durch diese Beschichtungen gewährleistet, ohne etwas an der ebenfalls nötigen Transparenz einzubüßen. Da die gängigsten Beschichtungsverfahren bei Substrattemperaturen von mehreren Hundert °C ablaufen oder ein entsprechender Temperprozess nachgeschaltet ist, um die Kristallinität des oxidischen Schichtmaterials zu gewährleisten, sind organische Polymersubstrate aufgrund ihrer geringen Temperaturstabilität für TCO-Schichten weniger gut geeignet [63]. Die Entwicklung geeigneter Lösungsansätze, um die Prozesstemperaturen auf einem für Polymersubstrate verträglichen Niveau zu halten ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ), ist eine der Hauptaufgaben weiterer Entwicklungen in diesem Bereich. Zusätzlich werden Lösungsansätze gesucht, um komplex geformte Flächen gleichmäßig und in hoher Qualität beschichten zu können.

Neben den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Beschichtungstechniken über den Sol-Gel- und CVD-Prozess werden TCO-Schichten und im speziellen ITO-Schichten auch durch Sputterprozesse aufgetragen. Es ist das zurzeit hauptsächlich angewendete Verfahren, da mit dieser Technik hochdichte ITO-Schichten mit guten elektrischen und optischen Eigenschaften erzielt werden können. Der hohe apparative Aufwand durch die notwendige Vakuumkammer sowie die Kosten für die hochreinen Targets sind bei den Sputterprozessen der Preis für ITO-Schichten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit. Für weiterführende Informationen sei auf die ausführlichen Beschreibungen in der Literatur verwiesen [16,17,24,66].

Weitaus seltener wird auch die Technik der Sprüh-Pyrolyse zur Herstellung von ITO-Schichten angewendet, die aufgrund ihres geringen apparativen Aufwandes für die Beschichtung von großflächigen Flachgläsern verwendet wird [13].

## 5.1. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Die chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapour Deposition, CVD) ist ein Prozess, bei dem gasförmige Reaktionspartner eine chemische Reaktion bzw. Dissoziation in einem energetisch angeregten Umfeld eingehen und ein festes Produkt bilden [18,19]. In den meisten Fällen liegt dieses Produkt in Form einer soliden Schicht auf einem Substrat vor, in dessen Umgebung durch Anregung in Form von thermischer Energie, elektromagnetischen Wellen oder Plasma die reaktive Umgebung aufgebaut wird. Somit können diverse Schichtarten mit unterschiedlichsten Eigenschaften aufgetragen werden.

Die Energiequelle zur Aktivierung des Precursors kann sehr vielseitig sein. Entsprechend können mehrere CVD-Techniken unterschieden werden [64], wie zum Beispiel Laser Enhanced CVD (LE-CVD), Plasma Enhanced CVD (PE-CVD), UV-aktivierte CVD und thermisch aktivierte CVD.

Durch die Zuführung eines Reaktivgases können zusätzlich die Eigenschaften des erhaltenen Schichtmaterials beeinflusst werden. Um mehrphasige Materialien über den CVD-Prozess zu erzeugen, wurde für den CVD-Prozess die Single-Source-Precursor-Technik entwickelt, wie sie auch im Arbeitskreis von M. Veith vielseitige Anwendung findet [27,29,30].

Der CVD-Prozess zur Herstellung von ITO-Schichten ist durch die notwendigen Voraussetzungen bezüglich der Precursoreigenschaften eingeschränkt, da diese bei moderaten Drücken und Temperaturen und ohne Zersetzung in die Gasphase überführt werden müssen. Daher werden meist organische Ausgangsstoffe wie  $\beta$ -Diketonate, Trimethylindium oder Dibutyl-Zinn-Diazetat verwendet [24]. Weiterhin müssen beide Precursoren eine gleichmäßige Evaporation aufweisen, um ein homogenes Metallverhältnis in der ITO-Schicht zu erhalten.

## 5.2. Sol-Gel-Prozess

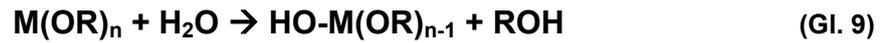
Die Sol-Gel-Technologie ist heutzutage eine weit verbreitete Methode zur Herstellung dünner Schichten und hochreiner Oxidpulver. Zwar ist sie schon seit den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts bekannt, ihr industrieller Einsatz war jedoch lange Zeit sehr begrenzt. Erst in den 70er Jahren begann die Keramik-Industrie die Vorteile des Sol-Gel-Prozesses zu erkennen [72], da der Bedarf an funktionellen Schichten und Oxidpulvern durch das stetige Wachstum in der Elektronikindustrie ständig größer wurde.

Im Unterschied zu den konventionellen Festkörperreaktionen, welche das Bulk-Material über Mahl- und Temperprozesse thermodynamisch kontrolliert herstellen, wird der molekulare Aufbau beim Sol-Gel-Prozess durch die kinetischen Bedingungen des Systems, allen voran des Precursors, gesteuert.

### 5.2.1. Grundlagen

Der Sol-Gel-Prozess ist ein nasschemischer Prozess, bei dem eine Lösung oder ein Sol (kolloidale Suspension fester Partikel in einer Flüssigkeit) zwischenzeitlich den Übergang zu einem Gel vollzieht [73]. Der Precursor muss als Quelle für das gewünschte Metall M (oder mehrere Metalle) dienen und mit Liganden verbunden sein. Diese können anorganisch sein wie zum Beispiel  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; in der Regel werden aber organische Liganden verwendet. Unter diesen ist besonders die Klasse der Alkoxide hervorzuheben [74]. Durch ihre starke Neigung zu Hydrolyse und ihre Vielfältigkeit sind sie für den Sol-Gel-Prozess besonders gut geeignet, weshalb im weiteren auf diese Materialklasse eingegangen werden soll. Der prinzipielle Ablauf des Sol-Gel-Prozesses ist auf alle anderen Ligandensysteme übertragbar.

Durch die Zugabe geringer Wassermengen zur alkoholischen Precursor-Lösung wird das Alkoxid  $\text{M}(\text{OR})_n$  teilweise hydrolysiert:



Es spalten sich dabei eine oder mehrere Alkoxygruppen ab, welche in Form des entsprechenden Alkohols ROH in der Lösung verbleiben.

Durch eine Kondensationsreaktion kombinieren nun die vorhydrolysierten Alkoxide unter Abspaltung von Wasser:



Es bildet sich ein Metalloxid-Netzwerk mit noch angebondenen, organischen Liganden, welche durch weitere Hydrolyse- und Kondensationsprozesse entsprechend Gleichung 9 und 10 das amorphe Oxid aufbauen.

Bei einer zu hohen Hydrolyserate kann sich das Alkoxid vollständig in das Metallhydroxid umwandeln, welches ebenfalls kondensieren kann und ein Oxid-Hydroxidnetzwerk bildet. Durch die Wahl der Liganden, der Lösungsmittelzusammensetzung, sowie äußeren Prozessparametern wie Temperatur und Zugabegeschwindigkeit des Wassers kann dessen Bildung jedoch weitgehend unterdrückt werden.

Durch weitere Hydrolyse- und Kondensationsschritte bildet sich aus dem Sol ein dreidimensionales anorganisches Netzwerk aus Metall-Sauerstoff-Brücken. Die Precursor-Bestandteile des Sols polymerisieren somit zu einem Gel.

Das in dessen Poren befindliche Lösungsmittel und Wasser wird im nächsten Schritt verdampft. Besonders bei der Schichtherstellung ist dies ein kritischer Abschnitt, da es zum Ablösen oder Reißen der Schicht kommen kann. Durch den Volumenschrumpf beim Verdampfen entsteht ein Druckgradient durch den Kapillardruck in den Poren, der zu Spannungsrissen in der Schicht führen kann. Um dies zu vermeiden, muss die Trocknungsrate durch eine sorgfältig eingestellte Trocknungsatmosphäre (Druck, Temperatur) kontrolliert werden. Durch die Zugabe

von organischen Additiven und einer verminderten Hydrolyserate können auch dickere Schichten rissfrei hergestellt werden.

Am Ende der Trocknungsphase liegt ein amorpher Festkörper, Xerogel genannt, mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche vor. In einer anschließenden Sinterung bilden sich durch Keimbildung und Keimwachstum kristalline Phasen. Organische Reste und Verunreinigungen werden bei dieser Temperaturbehandlung herausgebrannt. Da die vorliegenden Strukturen meist im nm-Bereich liegen, ist die niedrige Sintertemperatur von Sol-Gel-Schichten ein großer Vorteil dieser Technik im Vergleich zu herkömmlichen keramischen Herstellungsverfahren.

Durch eine geeignete Temperaturbehandlung während des Sinterprozesses kann somit die gewünschte Mikrostruktur (Porosität, Kristallinität, Phasengefüge etc.) der oxidischen Schicht eingestellt werden. In Abbildung 9 ist das Schema des Sol-Gel-Prozesses dargestellt.

Als Auftragstechniken werden beim Sol-Gel-Prozess hauptsächlich die Tauchbeschichtung (Dip-Coating) und die Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) verwendet. Als Ausgangsmaterial dient in beiden Fällen eine vorgefertigte Beschichtungslösung mit den jeweiligen Precursoren und Additiven. Oftmals werden die Precursorbestandteile vorhydrolysiert, um eine kontrollierte Benetzung und Kondensation des Gelfilms auf der Substratoberfläche zu gewährleisten. Beim Dip-Coating wird das Substrat in die Beschichtungslösung eingetaucht und mit konstanter Ziehgeschwindigkeit wieder herausgezogen. Durch die Benetzung des Substrats, die Temperatur und die Ziehgeschwindigkeit lagert sich an dem Flüssigkeitsmeniskus an der Substratfläche das Schichtmaterial in definierter Homogenität und Dicke ab. Beim Spin-Coating wird der Flüssigkeitsfilm durch Auftragen eines geringen Volumens der Beschichtungslösung auf das Substrat und dessen Abschleudern durch Rotation hergestellt. Durch die Rotationsbeschleunigung breitet sich der Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat aus, wobei überschüssige Lösungsvolumen abgeschleudert werden. Während einer Phase mit konstanter Rotationsgeschwindigkeit dünnt der Film durch die auf ihn wirkenden Fliehkräfte weiter aus. Bei der einhergehenden Verdampfung von Lösungsmittelanteilen trocknet

die Gelschicht an und verdichtet sich weiter. Bei der anschließenden Sinterung bildet sich aus dem amorphen Gel die kristalline Oxidschicht.

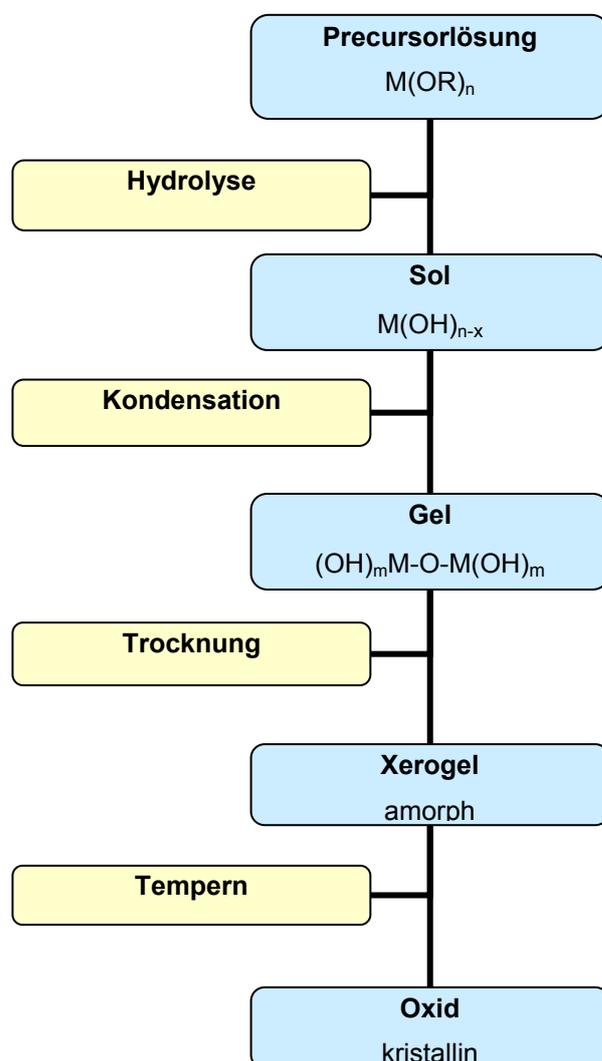


Abbildung 9: Flussdiagramm des Sol-Gel-Prozesses

Durch den geringen apparativen Aufwand ist der Sol-Gel-Prozess eine interessante Alternative zu den üblichen Herstellungsmethoden wie Sputtern und wird auch häufig zur Auftragung von ITO-Schichten angewandt. Als Precursormaterialien dienen dabei die Metallsalze von Indium und Zinn [25,76,77], als auch Metallorganische Bestandteile und Alkoxide wie Indiumacetat, Zinn-Isopropoxid [70], sowie diverse Metall-Acetylacetonate [24]. Die Kombination der beiden Metallkomponenten richtet sich dabei nach ihrer Hydrolyseneigung, die zur Herstellung homogener ITO-Sol-Gel-Filme angepasst werden muss. Die Widerstandswerte der so hergestellten ITO-Schichten variieren stark von der Zusammensetzung der Beschichtungslösung und der nachfolgenden Temperaturbehandlung und liegen zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  mit einer in der Regel hohen optischen Qualität. Es ist daher möglich, ITO-Sol-Gel-

Schichten mit vergleichbaren Schichteigenschaften wie gesputterte Schichten herzustellen.

### 5.2.2. Redispergierte Beschichtungssole

Ein Nachteil der so hergestellten Schichten liegt in der geringen Schichtdicke von <math><100\text{nm}</math>, die durch Spin- oder Dip-Coating erreicht werden kann. Um einen ausreichend geringen Flächenwiderstand zu erreichen, müssen Mehrfachschichten aufgetragen werden, was einen erheblichen Zeitaufwand erfordert. Zudem erfordern die zu Anfang amorphen Gelschichten hohe Temperaturen, um ein kristallines Schichtsystem zu erhalten.

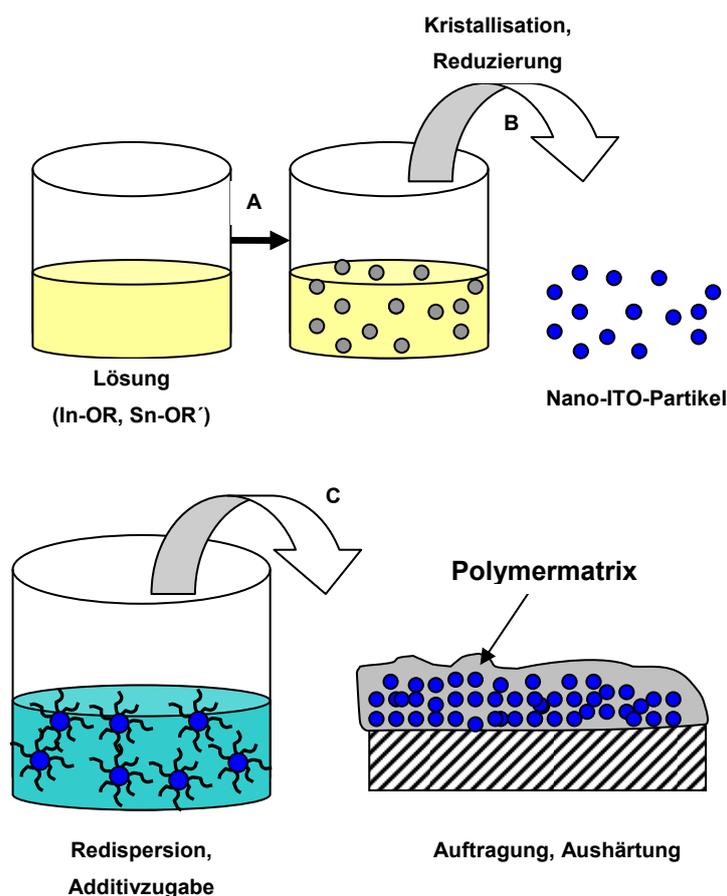


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses mit ITO-Partikeln. A: Partikelsynthese, B: Ofenbehandlung, C: Schichtauftragung und Aushärtung

Dies kann durch die Verwendung von redispergierten Beschichtungslösungen umgangen werden [31,32,33,78]. Dabei können bereits kristallisierte ITO-Partikel in einer alkoholischen Beschichtungslösung redispergiert werden, welche dann bei ihrer Aushärtung in einer Polymermatrix einen Verbund von einzelnen kristallinen ITO-Partikeln darstellen (siehe Abbildung 10). Wird weiterhin die Aushärtung des Polymers durch UV-Bestrahlung durchgeführt, so können ITO-Schichten hoher Dicke bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden, was eine Auftragung auf Polymersubstrate ermöglicht. Die erzielten Leitfähigkeitswerte liegen durch eine geringe Kontaktfläche der Partikel in der Matrix in der Regel niedriger, als bei direkt aufgetragenen ITO-Sol-Gel-Schichten gleicher Dicke.

## 6. Chemische Synthesearbeiten

Die Eigenschaften eines Festkörpers werden maßgeblich durch dessen Zusammensetzung und die Mikrostruktur bestimmt. Daher ist es bei der Konzeption eines neuen Werkstoffes von entscheidender Bedeutung, diese intrinsischen Merkmale bereits im Frühstadium der Herstellung zu beeinflussen, um die gewünschten Werkstoffeigenschaften (z.B. elektrisch, optisch, magnetisch, chemisch) zu erhalten.

Metalloxid- und Kompositmaterialien werden häufig als Funktionswerkstoffe verwendet, deren herausragende Eigenschaften oft nur durch hohe Reinheit, optimale stöchiometrische Elementverteilung und definierte Mikrostruktur gewährleistet werden können. Ihre Herstellung und Weiterentwicklung erfordert daher Techniken, bei denen das Material aus atomaren oder molekularen Bausteinen durch kontrollierte Selbstorganisation aufgebaut werden kann. Diese „bottom-up“-Strategie ermöglicht die Herstellung von Materialien mit verbesserten oder neuartigen Eigenschaften [75].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern ein bottom-up-Ansatz für die Herstellung von Indium-Zinn-Oxid realisiert werden kann. Die Ausgangskomponente (Precursor) sollte dabei bestimmte, definierte Voraussetzungen erfüllen:

- Chemische Verknüpfung von Indium- und Zinnkomponenten im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis
- Zinn soll in der metastabilen Oxidationsstufe +2 vorliegen
- Minimierung der Anzahl von Fremdatomen, welche als Verunreinigung in das fertige Oxid eingebaut werden können
- Löslichkeit in Alkoholen und Hydrolyseneigung zur Verwendung im Sol-Gel-Prozess
- Darstellung in hoher Reinheit

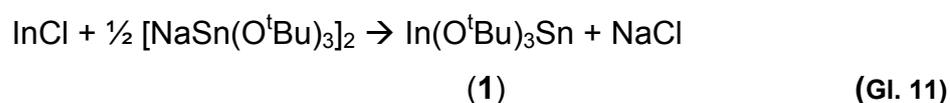
Darauf basierend bieten die Metallalkoxide die besten Möglichkeiten, die gegebenen Voraussetzungen erfüllen zu können. Sie zeigen eine große Vielseitigkeit und können verschiedene Metallzentren in ein Alkoxid integrieren. Die Labilität der Metall-Sauerstoffbindung ermöglicht zudem eine leichte Hydrolyse der Moleküle, welche im Sol-Gel-Prozess ausgenutzt werden kann. Durch die Variation der Alkoholliganden an den Metallzentren können auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Alkoxide verändert werden, wie zum Beispiel das Molekulargewicht und der Dampfdruck eines Stoffes [79]. Somit können die Metallalkoxide durch Sublimation oder Destillation gereinigt werden. Weiterhin bietet sich damit auch die Möglichkeit, die Alkoxide als Precursoren in einem CVD-Prozess zu verwenden [79,80,81]. Eine Verunreinigung des fertigen Metalloxids durch Fremdatome kann wegen der Aufreinigung des Produktes nur durch die im Alkoxid vorhanden Elemente eingebracht werden. Im einfachsten Fall handelt es sich bei diesen Elementen um die Metalle und die im Alkoholliganden befindlichen Kohlenwasserstoffgruppen (C, O, H), welche durch die Zersetzung des Moleküls im Beschichtungs- und Temperprozess jedoch heraus gebrannt werden bzw. als Sauerstoffquelle für das Metalloxid dienen. Weitere Elemente wie Halogenide oder Silazangruppen sollten nach Möglichkeit vermieden werden.

In der Arbeitsgruppe um M. Veith wurden bereits zuvor zahlreiche homometallische Indiumalkoxide und auch heterometallische Indium-Zinnalkoxide erstmals dargestellt [82,83,84], von denen einige auch im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Fähigkeit als ITO-Precursor untersucht wurden und im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

## 6.1. Darstellungen literaturbekannter In-Sn-Alkoxide

### 6.1.1. Synthese von $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (1) [82]

Verbindung (1) kann durch eine Salzeliminierungsreaktionen in Toluol zwischen dem einwertigen Indiumhalogenid  $\text{InCl}$  [86] und dem dimeren Natrium-tert-butoxystannat  $[\text{NaSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  [87] gewonnen werden, bei der das entstandene Natriumhalogenidsalz abgespalten wird und durch Filtration entfernt werden kann:



Das Molekül wurde 1991 erstmal von Veith et al. beschrieben [82]. Es besitzt eine verzerrt bipyramidale  $\text{InO}_3\text{Sn}$ -Struktur mit einem einwertigen Indiumatom  $\text{In}(\text{I})$  und einem zweiwertigen Zinnatom  $\text{Sn}(\text{II})$  in den apicalen Positionen und den drei Sauerstoffatomen in den äquatorialen Positionen. Wegen dieser entgegengesetzten Position der Metallzentren bezeichnet man (1) auch als „Januskopf-Molekül“ [84].

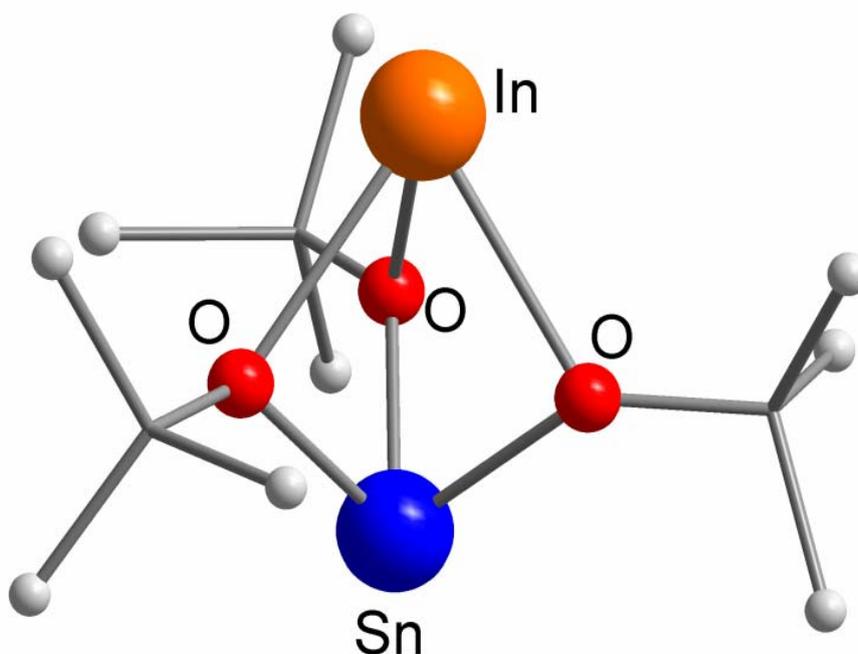
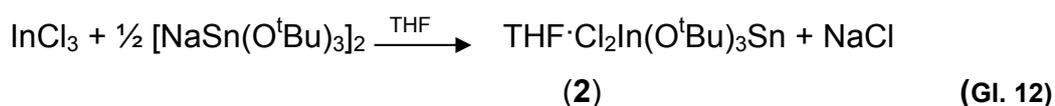


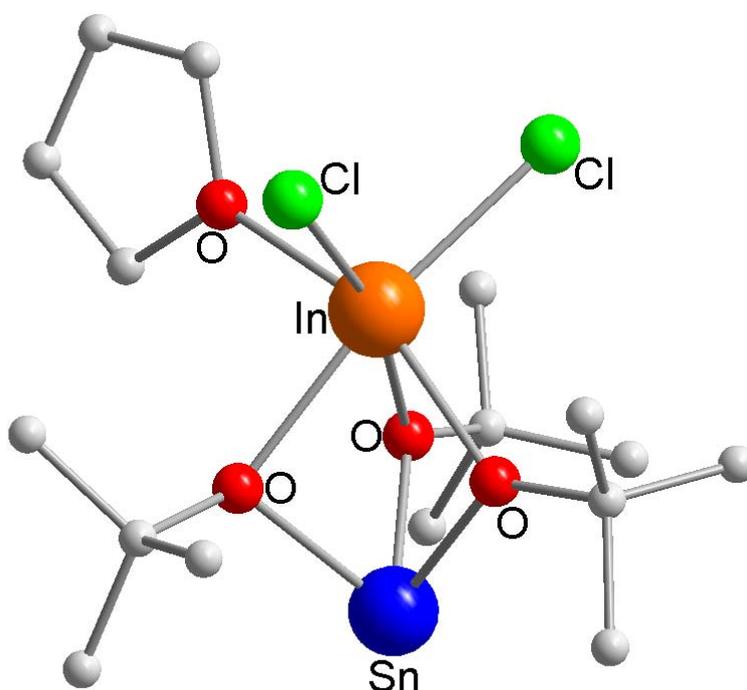
Abbildung 11: Molekülstruktur von  $\text{In}(\text{OtBu})_3\text{Sn}$  (1). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen

### 6.1.2. Synthese von $\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}\cdot\text{THF}$ (2) [83]

Verbindung (2) wird entsprechend zur Darstellung von (1) durch eine Salzeliminierungsreaktionen zwischen dem dreiwertigen Indiumhalogenid  $\text{InCl}_3$  [86] und dem dimeren Natrium-tert-butoxystannat  $\text{Na}_2\text{Sn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$  [87] in THF gewonnen, bei der das entstandene Natriumhalogenidsalz abgespalten wird und durch Filtration entfernt werden kann:



Diese ebenfalls von Veith et al. erstmals dargestellte bimetallische, heteroleptische Alkoxoverbindung [83] besitzt wie (1) in ihrem Zentrum ein  $\text{InO}_3\text{Sn}$ -Käfiggerüst mit den Metallatomen auf den apicalen Positionen einer trigonalen Bipyramide und den verbrückenden Sauerstoffatomen auf der äquatorialen  $\text{O}_3$ -Grundfläche (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Molekülstruktur von  $\text{Cl}_2\text{In}(\text{OtBu})_3\text{Sn}\cdot\text{THF}$  (2). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen

Der wesentliche Unterschied beider Moleküle liegt in der Wertigkeit des Indiumatoms. In (1) liegt das Indiumatom einwertig vor, während in Verbindung (2)

durch die beiden zusätzlich gebundenen Chloratome und ein noch koordiniertes THF-Molekül ein oktaedrisch koordiniertes, dreiwertiges Indiumatom zu erkennen ist.

Durch die Verknüpfung von Indium und Zinn in einem gemeinsamen Molekül sind (1) und (2) grundsätzlich geeignet, um die oben genannten Voraussetzungen prinzipiell zu erfüllen. Ihre Eigenschaften im Sol-Gel-Prozess werden in Vorversuchen in Kapitel 7 beschrieben. Große Probleme in der Verwendung von (1) entstehen durch den einwertigen Zustand von Indium In(I), was sich nachteilig auf die Homogenität des erhaltenen Gels auswirkt. Bei (2) beginnen die Schwierigkeiten bei der Aufreinigung des Produktes, da dies lediglich durch Umkristallisation möglich ist. Des Weiteren erwies sich die Synthese von (2) als äußerst labil und wenig ertragreich.

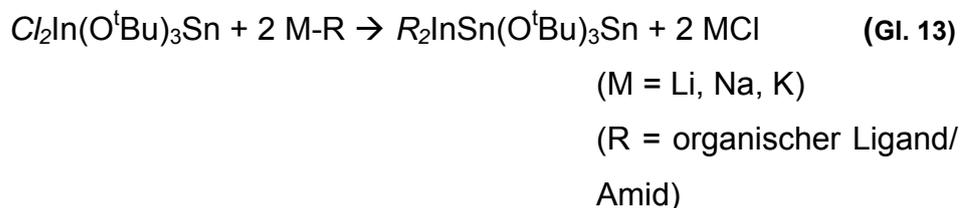
Aus diesen Gründen wurde untersucht, wie die Nachteile der bekannten Verbindungen (1) und (2) durch modifizierte Synthesansätze mit Hilfe des Molecular Designs überwunden werden können. Die Grundstruktur dieser Alkoxoverbindungen sollte dabei wegen ihrer dargestellten Vorteile erhalten bleiben.

Darauf basierend ergeben sich folgende Zielsetzungen für das Design und die Synthese eines ITO-Precursors:

- Modifikation von  $Cl_2In(O^tBu)_3Sn \cdot THF$  (2) durch Substitution der Chloratome durch organische Gruppen
- Das Indiumatom sollte dreiwertig vorliegen (In(III)), während das Zinnatom weiterhin zweiwertig verbleibt (Sn(II))
- Aufreinigung des Produktes durch Gasphasenübergang (Sublimation, Destillation)
- Keine zusätzlich koordinierten Gruppen (z.B. Lösungsmittel)
- Wenn möglich Ankopplung weiterer Indiumkomponenten an das heterometallische Alkoxid zur besseren Homogenisierung im Sol-Gel-Prozess

Die Stabilität des  $\text{InO}_3\text{Sn}$ -Käfiggerüsts in (1) und (2) wird durch die sterisch anspruchsvollen, verbrückenden tert-Butoxygruppen gewährleistet und sollten daher nicht durch andere Liganden substituiert werden.

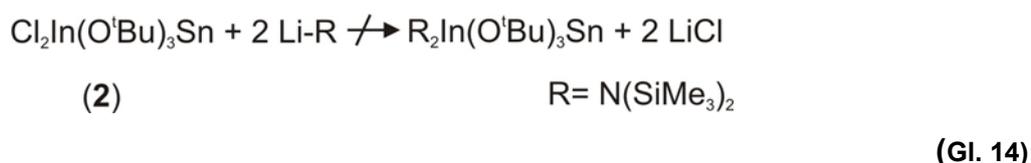
Eine Möglichkeit, das gewünschte Precursormolekül zu erhalten besteht in der direkten Substitution der Chlorgruppen in (2) durch andere Liganden. Hierfür bieten sich Salzeliminierungsreaktionen an, bei denen durch Zugabe einer geeigneten, einwertigen, metallorganischen bzw. amidischen Komponente (M-R) die Chlorgruppen in Form von Metallhalogenidsalzen abgespalten und durch die organischen Liganden ersetzt werden:



Im Folgenden werden die durchgeführten Synthesewege beschrieben, welche auf dem Prinzip der Salzeliminierung und anderen Reaktionstypen durchgeführt wurden.

## 6.2. Reaktion von (2) mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

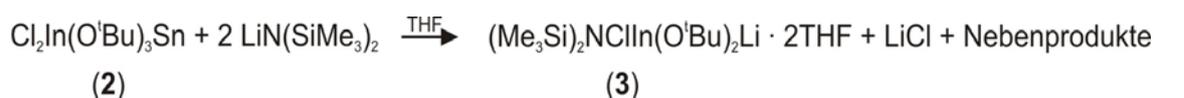
Das Lithium-bis-trimethylsilylamid [85] kann aus der Reaktion von Lithiumbutyl mit Hexamethyldisilazan gewonnen werden. Durch folgendes Reaktionsschema war angedacht, den Aminliganden an das Indiumatom anzubinden (Gleichung 14).



Der Aminligand dient hierbei lediglich als Schutzgruppe, um eine darauf folgende Alkoholyse zu ermöglichen. Dieses Verfahren hat sich bereits in mehreren Syntheseverfahren bewährt, da eine Indium-Sauerstoff-Bindung gegenüber einer

Indium-Stickstoff-Bindung energetisch begünstigt ist und sich bei einer Alkoholyse der Aminligand wieder leicht abspalten lässt [86]. Somit könnten in einem zweistufigen Prozess Alkoholliganden anstelle der Chloride an das Indiumatom gebunden werden.

Obwohl die Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurde, konnte keine prägnante Salzausfällung beobachtet werden. Dies liegt vermutlich an dem sterisch zu anspruchsvollen Aminligand  $N(\text{SiMe}_3)_2$ , der ein Anbinden an das Indiumatom in **(2)** verhindert. Dennoch fielen nach einer mehrtägigen Lagerung bei  $-30^\circ\text{C}$  Kristalle in THF-Lösung aus, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnten und folgendem Reaktionsmechanismus entsprechen:

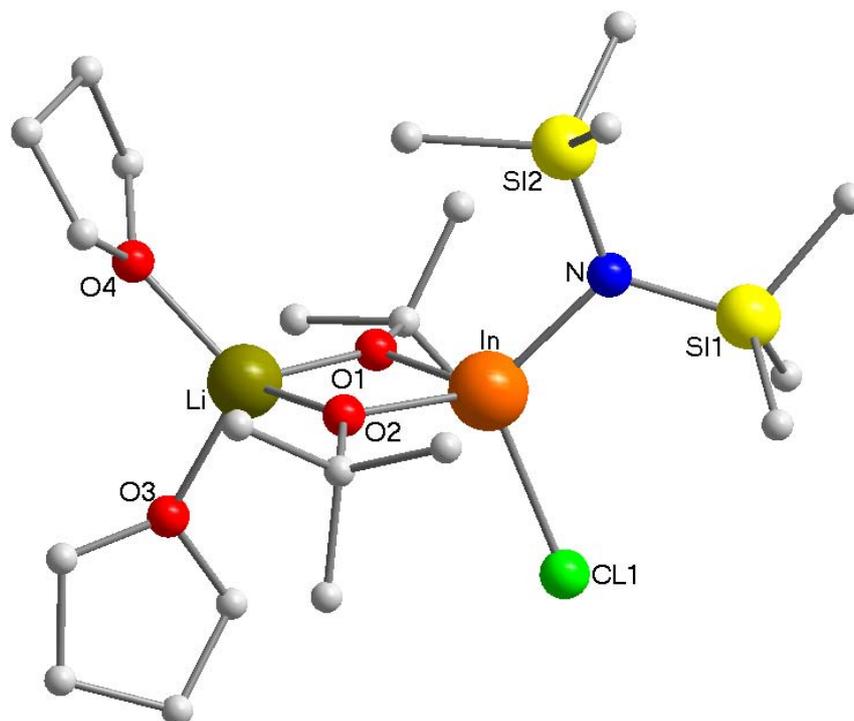


**(Gl. 15)**

Es handelt sich um ein Litiumindat mit ankoordinierten Lösungsmittelmolekülen. Das in **(2)** enthaltene Zinn wurde dabei durch Nebenreaktionen abgespalten und bildet vermutlich das zweiwertige Zinn-di-tert-Butoxid oder eine heteroleptische Verbindung mit einer tert-Butoxy- und einer Silazangruppe. Die Ausbeute an **(3)** beträgt nur wenige Prozent.

In Abbildung 13 ist die Struktur von **(3)** abgebildet.

Verbindung **(3)** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die Lithium- und Indiumzentren sind durch zwei tert-Butoxygruppen miteinander verknüpft und bilden einen viergliedrigen, planaren  $\text{InO}_2\text{Li}$ -Ring. Die Koordination des Lithiums ist durch zwei THF-Gruppen vervollständigt, wodurch das Metallzentrum tetraedrisch koordiniert vorliegt. Am Indiumatom sind eine Chlor- und eine Silazangruppe angebunden, die mit den Sauerstoffatomen der tert-Butoxygruppen eine tetraedrische Koordinationssphäre aufbauen. Die entsprechenden Winkel betragen  $\text{Cl-In-N}$   $112,8$  ( $5^\circ$ );  $\text{Cl-In-O1}$   $110,82$  ( $4^\circ$ );  $\text{Cl-InO2}$   $105,46$  ( $4^\circ$ ). Das Chloratom hat einen Abstand zum Indiumatom von  $2,3972$  ( $5$ ) Å und ist mit den Abstandsangaben in der Literatur vergleichbar [89,175].



**Abbildung 13: Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Cl})\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Li}\cdot 2\text{THF}$  (**3**). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen**

Durch die Sauerstoffatome der THF- und der tert-Butoxygruppen liegt das Lithium in (**3**) ebenfalls in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre. Die Li-O-Abstände liegen zwischen 1,928 (4) Å (Li-O1) und 1,967 (4) Å (Li-O2).

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des in Toluol gelösten Produktes (**3**) sind- neben den Signalen der THF-Gruppen- die Signale der tert-Butoxy-Gruppen bei einer chemischen Verschiebung  $\rho$  von 1,41 ppm und die der Silazangruppen bei 0,54 ppm zu erkennen. Das Integrationsverhältnis der Peaks von 1:1 entspricht der gleichen Anzahl an Wasserstoffatomen in den beiden Liganden. Dementsprechend finden sich bei  $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen die Signale der primären und quartären Kohlenstoffatome der tert-Butoxygruppen bei  $\rho = 34,45\text{ppm}$  bzw.  $69,66\text{ppm}$ , während die Peaks der Methylgruppen des Silazans bei  $5,53\text{ppm}$  liegen. Bei einer  $^7\text{Li-NMR}$ -Messung kann ein deutliches Signal durch das Lithiumatom in (**3**) bei  $\rho = 19,16\text{ppm}$  ausgemacht werden. Die NMR-Messungen in Lösung bestätigen demnach den durch die Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Aufbau von (**3**).

In Tabelle 3 sind ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von (**3**) angegeben. Der R-Wert der Struktur beträgt 2,21%.

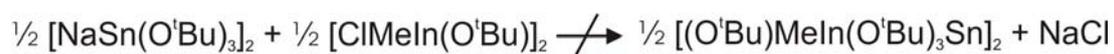
Li(1)-O(1)	1.928(4)	O(1)-In(1)-O(2)	82.95(6)
Li(1)-O(2)	1.955(4)	O(1)-In(1)-N(1)	118.43(6)
Li(1)-O(3)	1.965(4)	O(2)-In(1)-N(1)	122.66(6)
Li(1)-O(4)	1.967(4)	O(1)-In(1)-Cl(1)	110.82(4)
In(1)-O(1)	2.053(1)	O(2)-In(1)-Cl(1)	105.46(4)
In(1)-O(2)	2.056(1)	N(1)-In(1)-Cl(1)	112.80(5)
In(1)-N(1)	2.068(8)	O(1)-Li(1)-O(3)	110.3(2)
In(1)-Cl(1)	2.3972(5)	O(2)-Li(1)-O(3)	111.8(2)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in (3)

### 6.3. Reaktion von $[\text{NaSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ mit $\text{ClMeIn}(\text{O}^t\text{Bu})$

Da die bisherigen Ansätze, die Chlorgruppen an dem dargestellten Molekül (2) zu substituieren, nicht den erhofften Erfolg gebracht hatten, wurde im Weiteren eine direkte Synthese des Zielmoleküls ohne die vorige Herstellung von (2) entwickelt. Das Reaktionsprinzip der Salzeliminierung sollte jedoch wegen der erfolgreichen Nutzung bei literaturbekannten Organoindium-Verbindungen [82,83,90,92] beibehalten werden.

Als Edukte dienten das dimere Natrium-tert-butoxystannat [93] und das ebenfalls dimere Methyl-Chlor-Indium-tert-Butoxyd [90]. Durch Abtrennung des entstandenen NaCl könnten sich dadurch drei verbrückende tert-Butoxygruppen zwischen den beiden Metallzentren bilden, wobei am Indiumatom weiter je eine Methyl- und eine tert-Butoxygruppe koordiniert sind:



(Gl. 16)

Während der Reaktion konnte eine deutliche Salzausfällung beobachtet werden. Die erhoffte Reaktion blieb jedoch aus. Durch Abtrennen des Niederschlags und Umkristallisieren in einem Toluol/THF-Gemisch konnten nach Lagerung bei  $-30^\circ\text{C}$  jedoch innerhalb weniger Tage farblose Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. Der Reaktionsverlauf entspricht demnach folgendem Schema:



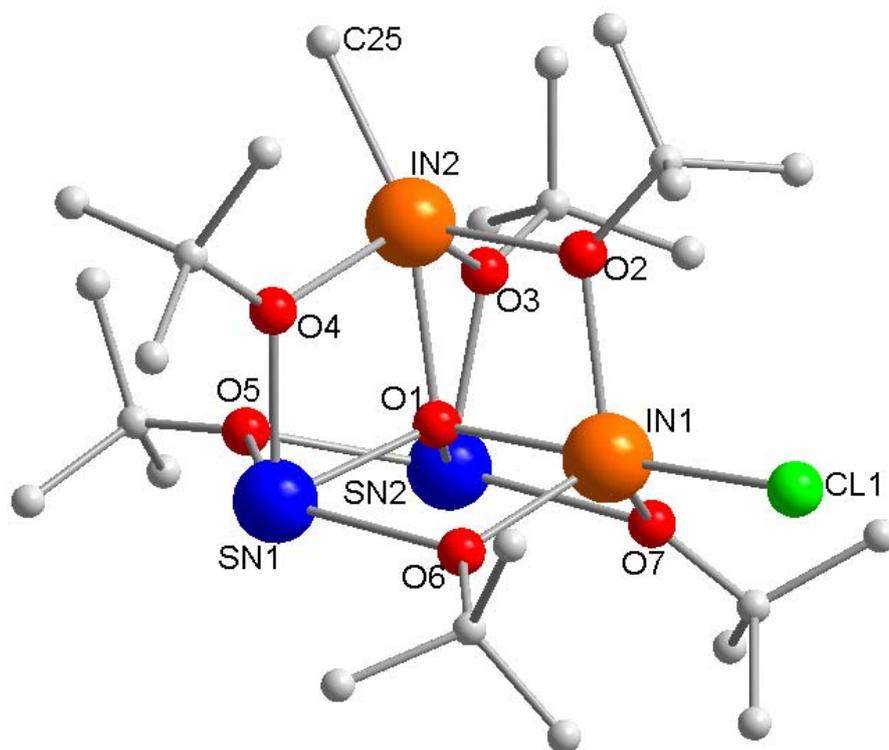
**(Gl. 17)**

Es handelt sich um ein Oxo-Alkoxocluster der Metalle Indium und Zinn, das mit einer Ausbeute von 25% hergestellt werden kann. Als Nebenprodukt kann es sich entsprechend der Reaktionsgleichung um Natrium-tert-Butoxid handeln. Die Bildung dieses Clusters ist wohl auf Hydrolysereaktionen zurückzuführen und passt in eine Reihe von von Oxo-Alkoxoclustern, wie sie bereits zuvor von Veith et al. dargestellt [64] und auch von Bradley et al. untersucht wurden [74].

Die schwer reproduzierbare Reaktion mit der einhergehenden Hydrolyse und die daraus folgende geringe Ausbeute an **(4)** machen dieses Molekül nicht zu einem potentiellen ITO-Precursor. Frühere Untersuchungen [64] haben zudem gezeigt, dass „Verunreinigungen“ mit einem oder mehreren Chloratomen in dem Cluster sehr leicht eingebracht werden, sodass nur minimale Abweichungen von der Stöchiometrie oder aus der Synthese der Edukte eingeschleppte, chlorhaltige Bestandteile diesen Reaktionsweg unbrauchbar machen.

In Abbildung 14 ist die Struktur von **(4)** abgebildet.

Verbindung **(4)** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Es hat sich ein Chloro-Indium-Zinn-oxo-Cluster gebildet mit je zwei Indium- und Zinnatomen, welche über die Sauerstoffatome der tert-Butoxygruppen miteinander verknüpft sind. Alle vier Metallzentren sind des Weiteren über ein zentrales Sauerstoffatom (O1) miteinander verbunden. An den Indiumatomen sind zusätzlich eine Methylgruppe (In1) bzw. ein Chloratom (In2) gebunden, wodurch die Indiumatome pentakoordiniert vorliegen, während die Zinnatome vierfach koordiniert sind.



**Abbildung 14: Molekülstruktur von  $\text{Me}(\text{Cl})\text{In}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6\text{Sn}_2$  (4). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen**

Das zentrale Sauerstoffatom (O1) ist fast ideal tetraedrisch durch die umgebenden Metalle In1, In2, Sn1 und Sn2 koordiniert. Die Winkel betragen: Sn2-O1-Sn1  $112,02^\circ(5)$ ; Sn2-O1-In1  $115,60^\circ(5)$ ; Sn2-O1-In2  $104,64^\circ(5)$ ; Sn1-O1-In1  $112,95^\circ(5)$ ; Sn1-O1-In2  $105,68^\circ(5)$  und In1-O1-In2  $104,77^\circ(5)$ . Man erkennt nur geringe Abweichungen zu dem Innenwinkel eines unverzerrten Tetraeders von  $109,5^\circ$ . Die Abstände von Sn1-O1 ( $2,074(1) \text{ \AA}$ ) und Sn2-O1 ( $2,091(1) \text{ \AA}$ ), sowie die Abstände In1-O1 ( $2,157(1) \text{ \AA}$ ) und In2-O1 ( $2,152(1) \text{ \AA}$ ) entsprechen den üblichen Abständen von Metall-Sauerstoffbindungen.

Der Abstand des Indiumatoms zum Chloratom (Cl-In1) beträgt  $2,3996(5) \text{ \AA}$  und entspricht den üblichen Angaben in der Literatur [89,175]. Die Bindungslänge von In2 zum Kohlenstoffatom der Methylgruppe (In2-C25) beträgt  $2,143(2) \text{ \AA}$  und ist mit den Bindungslängen des Edukts  $\text{ClMeIn}(\text{O}^t\text{Bu})$  vergleichbar [90]. Der Winkel am Indiumatom zwischen dem zentralen Sauerstoffatom O1 und den endständigen Liganden Cl (In1) bzw. dem C-Atom C25 der Methylgruppe (In2) betragen  $177,96(4)^\circ$  für die Chlorgruppe bzw.  $158,96(4)^\circ$  für die Methylgruppe. Der geringere Winkel

an In2 im Vergleich zu In1 entsteht durch eine elektronenziehende Weitwechselwirkung des Indiumatoms In2 zum Sauerstoffatoms O5 der verbrückenden tert-Butoxygruppe zwischen Sn1 und Sn2.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (**4**) in Lösung ergeben die tert-Butoxygruppen drei Signale bei  $\rho = 1,46\text{ppm}$ ,  $1,40\text{ppm}$  und  $1,31\text{ppm}$ . Die an In2 angebundene Methylgruppe gibt ein Signal bei  $0,30\text{ppm}$ . Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind neben den Signalen der Methylgruppe bei  $4,81\text{ppm}$  auch die Signale der primären Kohlestoffatome der tert-Butoxygruppen bei  $33,54\text{ppm}$ ,  $33,68\text{ppm}$  und  $33,89\text{ppm}$  anzufinden. Im Bereich der quartären C-Atome sind aufgrund geringerer Signalintensitäten nur zwei Signale bei  $72,26\text{ppm}$  und  $72,47\text{ppm}$  zu erkennen. Eine  $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Messung in Lösung ergab eine chemische Verschiebung  $\rho$  der Zinnatome Sn1 und Sn2 mit elektronisch äquivalenter Umgebung in (**4**) bei  $-332,27\text{ppm}$ .

In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von (**4**) angegeben. Der R-Wert der Struktur beträgt 10,38%.

In(1)-Cl(1)	2.399(5)	Sn(2)-O(1)	2.092(1)
In(1)-O(1)	2.156(1)	Sn(2)-O(3)	2.117(1)
In(1)-O(2)	2.169(1)	Sn(2)-O(5)	2.261(1)
In(1)-O(6)	2.106(1)	Sn(2)-O(7)	2.556(1)
In(1)-O(7)	2.081(1)	O(6)-In(1)-Cl(1)	104.87(4)
In(2)-C(25)	2.143(2)	O(1)-In(1)-Cl(1)	177.96(4)
In(2)-O(1)	2.152(1)	C(25)-In(2)-O(4)	101.29(7)
In(2)-O(2)	2.161(1)	C(25)-In(2)-O(1)	158.93(7)
In(2)-O(3)	2.246(1)	Sn(1)-O(1)-Sn(2)	112.02(5)
In(2)-O(4)	2.258(1)	Sn(1)-O(1)-In(1)	112.95(5)
Sn(1)-O(1)	2.074(1)	Sn(2)-O(1)-In(2)	104.64(5)
Sn(1)-O(4)	2.109(1)	Sn(2)-O(1)-In(1)	115.60(5)
Sn(1)-O(5)	2.406(1)	Sn(2)-O(1)-In(2)	104.64(5)
Sn(1)-O(6)	2.420(1)	In(2)-O(1)-In(1)	104.77(5)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in (**4**)

#### 6.4. Reaktion von $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$ mit $\text{Sn}(\text{OtBu})_2$

Die zuvor beschriebenen Metathesereaktionen zwischen einer Indium- und einer Zinnkomponente haben nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt. Daher wurde im Weiteren eine direkte Koordination der Ausgangskomponenten angestrebt, mit dem Ziel einer direkten Koordination von Indium- und Zinnalkoxid zu einem heterometallischen Alkoxid ohne die Abspaltung eines Nebenprodukts, wie es bei einer Salzeliminierungsreaktion zu beobachten ist.

Als Zinnalkoxid wurde die bereits verwendete Verbindung  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  [94] verwendet, da sie das Metall im zweiwertigen Zustand enthält und leicht darstellbar ist. Erste Versuche einer Reaktion mit dem Indiumalkoxid  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  [80] waren nicht erfolgreich. Eine Reaktionsverfolgung durch NMR-Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigte keine bedeutende Reaktion der beiden Edukte.

Darauf folgend wurden die weiteren Versuche mit der Verbindung  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  durchgeführt, welche erstmals von Schmidbaur et al. dargestellt wurde [95,96]. Entgegen den literaturbekannten Darstellungsvorschriften wurde im Rahmen dieser Arbeit folgender Syntheseweg eingeschlagen:

Durch Zugabe einer etherischen Lösung des Lithium-Alkoxids  $\text{Li}(\text{OtBu})$  zum Dimethylindiumhalogenid  $\text{Me}_2\text{InCl}$  [97] bildet sich das heteroleptische Indiumalkoxid  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  durch Ausfällung von  $\text{LiCl}$ , welches durch Filtrieren abgetrennt werden kann. Das entstandene, wachsartige Produkt kann durch direkte Sublimation in einen Auffangkolben aufgereinigt werden.



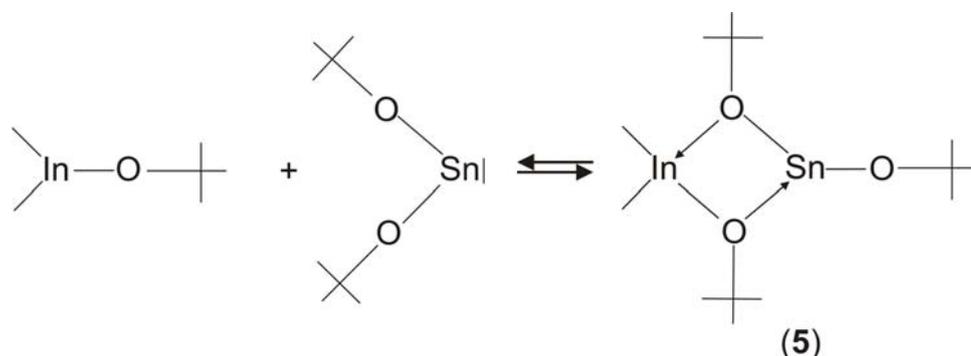
Im Vergleich zu  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  sind bei  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  zwei tert-Butoxygruppen durch sterisch weniger anspruchsvolle Methylgruppen ersetzt. Dies entspricht auch der Zielvorgabe, die in Verbindung (2) vorhandenen Chlorgruppen durch kleine organische Gruppen gleicher Wertigkeit zu ersetzen.

Reaktionsverfolgungen durch NMR-Messungen mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen der Edukte  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  und  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  zeigen, dass sich in der Reaktionslösung (Ether oder Toluol) ein Gleichgewicht zwischen einem sich gebildeten Produkt (**5**) und den Edukten einstellt. Entfernt man im Anschluss das Lösungsmittel unter reduziertem Druck und destilliert den Rückstand, so erhält man eine klare Flüssigkeit.

Da das gewonnene Produkt (**5**) im Rahmen dieser Arbeit nicht kristallisierte und somit auch nicht einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnte, wurde es eingehend mittels NMR-Messungen untersucht und charakterisiert.

Eine Reaktionsverfolgung durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen in Toluol zeigt die Bildung eines Produktes mit den Signalen im Bereich von tert-Butoxygruppen ( $^1\text{H}$ -NMR: 1.31ppm) und Methylgruppen ( $^1\text{H}$ -NMR: 0.17ppm). Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, koexistieren diese neben den Signalen der noch vorhandenen Edukte  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ . Anhand der Integrationsverhältnisse der Signale kann die Bildung des Produktes verfolgt werden.

Es zeigt sich, dass sich nach 12 Stunden Kochen unter Rückfluss ein Gleichgewicht ausgebildet hat, welches sich durch weitere Reaktionszeit nicht mehr ändert. Anhand dieser Signale kann die Gleichgewichtsreaktion wie folgt beschrieben werden (Abbildung 15):

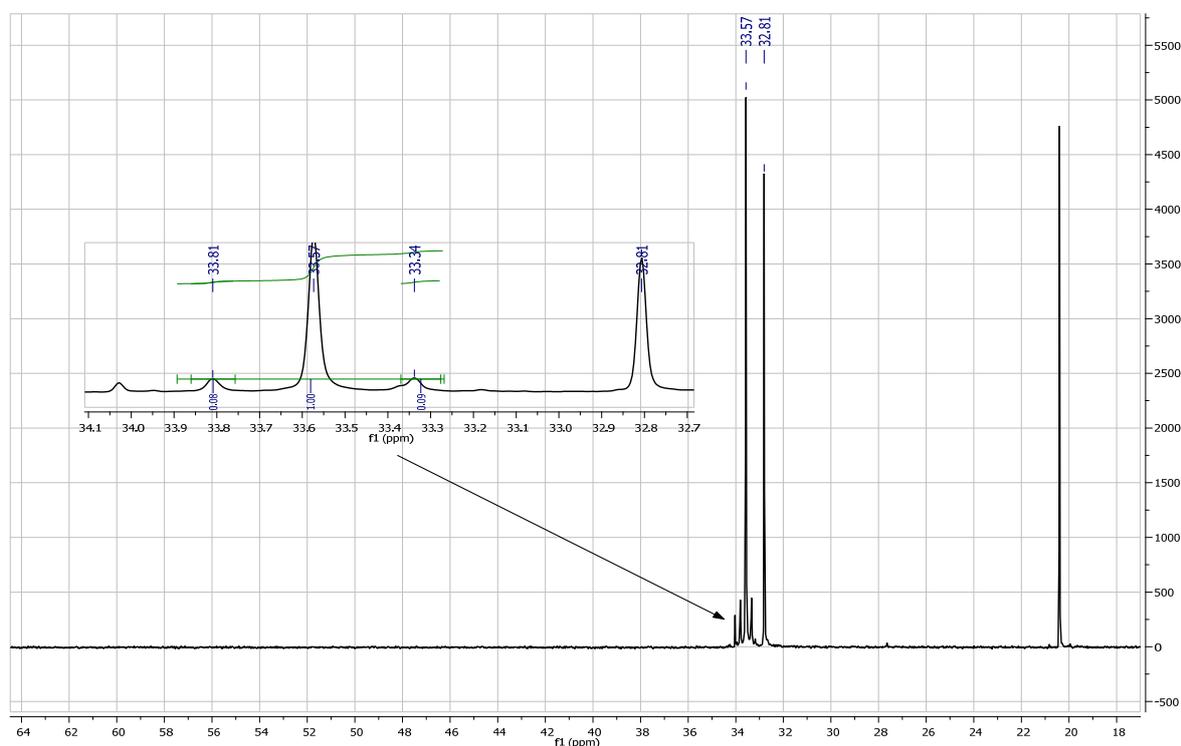


**Abbildung 15:** Schematische Darstellung des Reaktionsgleichgewichts von  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  mit  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$

Die beiden Edukte  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  bilden dabei durch intramolekulare Wechselwirkungen ein bimetallisches, heteroleptisches Indium-Zinnalkoxid mit

verbrückenden tert-Butoxygruppen, wobei die Methylgruppen dem Indiumedukt entsprechend am Indiumzentrum verbleiben. Zur Verifizierung dieses Schemas wurden weitere NMR-Untersuchungen vorgenommen.

Nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation des Produktgemisches bei 75°C im Vakuum der Stock-Apparatur sind weiterhin die Signale der beiden Edukte und des Produktes (**5**) erkennbar. Bei genauerer Betrachtung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind zudem Kopplungsphänomene zu beobachten (Abbildung 16).



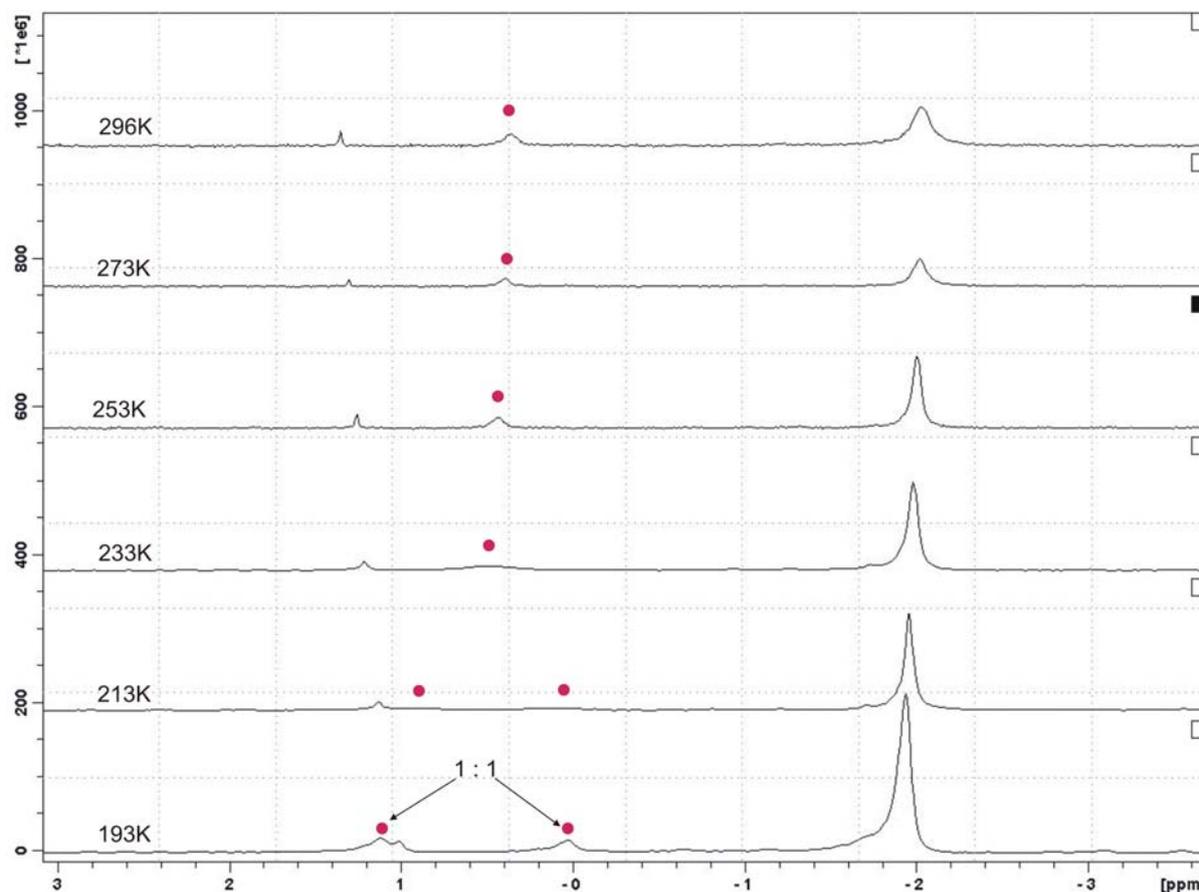
**Abbildung 16:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Destillats mit Integrationsverhältnissen des Signals der primären C-Atome der tert-Butoxygruppen von (**5**)

Die Satelliten um das Signal der primären C-Atome der tert-Butoxygruppen von (**5**) entsprechen einer vicinalen Kopplung zwischen Kohlenstoff und Zinn:

$${}^3J(^{13}\text{C} \ ^{119}\text{Sn}) = 23,64 \text{ Hz} \quad (\text{Gl. 19})$$

Bei Tieftemperaturmessungen der Lösung in reinem  $\text{D}_8$ -Toluol können weiterhin Koaleszenzeffekte beobachtet werden. Durch sie können genauere Angaben über den strukturellen Aufbau des Moleküls (in Lösung) getroffen werden. Abbildung 17

zeigt den Methylbereich von einer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung bei unterschiedlichen Temperaturen. Zur Synthese wurden die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in Toluol umgesetzt und das Produkt anschließend destilliert.



**Abbildung 17:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von (5), Methylbereich; links: Temperaturangabe in Kelvin; rot markiert: Signale der Methylgruppen von (5)

Es ist zu erkennen, dass sich das Signal der Methylgruppen des Produktes (5) bei tieferen Temperaturen in zwei getrennte Signale mit einem Integrationsverhältnis von 1:1 aufteilt. Dieser Koaleszenzeffekt zeigt, dass die beiden Methylgruppen am Indium eine elektronisch nicht äquivalente Umgebung besitzen.

Gleiches kann auch bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen der tert-Butoxygruppen in Abbildung 18 beobachtet werden.

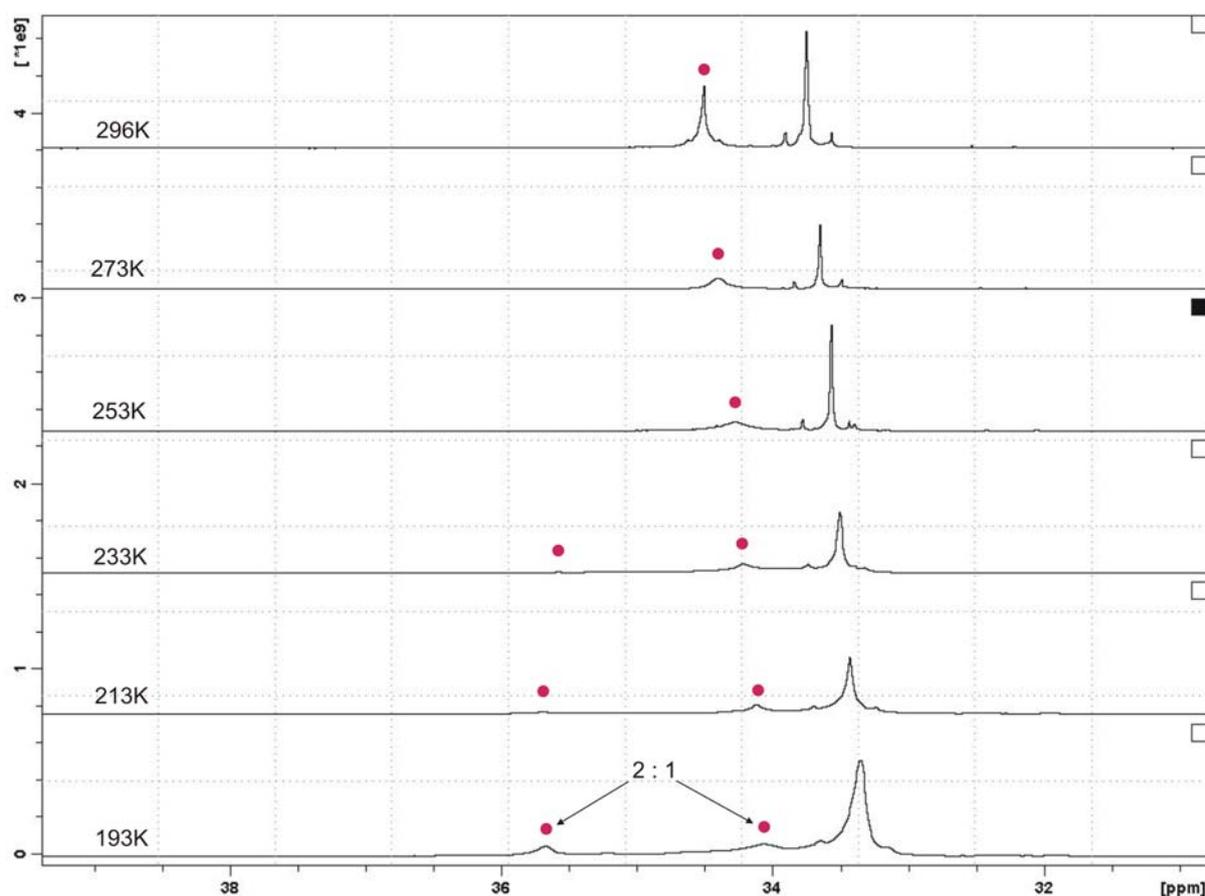


Abbildung 18:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von (5), primärer Kohlenstoff des tert-Butyl-Bereich; links: Temperaturangabe in Kelvin; rot markiert: Signale der Methylgruppen von (5)

Hierbei spaltet sich das Signal der primären Kohlenstoffe der drei tert-Butoxygruppen auf in zwei Signale mit einem Integrationsverhältnis von 2:1. Eine der drei Gruppen besitzt also eine andere elektronische Umgebung als die beiden anderen Gruppen. Ersteres ist den Signalen der verbrückenden tert-Butoxygruppen zuzuordnen, während die verbleibende Gruppe eine endständige Position am Zinn einnimmt.

Die temperaturabhängigen Messungen der Verbindung belegen somit intramolekulare Wechselwirkungen, bei denen die Liganden eine definierte räumliche, dynamische Anordnung einnehmen, die wie folgt beschrieben werden kann:

Zwei tert-Butoxygruppen der beiden Edukte  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  bilden eine dative Bindung zum jeweils anderen Metallzentrum. Die beiden Methylgruppen am tetraedrisch angeordneten Indiumatom liegen senkrecht zu den verbrückenden tert-Butoxyliganden zwischen den beiden Metallzentren und in einer Ebene mit der

Endständige tert-Butoxygruppe am Zinnatom. Durch die komplanare Lage der Methylgruppen mit der endständigen Gruppe am Zinnatom besitzen die Methylgruppen unterschiedliche elektronische Umgebungen. Ebenso ist die Signalaufspaltung der tert-Butoxygruppen im Verhältnis 2:1 durch die Unterscheidung zwischen einer endständigen und zwei verbrückenden Gruppen nachvollziehbar. Durch das zusätzliche freie Elektronenpaar besitzt das Zinnatom im Molekül eine verzerrt tetraedrische Struktur.

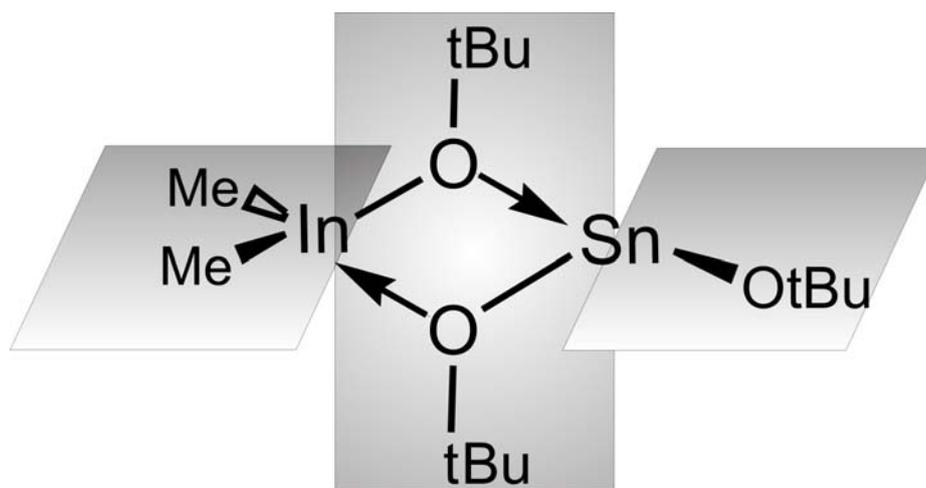
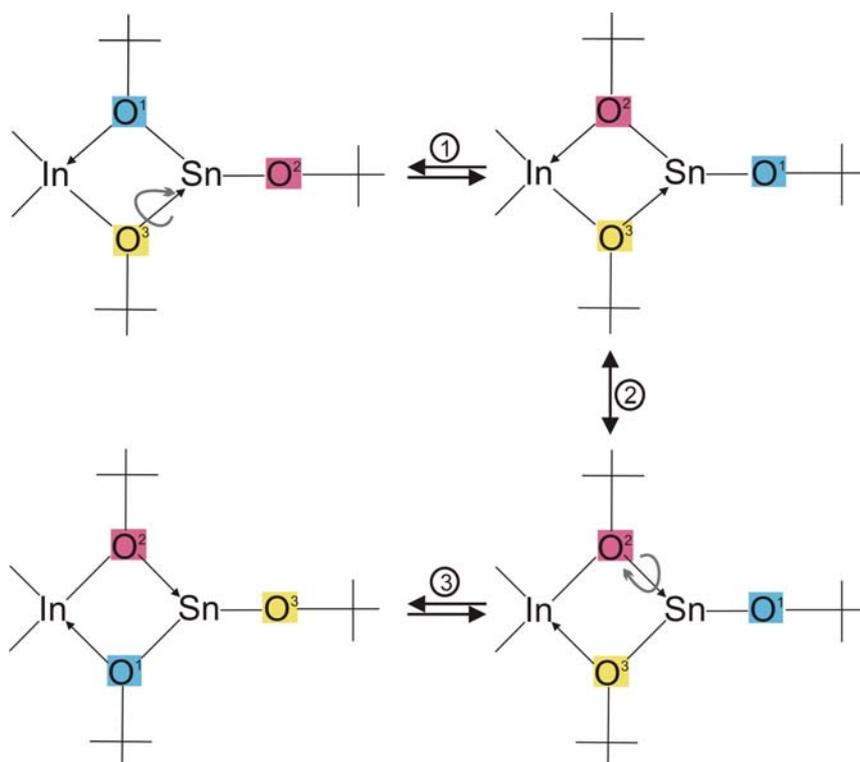


Abbildung 19: Schematischer Aufbau von  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})$  (5)

Anhand der Symmetrien in (5) kommt es durch dynamische Prozesse in Lösung zu Umlagerungen der Liganden im Molekül, bei denen die endständige und die verbrückenden tert-Butylgruppen ihre Positionen tauschen können. Der in Abbildung 19 beschriebene Aufbau von (5) ist demnach ständig dynamischen Umwandlungen auf intramolekularer Ebene unterworfen. Abbildung 20 verdeutlicht diese Vorgänge in der Struktur von (5).

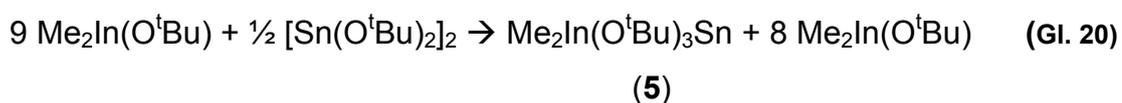
Hierbei können zwei Umlagerungsmechanismen ausgemacht werden. Durch intramolekulare Bindungsrotationen können sich die endständigen und verbrückenden Liganden mit O1 (blau) und O2 (rot) umlagern (Vorgang 1 in Abbildung 20). Betrachtet man nun die Bindungssymmetrien des umgelagerten Moleküls, so existiert hierzu eine mesomere Grenzform, welche durch Vorgang 2 in der Abbildung dargestellt wird. Entsprechend Vorgang 1 kann auch hierbei eine intramolekulare Bindungsrotation konstruiert werden (Vorgang 3), welche die Umlagerung der tert-Butoxygruppen mit O1 (blau) und O3 (gelb) bewirkt.



**Abbildung 20: Schema der Umlagerungen von (5) in Lösung; Vorgang 1 und 3: intramolekulare Bindungsrotationen; 2: Mesomere Grenzformen**

In den vorherigen Betrachtungen wurden die Messungen mit einem Ansatz im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 vorgenommen. Durch die Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses der Ausgangskomponenten  $\text{Me}_2\text{InO}^t\text{Bu}$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  kann das Verhältnis der Metalle Indium und Zinn im Destillat gezielt eingestellt werden, ohne die Eigenschaften des entstehenden Produktes zu verändern. Es liegt weiterhin ein bimetallisches, heteroleptisches Alkoxid vor, welches durch das dynamische Gleichgewicht einen Austausch mit den vorliegenden Edukten eingeht.

Daher ist es möglich, durch gezielte stöchiometrische Vorgaben die Dotierung des Indiumoxids durch Zinn im fertigen Werkstoff bereits bei der Precursorsynthese einzustellen. Bei einem molaren Überschuss an  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  von 9:1 bezogen auf  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  ist die Zinnkomponente fast komplett in dem heterometallischen Alkoxid (5) gebunden (Gleichung 20). Das Metallverhältnis entspricht einer Dotierung von 10 at% Sn des Indium-Zinnoxids nach dem Sol-Gel-Prozess.



Es liegt ein dynamisches Gleichgewicht der Precursorbestandteile  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  und dem heterometallischen Produkt **(5)** vor, die somit ein zusammenhängendes Precursorsystem **(5\*)** bilden (Abbildung 21 und Abbildung 22):

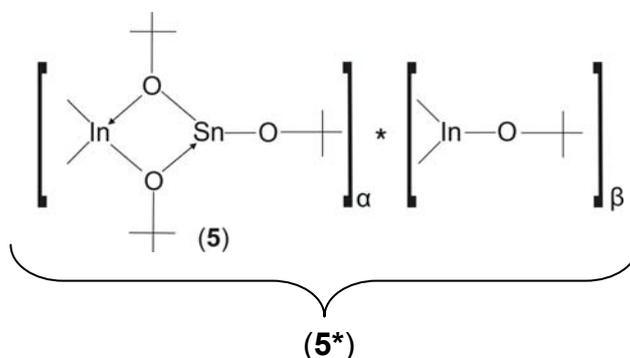


Abbildung 21: Schematischer Aufbau des Precursorsystems **(5\*)**

Der Precursor ist oberhalb von  $30^\circ\text{C}$  komplett flüssig und homogen. Bei Raumtemperatur bildet sich neben der flüssigen Komponente ein wachsartiger Feststoff durch das im Überschuss eingesetzte  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$ . Da der Precursor destillierbar ist, kann er in hoher Reinheit dargestellt werden und hat weiterhin das Potential, als CVD-Precursor Verwendung zu finden.

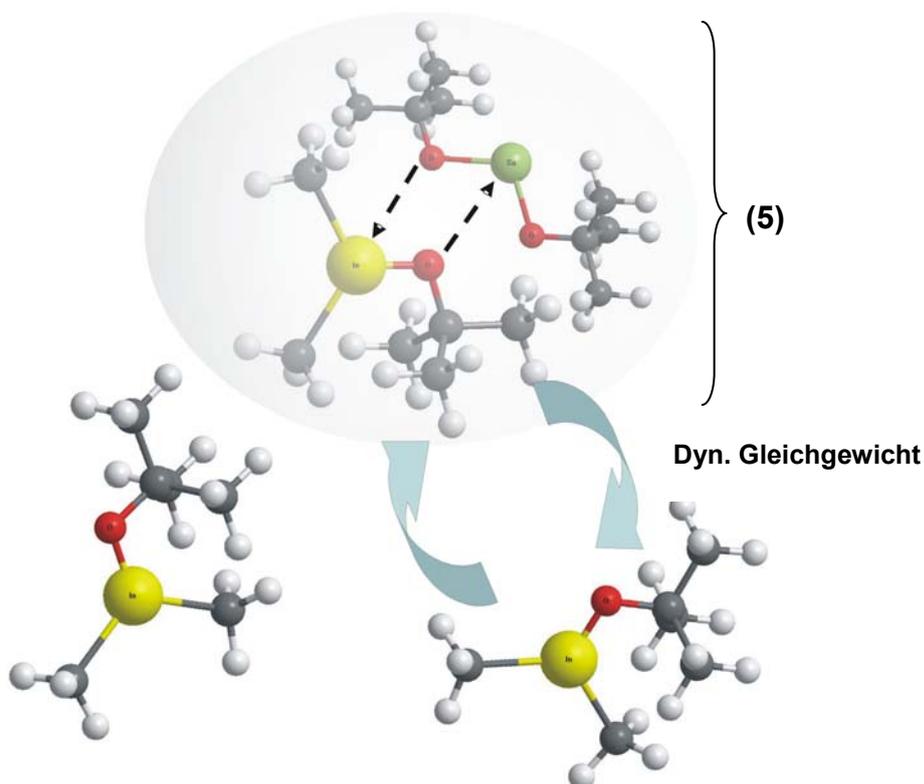


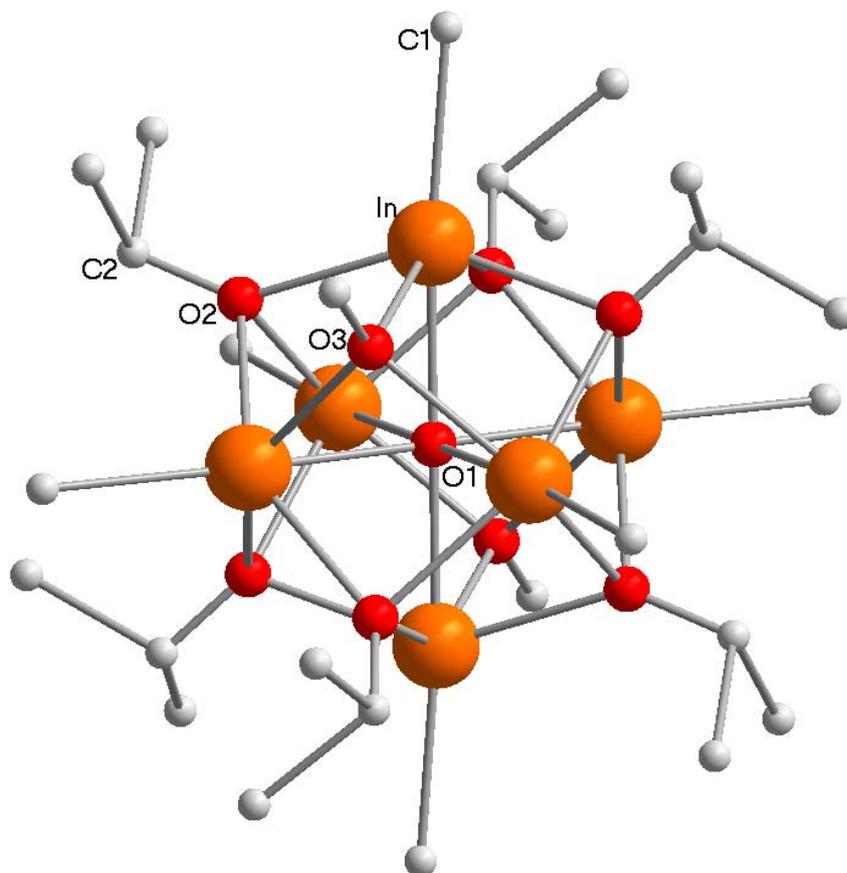
Abbildung 22: Schematische Darstellung der intramolekularen Wechselwirkung in **(5)** und des dyn. Gleichgewichts von **(5\*)** (gestrichelte Pfeile resp. Gebogene Pfeile)

Untersuchungen mittels Atomabsorptionsspektroskopie (GF-AAS: Graphite Furnace-Atomabsorptionsspektrometrie) belegen dabei, dass das gewünschte Metallverhältnis In/Sn auch nach dem Destillationsprozess erhalten bleibt. Zusätzliche, verunreinigende Elemente wie Halogenide sind ebenso ausgeschlossen, sodass die Herstellung von hochreinem Indium-Zinnoxid mit gezieltem Einbau des Dotiermittels Zinn auf atomarer Ebene nach dem bottom-up-Ansatz möglich wird.

Die Merkmale eines Single-Source-Precursors, nämlich die Inkorporation von allen entscheidenden Atomen in einem einzigen Molekül sind durch dieses System nur eingeschränkt gegeben, da der relative Anteil von Zinnatomen bezogen auf das Gesamtmetallverhältnis in ITO nur 5 bis 10 at% betragen sollte. Dies entspräche einem bimetallic Alkoxidprecursor mit etwa 9 Indiumatomen und einem Zinnatom. Im vorliegenden Fall liegt ein Zweikomponentengemisch vor, das jedoch durch die beschriebenen Wechselwirkungen untereinander als zusammenhängendes Precursorsystem (**5\***) verbunden ist. Dies kommt der Vorstellung eines ITO-Single-Source-Precursors sehr nahe, weshalb das System als „quasi“-Single-Source-Precursor bezeichnet werden kann.

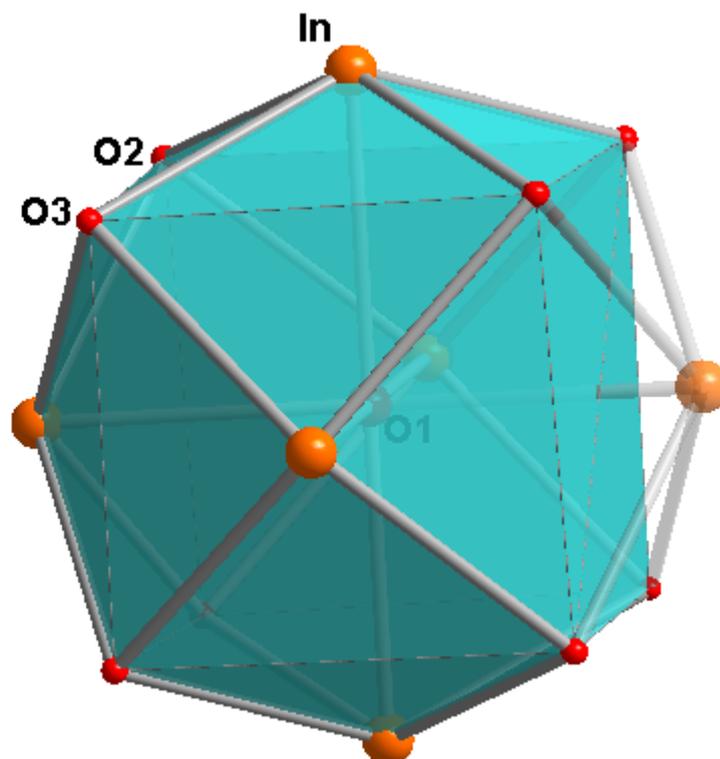
### **6.5. Das Indium-Alkoxocluster $\text{Me}_5\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (**6**)**

Kommt es zum Kontakt von (**5\***) mit geringen Mengen an Wasser, z.B. durch Luftfeuchtigkeit oder unzureichend getrocknetes Lösungsmittel, so bilden sich durch das im Überschuss vorhandene  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  in (**5\***) innerhalb eines Tages große, kubische Kristalle in der Lösung aus Isopropanol, von denen geeignete Exemplare einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnten (Abbildung 23).



**Abbildung 23: Molekülstruktur des Oxo-Alkoxoclusters (6) (Splitatomstruktur). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen**

Diese Verbindung (6) kristallisiert in Form eines Oxo-Alkoxoclusters mit kubischem Kristallsystem in der Raumgruppe Pa-3. Das Cluster besitzt die Form eines regelmäßigen Dodekaeders mit den Indiumatomen an den Eckpositionen, welche durch die Sauerstoffatome der Isopropylgruppen miteinander verbrückt sind. Jedes Indiumatom ist mit einer Methylgruppe verknüpft. Entgegen der in Abbildung 23 dargestellten Indiumlagen ergeben die Röntgenstrukturmessungen eine statistische Besetzungswahrscheinlichkeit für jede der sechs Indiumpositionen von 5/6, wodurch ein einfach dekapitierter Rhombendodekaeder vorliegt, wie sie in ähnlicher Weise von Neumüller et al. untersucht wurden [100]. Das Grundgerüst der Struktur ist demnach  $\text{In}_5\text{O}_9$  mit einer vakanten Indiumposition (Abbildung 24).



**Abbildung 24: Struktur des In-O-Grundgerüsts von (6) mit einer der möglichen Fehlordnungspositionen (rechts, transparent dargestellt)**

Durch die hohe Symmetrie der Struktur von (6) sind nur geringe Bindungslängenunterschiede zwischen den Indium- und Sauerstoffatomen zu erkennen: O1-In 2,256 (1) Å; O2-In 2,278 (1) Å und entsprechen den in [100] ermittelten Werten für Indium-Sauerstoffbindungen. Die Bindungslänge zwischen Indium und dem C-Atom der Methylgruppe (C1) beträgt 2,40 (5) Å. Der Winkel O1-In-C1 ist mit 177,7 (5)° geringfügig kleiner als 180°. Der Winkel zwischen zwei benachbarten In-Atomen am zentralen Sauerstoffatom O1 ist mit 88,68 (6)° nahezu rechtwinklig.

Durch die hohe Fehlordnung im Kristall, welche durch die offene, alternierende Indiumposition im Dodekahedron entsteht, liefert die Struktur (6) einen R-Wert von lediglich 15,78%.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Lösung ist ein Dublett bei 1,42 ppm zu erkennen, welches durch die typische Kopplung der Isopropylgruppen entsteht. Ebenso geben die Methylgruppen von (6) ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0,44 ppm. Durch die Symmetrie von (6) in Lösung ergeben sich für die tert-Butoxy- und Methylgruppen jeweils elektronisch äquivalente Umgebungen und somit nur ein

Signal für jeden Ligandentyp. Entsprechend sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die chemischen Verschiebungen der primären und quartären Kohlenstoffatome der tert-Butoxygruppen (27,06 ppm und 64,96 ppm) und der Methylgruppen bei  $\rho = 4,98$  ppm erkennbar.

In Tabelle 5 sind ausgewählte Bindungslängen von (**6**) angegeben.

In(1)-O(1)	2.256(1)	O(1)-In(1)-C(1)	174.8(1)
In(1)-O(2)	2.278(1)	O(1)-In(1)-O(2)	72.1(3)
In(1)-C(1)	2.400(5)	O(2)-In(1)-O(3)	142.1(6)

**Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in (**6**)**

## 6.6. Zusammenfassung

Zur Darstellung eines ITO-Single-Source-Precursors wurden unterschiedliche Synthesewege eingeschlagen, um ein Zielmolekül mit den vorgegebenen Eigenschaften zu erhalten. Dabei konnten neue Verbindungen dargestellt werden, die zuvor noch nicht beschrieben waren. Durch die Reaktion des Indium-Zinn-Alkoxids  $\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (**2**) mit Lithium-bis-trimethylsilylamid  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  bildet sich das Lithium-Indat  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Cl})\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Li}\cdot 2\text{THF}$  (**3**) mit einer Silazagruppe und einem Chloratom am Indiumatom und einem zentralen  $\text{InO}_2\text{Li}$ -Ring.

Bei der Reaktion von Natriumstannat mit Zinn-di-tert-Butoxid  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  konnte die Struktur des Indium-Zinn-Alkoxoclusters  $\text{Me}(\text{Cl})\text{In}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6\text{Sn}_2$  (**4**) isoliert werden. Die Metallatome liegen in gleichen Anteilen im Molekül vor und bilden ein  $\text{In}_2\text{O}_7\text{Sn}_2$ -Grundgerüst mit einem zentralen, tetraedrisch koordinierten Sauerstoffatom. Aufgrund der geringen Ausbeute und Reproduzierbarkeit ist Verbindung (**4**) jedoch nicht als Ausgangsmaterial für ITO-Schichten geeignet.

Durch eine direkte Koordination von  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  mit  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  ist bildet sich ein Reaktionsgleichgewicht mit dem entstehenden Produkt  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (**5**) aus. Das bimetallische Indium-Zinnalkoxid (**5**) liegt bei Raumtemperatur als farblose Flüssigkeit vor. Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie belegen intramolekulare Umlagerungsreaktionen durch den Austausch von terminalen und verbückenden tert-Butoxygruppen. Bei einem Eduktverhältnis  $\text{Me}_2(\text{InO}^t\text{Bu}) / \text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  von 9:1 kann ein destillierbarer quasi-Single-Source-Precursor (**5\***) zur Synthese von Indium-Zinnoxid (ITO, 10 at%Sn) hergestellt werden. Durch das dynamische Gleichgewicht findet ein intermolekularer Austausch der Precursorbestandteile (**5**) und  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  statt.

Durch partielle Hydrolyse der Bestandteile von (**5\***) in Isopropanol bildet sich das Indium-Alkoxocluster  $\text{Me}_5\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$  (**6**). Verbindung (**6**) ist aus einem einfach dekapitierten Rhombendodekaeder mit einem  $\text{In}_5\text{O}_9$ -Grundgerüst und zentralem Sauerstoffatom aufgebaut.

## 7. Sol-Gel-Prozess mit $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (1) und $\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (2)

In ersten Versuchsreihen wurden die literaturbekannten, heterometallischen In-Sn-Alkoxide  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (1) und  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (2) als Precursoren für den Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von ITO getestet. Dadurch sollten Erkenntnisse über die Morphologie und Zusammensetzung solcher Moleküle als Sol-Gel-Precursor untersucht werden. Durch das äquimolare Ausgangsverhältnis der beiden Metalle müssten im nächsten Schritt geeignete Indiumkomponenten ermittelt werden, um das für ITO-Materialien notwendige Metallverhältnis In/Sn von 9:1 zu erreichen. Vordergründig stand bei diesen Experimenten jedoch die grundsätzliche Eignung von (1) und (2) als Precursoren im Sol-Gel-Prozess. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die sich bildenden Phasen und das Kristallisationsverhalten gelegt.

### 7.1. Verwendung von $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (1)

Das heterometallische Indium-Zinn-Alkoxid  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (1) wurde bereits im Rahmen der Diplomarbeit des Autors im Sol-Gel-Prozess getestet [101]. Zur Vollständigkeit der behandelten bimetallic Alkoxide soll in diesem Abschnitt ein kurzer Überblick über die erhaltenen Ergebnisse gegeben werden.

#### 7.1.1. Durchführung

Nach der in Kapitel 6 beschriebenen Darstellung von  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (1) und der Aufreinigung durch Sublimation wurde zu 1g von (1) 20ml Isopropanol gegeben. Es bildete sich spontan eine schwarze Suspension, wovon ein Teil abgetrennt wurde. Durch Entfernen des Lösungsmittels bildete sich am Kolbenrand ein Metallspiegel.

Zu der restlichen schwarzen, kolloid-dispersen Suspension wurde im Weiteren langsam und unter stetigem Rühren ein Wasser:Isopropanolgemisch im Verhältnis

1:2 gegeben. Dabei hellte sich die Suspension zunehmend auf. Das Gemisch wurde so lange dazugegeben, bis sich die hellbraune Farbe nicht mehr ändert. Durch Entfernen der flüssigen Bestandteile wurde so ein Pulver gleichen Aussehens erhalten, welches anschließend für zwei Stunden an Luft bei  $500^\circ\text{C}$  und bei  $1000^\circ\text{C}$  getempert wurde. Vor und nach der Ofenbehandlung wurden Diffraktogramme der Pulver aufgenommen. Das schwarze Xerogel wurde ebenfalls durch XRD- und zusätzlich durch XPS-Messungen untersucht.

### 7.1.2. Charakterisierung

Es konnte nachgewiesen werden, dass in der schwarzen Suspension metallische Indium-Nanopartikel vorliegen (Abbildung 25).

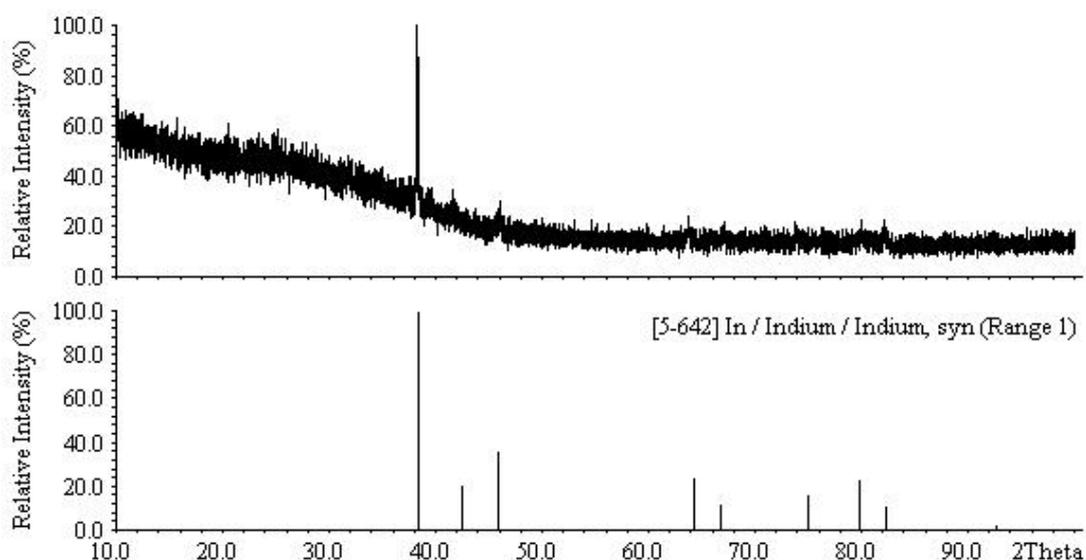
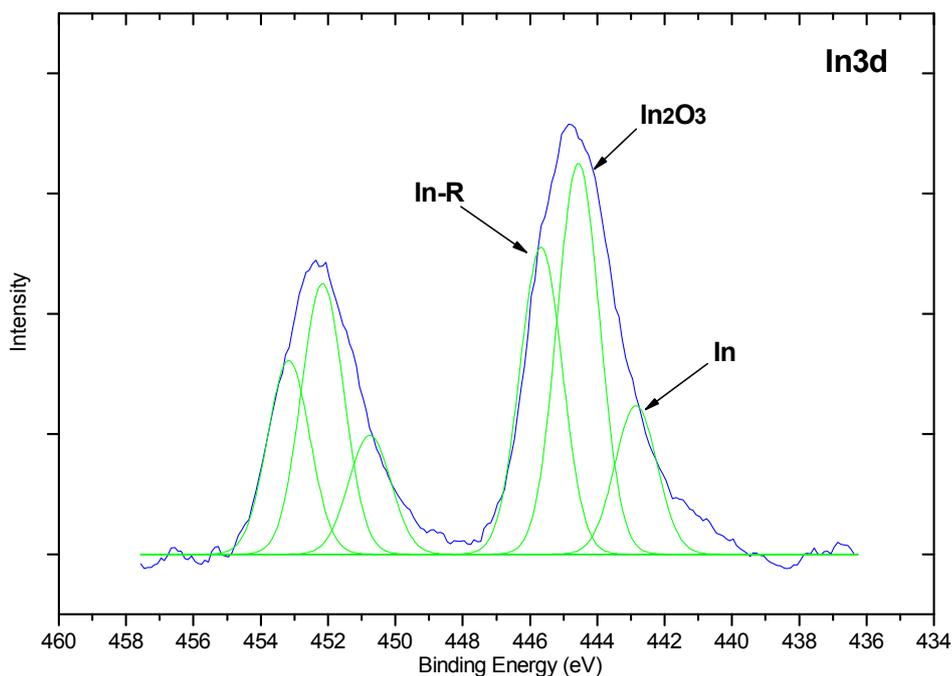


Abbildung 25: Pulverdiffraktogramm des Metallspiegels aus (1)

Diese sind durch die Disproportionierung des in (1) einwertig vorliegenden Indiums bei der Zugabe des polaren Solvent Isopropanol entstanden. Es handelt sich um eine Redoxreaktion, bei der das Indium(I) reduziert und das Sn(II) aus (1) oxidiert wird. Durch einen Ligandenaustausch hat sich amorphes Zinn-Isopropoxid  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  gebildet.

In Abbildung 26 ist die  $\text{In}3d$ -Region der gemessenen XPS-Spektren des Metallspiegels dargestellt.



**Abbildung 26: Ausschnitt des XPS-Spektrums des Xerogels aus (1). Blau: Messdaten der  $\text{In}3d$ -Region; Grün: Überlagerte Einzelsignale der verschiedenen Verbindungen**

Man erkennt deutlich die Überlagerung von drei unterschiedlichen Bindungszuständen des Indiums: Amorphes, dreiwertiges Indium mit angebondenen Hydroxylionen oder organischen Liganden ( $\text{In-R}$ ), dreiwertiges Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) und metallisches Indium ( $\text{In}^0$ ).

Nach der Zugabe von Wasser zur schwarzen Suspension findet eine Hydrolyse und Oxidation des metallischen Indiums statt. Gleiches ist bei dem Zinnalkoxid zu beobachten, welches jedoch bereits in seiner stabilen Oxidationsstufe  $\text{Sn}(\text{IV})$  vorliegt. Es bildet sich ein amorphes Gel. Nach der Temperung bei  $500^\circ\text{C}$  sind nur schwache Reflexe der Metalloxide in ihrer stabilen Oxidationsstufe  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  zu erkennen. Nach zwei Stunden bei  $1000^\circ\text{C}$  ist das zuvor amorphe Pulver vollständig kristallisiert und man erkennt deutlich die Reflexe des kristallinen Indiumoxids  $\text{In}_2\text{O}_3$  und von Zinnoxid  $\text{SnO}_2$  (Abbildung 27).

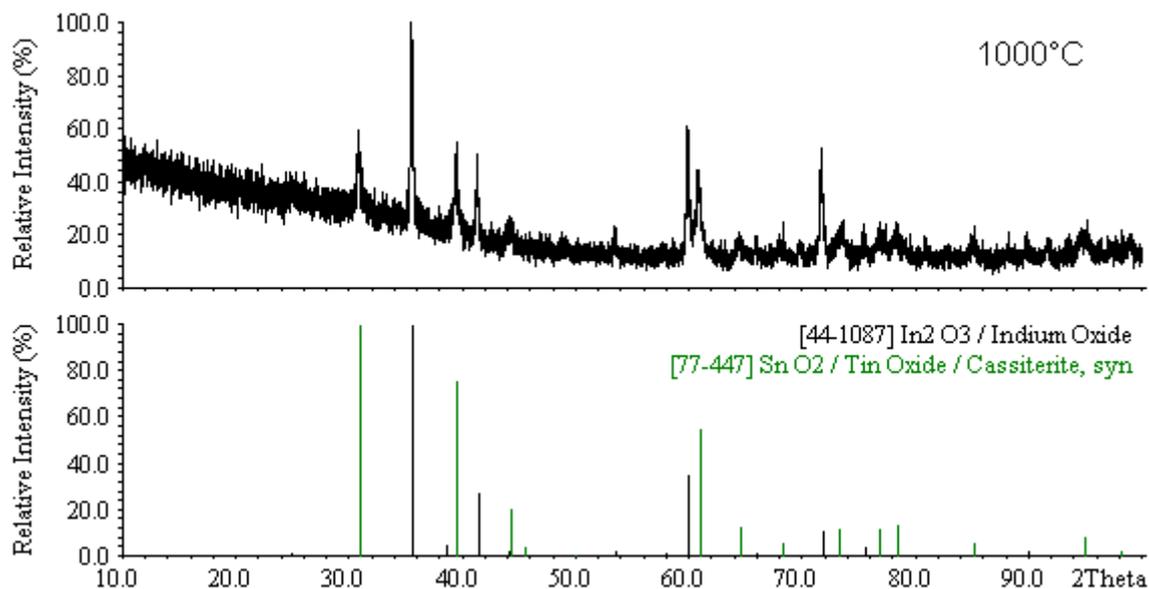


Abbildung 27: Diffraktogramm des Pulvers aus (1) nach zwei Stunden bei 1000°C

Durch die bei der Zugabe eines Alkohols beginnende Disproportionierung von Indium ist (1) als potentieller Precursor für hochwertige ITO-Schichten nicht geeignet, da sich erst durch eine nachfolgende Oxidation das Indiumoxid aus den metallischen Partikeln bildet. Dies widerspricht der Anforderung einer ausreichenden Löslichkeit in Alkoholen, die essentiell für die Verwendung im Sol-Gel-Prozess ist. Des Weiteren ist durch die Bildung der Indium-Cluster die chemische Verknüpfung von Indium- und Zinnanteilen nicht mehr gegeben.

## 7.2. Verwendung von $\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (2)

### 7.2.1. Durchführung

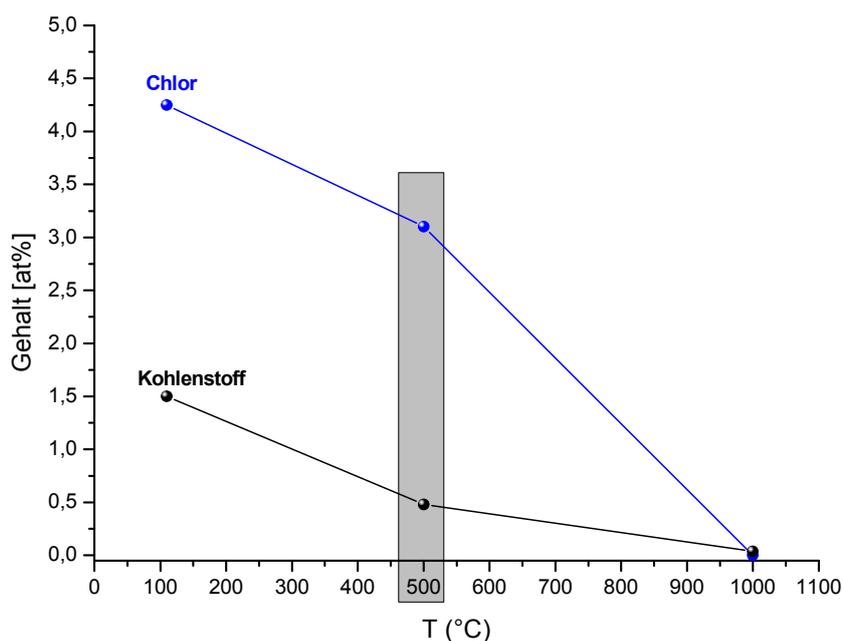
Es wurde 1g des Precursors (2) in 20ml HOiPr aufgelöst und unter Stickstoffatmosphäre rühren gelassen, um eine vorzeitige Ausfällung zu vermeiden. Dazu wurde wenig einer Wasser/HO<sup>i</sup>Pr-Mischung (Verhältnis 1:2) langsam zugegeben, bis sich eine farblose Ausfällung bildete, die sich unter ständigem Rühren intensivierte. Anschließend wurde die Dispersion für 12 Stunden an Luft bei 50°C weiter gerührt, um Alkohol- und Wasseranteile verdampfen zu lassen. Eine weitere Trocknung bei 110°C führte zu einem feinen, farblosen Pulver (Xerogel), welches für

weitere Untersuchungen noch gemahlen wurde. Die Temperung des Pulvers erfolgte an Luft bei  $500^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  für jeweils 1,5 Stunden.

### 7.2.2. Charakterisierung

Entscheidend bei dieser Untersuchung sind die Kristallinität und der Gehalt an Fremdatomen in dem Feststoff, der durch die im Molekül eingebauten Liganden hervorgerufen werden kann.

In Abbildung 28 ist der Gehalt an Kohlenstoff und Chlor in dem Produkt nach den jeweiligen Temperaturbehandlungen (1,5 Stunden bei  $110^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) an Luft wiedergegeben.

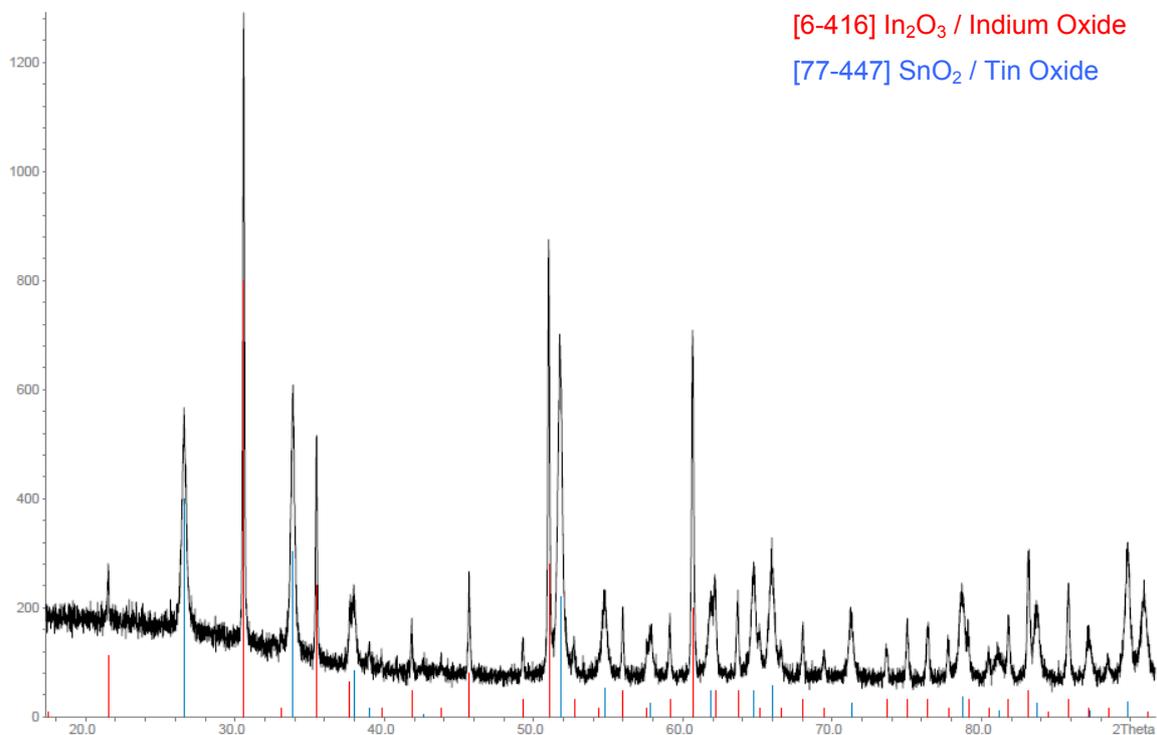


**Abbildung 28: Änderung des Gehalts an Chlor und Kohlenstoff im Pulver aus (1) nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen**

Die Konzentration an diesen das Oxid verunreinigenden Atomen sinkt dabei von einigen Prozentpunkten nach der Trocknung des Gels auf annähernd 0% nach einer Temperung bei  $1000^\circ\text{C}$ . Nach einer Behandlung bei  $500^\circ\text{C}$  liegen die Werte allerdings noch bei 0.48% für Kohlenstoff und 3.1% für Chlor. Besonders der letzte Wert bewirkt eine erhebliche Kontamination des Werkstoffes in dem vorgesehenen

Temperaturbereich für ITO-Schichten ( $500^\circ\text{C}$ ), welche erst bei noch höheren Temperaturen entfernt werden kann.

Zur Bestimmung der Kristallinität der Pulver wurden nach jedem Temperschritt ( $110^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) Röntgenbeugungsmessungen (XRD) durchgeführt. Die Pulver nach einer eineinhalbstündigen Ofenbehandlung bei  $110^\circ\text{C}$ , als auch bei  $500^\circ\text{C}$  zeigen keine Reflexe in den Diffraktogrammen, die auf kristalline Phasen in dem Material hindeuten. Beide Pulver liegen demnach weitgehend amorph vor. Erst nach einer Kristallisation bei  $1000^\circ\text{C}$  sind im Diffraktogramm Signale kristalliner Bestandteile zu erkennen (Abbildung 29).



**Abbildung 29: Diffraktogramm eines bei  $1000^\circ\text{C}$  getemperten Pulvers aus (1)**

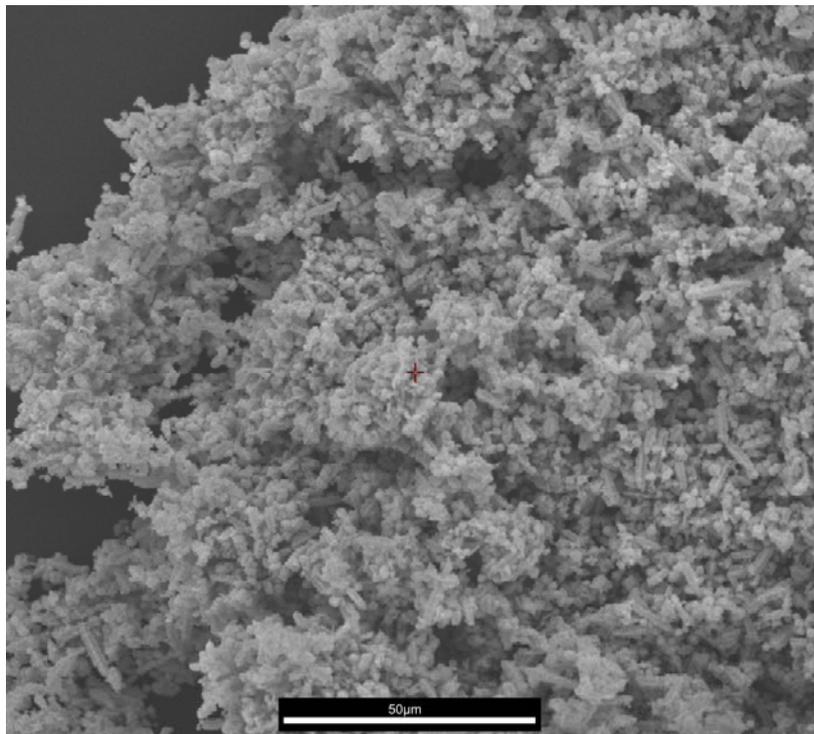
Es sind die Signale der dreiwertigen Indiumoxids ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), sowie des vierwertigen Zinnoxids ( $\text{SnO}_2$ ) zu erkennen. Elementaranalysen belegen, dass beide Metalle ihr stöchiometrisches Ausgangsverhältnis von 1:1 aus dem Precursormolekül (2) auch bei den getemperten Pulvern beibehalten haben. Die beiden Metalloxide liegen demnach zu gleichen Anteilen in dem Pulver vor.

Bei einer längeren Temperaturbehandlung bei  $500^\circ\text{C}$  bilden sich nach mindestens zwei Stunden ebenfalls kristalline Oxidphasen aus (Diffraktogramm nicht eingefügt),

so dass eine hohe Ofentemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  zur Kristallisation der Partikel nicht unbedingt erforderlich ist.

Die so angefertigten Pulver wurden auch elektronenmikroskopisch untersucht (REM, TEM). Von Interesse ist hierbei zum einen die Partikelgröße, die sich mit einem solchen System erreichen lässt, als auch die Kristallinität der Probe. In den folgenden Abbildungen sind die Aufnahmen der REM- und TEM-Untersuchungen der Pulver nach  $500^\circ\text{C}$  und nach  $1000^\circ\text{C}$  Temperung dargestellt.

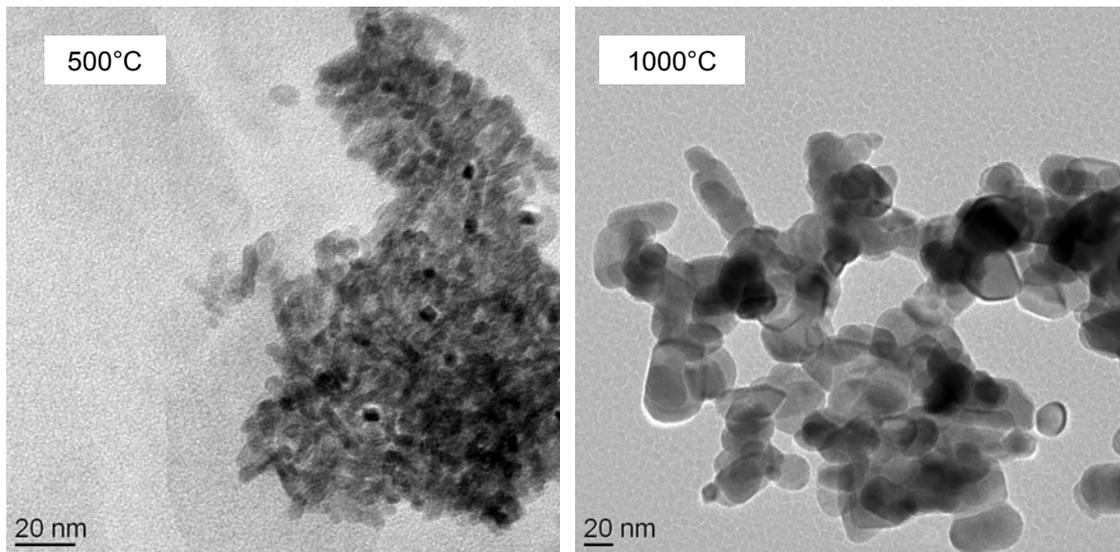
Abbildung 30 zeigt die Aufnahme eines Agglomerats an Pulverpartikeln nach einer Temperaturbehandlung bei  $500^\circ\text{C}$ . Die einzelnen Partikel liegen lose angehäuft in dem Agglomerat vor. In einigen Bereichen sind stäbchenförmige Strukturen zu erkennen. Dabei kann nicht geklärt werden, ob es sich hierbei um feste und kompakte Objekte handelt, oder ob die Partikel einen lose zusammenhängenden Verbund darstellen, die diese Formen verursachen.



**Abbildung 30: REM-Aufnahme eines Pulvers aus (1) nach Temperung bei  $500^\circ\text{C}$  (Messbalken:  $50\mu\text{m}$ )**

In Abbildung 31 sind die transmissionselektronischen Aufnahmen der Pulverpartikel nach einer Behandlung bei  $500^\circ\text{C}$  (links) und nach  $1000^\circ\text{C}$  (rechts) abgebildet. Nach

500°C Behandlungstemperatur haben die Pulverpartikel einen Durchmesser von 5 bis 10 Nanometern und sind zu Agglomeraten gehäuft. Einige der Partikel besitzen eine Stäbchenform, wie sie auch in den REM-Aufnahmen zu erkennen sind. Sie können als eine für  $\text{SnO}_2$ -Phasen typische, längliche Struktur („Nanorods“) interpretiert werden [99].



**Abbildung 31: TEM-Aufnahme des Pulvers aus (1) nach 500°C Temperung (links) und nach 1000°C (rechts)**

Durch eine Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 1000°C hat sich der kristalline Anteil der Oxide stark erhöht. Wie in der TEM-Aufnahme in Abbildung 31 zu erkennen ist, hat auch ein Wachstum der Partikel durch Ostwald-Reifung stattgefunden.

Die Größenverteilung reicht von kleinen Partikeln von <20 nm bis zu über 50nm. Die bei 500°C beobachteten, stäbchenförmigen Strukturen sind nicht mehr zu erkennen. Die Form der Partikel nach der Behandlung bei 1000°C ist sphärisch bis leicht kubisch.

### 7.3. Zusammenfassung

Bei der Zugabe von alkoholischen Lösungsmitteln zu (1) bilden sich durch eine Disproportionierung des einwertig vorliegenden Indiums metallische Indiumnanopartikel, die sich erst durch eine weitere Hydrolyse zu einem Oxid/Hydroxid umwandeln. Eine anschließende Kristallisation führt zu den Oxiden  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$ . Aufgrund dieses Phänomens ist (1) nicht als Vorstufe zur Herstellung von homogenen ITO-Schichten geeignet.

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen zeigen auch, dass mit dem vorliegenden Precursor THF \*  $\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (2) homogene Oxidpartikel im Nanometermaßstab hergestellt werden können. Die Kontamination des Oxids durch Kohlenstoff ist dabei nicht zu vermeiden, da man es mit einem organisch-anorganischen Mischsystem zu tun hat, bei dem die Verwendung von organischen Bestandteilen einen grundlegenden Beitrag leistet. Diese ist jedoch nach einer Temperaturbehandlung bei  $500^\circ\text{C}$  nach 1,5 Stunden auf einen sehr geringen Wert abgefallen. Anders hingegen sieht es mit dem Eintrag von Chlor in das Oxid aus. Erst nach einer Temperung bei  $1000^\circ\text{C}$  kann dieser aus dem System entfernt werden, was jedoch für etwaige Beschichtungen eine sehr hohe Temperatur bedeuten würde. Das Pulver liegt nach einer Temperung von 1,5 Stunden bei  $500^\circ\text{C}$  noch amorph vor und kristallisiert erst bei  $1000^\circ\text{C}$  aus. Durch eine längere Temperaturbehandlung können jedoch auch bei  $500^\circ\text{C}$  bereits kristalline Nanopartikel hergestellt werden.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass eine Herstellung von Indium-Zinnoxid durch einen Sol-Gel-Prozess mit (2) als Ausgangskomponente Nachteile aufweist. Dies betrifft vor allem die Schwierigkeiten bei der Aufreinigung von (2) und die Eintragung von Chlor als Verunreinigung in das fertige Oxid. Durch die in Abschnitt 6.4 dargestellten Entwicklung eines quasi-Single-Source-Precursor (5\*) für ITO konnten diese Nachteile ausgeräumt werden.

## 8. Reaktionsverhalten von (5\*) im Sol-Gel-Prozess

Die Vorversuche aus dem vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass die verwendeten Precursoren (1) und (2) erheblich Nachteile bei der Verwendung im Sol-Gel-Prozess aufweisen. Durch weitere chemische Synthesearbeiten gelang es daher, ein neues Precursorsystem zu entwickeln. In Abschnitt 6.4 wurde bereits eingehend die Struktur und die Dynamik dieses mittels Molecular Design hergestellten Precursorsystems  $[\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_\alpha * [\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})]_\beta$  (5\*) diskutiert. Im Weiteren ist es erforderlich, das Verhalten von (5\*) während des Sol-Gel-Prozesses genauer zu betrachten. Hierbei spielen folgende Punkte eine entscheidende Rolle:

- Löslichkeit des Precursors (5\*) in Alkoholen
- Stabilität von Sn(II) in (5\*) während des Sol-Gel-Prozesses
- Untersuchung der Disproportionierung des Zinns bei Inertgastemperatur
- Kristallisationsverhalten des aus (5\*) erhaltenen Xerogels

Die in der Zielsetzung erläuterte Idee der Verwendung einer bimetallicen Ausgangskomponente und der Disproportionierung des Dotiermittels während eines einstufigen Temperprozesses entspricht nicht dem konventionellen Vorgehen bei der Herstellung von ITO-Sol-Gel-Schichten. Daher findet die beiden letzten Punkte besondere Beachtung in der Arbeit.

### 8.1. Experimenteller Teil

#### 8.1.1. Synthese von $[\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_\alpha * [\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})]_\beta$ (5\*)

Als Standardprecursor wurde der bereits beschriebene quasi-Single-Source-Precursor  $[\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_\alpha * [\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})]_\beta$  (5\*) mit unterschiedlichen Metallverhältnissen synthetisiert, sodass ITO-Schichten und -Pulver mit folgenden

Dotierkonzentrationen durch stöchiometrische Änderungen der Eduktverhältnisse einfach hergestellt werden konnten (Tabelle 6):

Stöchiometrie bei Precursorsynthese		Erzielte Dotierkonzentration in ITO
Me <sub>2</sub> In(O <sup>t</sup> Bu)	Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub>	
0.9	0.1	10 at%
0.92	0.08	8 at%
0.94	0.06	6 at%

**Tabelle 6: Sn-Konzentrationen in ITO und entsprechende Stöchiometrien bei der Synthese**

Die Sn-Konzentration nach der Destillation des Precursors und die der später produzierten Oxide wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie kontrolliert und entsprechen den zu erwartenden Werten mit hoher Genauigkeit.

Die Reaktionsgemische wurden 12 Stunden unter Rückfluss in siedendem Toluol gerührt und nach dem Entfernen des Lösungsmittels destilliert. Die Lagerung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre bei +4°C.

### 8.1.2. Ansetzen der Precursorlösung

Grundvoraussetzung für die Verwendung eines Precursors im Sol-Gel-Prozess ist die Löslichkeit in einem vorgegebenen (alkoholischen) Lösungsmittel. Als Grundlösungsmittel wurde Isopropanol verwendet. Der Precursor (5\*) löst sich unmittelbar nach Zugabe in dem polaren Solvent auf.

Das Precursorsystems (5\*) bildet eine klare, stabile Lösung in alkoholischen Lösungsmitteln, die unter Stickstoffatmosphäre mindestens 1,5 Jahre gelagert werden können. Durch den Einfluss von geringen Mengen an Luftfeuchtigkeit bildet sich das in Abschnitt 6.5 beschriebenen Oxo-Alkoxocluster (6) in Form kubischer Kristalle. Bei weiterer Wasserzugabe beginnt der Precursor (5\*) vollständig zu hydrolysieren und als farbloses, amorphes Pulver auszufallen.

### 8.1.3. Herstellung der ITO-Pulver über den Sol-Gel-Prozess

Sofern nicht gesondert erwähnt, wurden die ITO-Pulverproben wie folgt hergestellt:

Es wurde ein zuvor synthetisierter Precursor (5\*) mit einer Konzentration von 10 at% an Sn verwendet. Dies entspricht der bei den nachfolgenden Beschichtungsversuchen am häufigsten verwendeten Dotierkonzentration. Zu einer 0,4 molaren Lösung dieses Precursors in Isopropanol wurde unter ständigem Rühren und unter Stickstoffatmosphäre eine Wasser/Isopropanolmischung (1/2) langsam zugetropft, bis eine farblose Ausfällung zu beobachten ist. Die Suspension wurde eine Stunde lang unter Stickstoffatmosphäre weiter rühren gelassen, bevor sie anschließend in ein Becherglas gegeben und unter weiterem Rühren auf 50°C an Luft erwärmt wurde, um flüssige Bestandteile (Wasser, Alkohole) langsam verdampfen zu lassen. Das so erhaltene, farblose Pulver wird bei 110°C in einem Trockenschrank getrocknet und anschließend in einem Handmörser gemahlen.

Die Temperung erfolgte -sofern nicht gesondert erwähnt- für vier Stunden bei 500°C mit einer Aufheizrate von 100K/h. Die Pulver wurden hierfür fein verteilt auf ein keramisches Trägersubstrat gegeben. Es wurden unterschiedliche Ofenatmosphären verwendet: An Luft und unter Inertgasatmosphäre. Zur Temperung unter Inertgas wurde Stickstoff (N<sub>2</sub> 5.5) in einem horizontal gelagerten Rohrofen (GERO, Spezialanfertigung) geleitet mit einer Flussrate von 100l/h. Zur Temperung an Luft diente ein gewöhnlicher Kammerofen. Eine Temperaturbehandlung unter Argonatmosphäre anstelle von Stickstoff bringt nur minimale Veränderungen der Ergebnisse mit sich, die im Rahmen der Toleranzen der jeweiligen Messtechniken liegen und daher nicht gesondert beschrieben werden.

Die Farbe der Pulver hat sich durch die Temperung unter Stickstoff zu grau-blau verändert, während sich das an Luft behandelte Pulver gelb gefärbt hat.

## 8.2. Ergebnisse und Diskussion

### 8.2.1. Stabilität von Sn(II) in (5\*) während des Sol-Gel-Prozesses

Durch die Hydrolyse des Precursors (5\*) kommt es zur partiellen Substitution der Liganden durch Hydroxylgruppen. Diese kondensieren im Anschluss unter Wasserabspaltung zu einem amorphen Oxidnetzwerk mit Restanteilen an organischen Gruppen. Ein wesentlicher Aspekt des in dieser Arbeit beschriebenen Ansatzes ist die Übertragung von zweiwertigem Zinn Sn(II) in das Oxidnetzwerk. Daher muss sicher gestellt sein, dass für die angestrebte Disproportionierung während des Temperprozesses das Zinn auch weiterhin in seinem zweiwertigen Zustand vorliegt.

Dies kann durch unterschiedliche Messmethoden realisiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Untersuchung mittels Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie vorgenommen. Anhand der Lage der chemischen Verschiebung durch das jeweilige Probenmaterial können Rückschlüsse auf die Oxidationszahl und die Koordination des entsprechenden Metallzentrums gezogen werden. In Abbildung 32 ist das  $^{119}\text{MAS}$ -Messung im Festkörper des bei  $110^\circ\text{C}$  getrockneten Xerogels dargestellt.

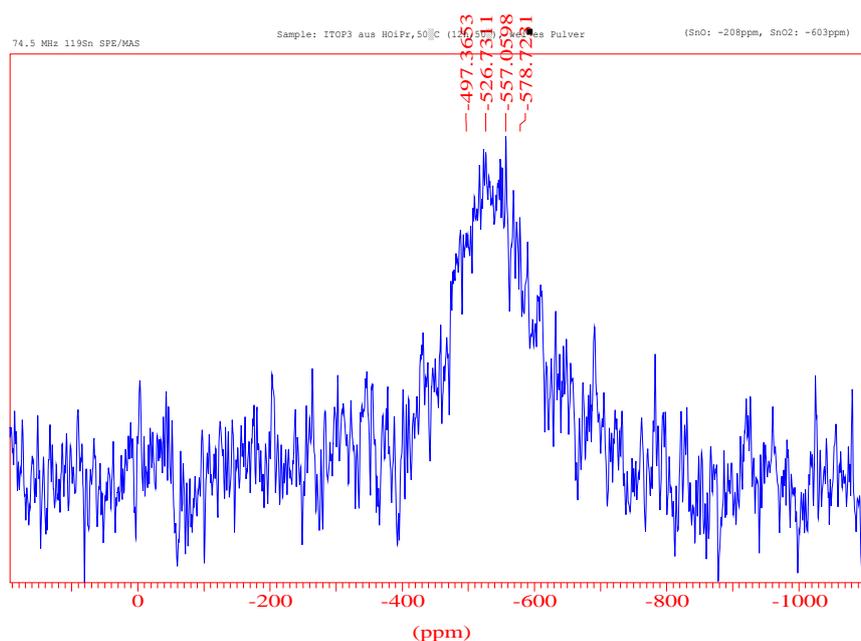


Abbildung 32: Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des Xerogels aus (5\*)

Es ist ein breites Signal mit Zentrum bei  $\rho = -540\text{ppm}$  erkennbar. Weitere Signale sind nicht zu erkennen. Die Signalbreite erklärt sich durch den amorphen Zustand des Xerogels. In der Ausgangsverbindung (5\*) liegt das Zinn zweiwertig vor (SnII). Durch die Hydrolyse und den nachfolgenden Kondensationsschritt hat sich ein amorphes Netzwerk von Metalloxiden und - Hydroxiden gebildet, mit einem großen Anteil an organischen Liganden und Lösungsmittelresten in den Poren. Demnach müsste das Zinn in dem Xerogel als amorphes Sn(II)-Oxid mit angebondenen Hydroxyionen vorliegen ( $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), oder als zweiwertiges Hydroxid  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Eine solche klare Unterscheidung kann jedoch in diesem Fall nicht getroffen werden, zumal organische Liganden ebenfalls noch an das Metall gebunden sein können. Bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts untersuchen Wissenschaftler die genaue Zusammensetzung und Struktur des Sn(II)-Hydroxids [98,102,103,104,105]. Mitte des 20. Jahrhunderts gaben Röntgenstrukturanalysen erste Hinweise darauf, dass es sich um ein Mischsystem aus Oxid und Hydroxid handelt, welches nach Donaldson und Moser als wasserhaltiges Oxid bzw. Oxy-Hydroxid bezeichnet wird [106,107,108]. Die genaue Zusammensetzung variiert dabei in Abhängigkeit von der jeweiligen Syntheseroute und Präparationstechnik, als auch von der gewählten Analysemethode [107,108,109]. Demnach wird die Zusammensetzung des Zinn(II)-Oxy-Hydroxids im Bereich von  $5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  angesetzt.

Im vorliegenden Xerogel muss also ein wasserhaltiges Zinn(II)-Oxid mit unbekanntem Wassergehalt vorliegen. Vergleicht man die übliche chemische Verschiebung von wasserfreiem SnO in einem Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\rho = -200\text{ppm}$ ) mit dem erhaltenen Wert des Xerogels ( $\rho = -540\text{ppm}$ ), so ist das Signal des Xerogels durch die größere Abschirmung des Metallzentrums durch die ankoordinierten Hydroxyl- und Wassergruppen deutlich zu tieferen Bereichen verschoben (Abbildung 33).

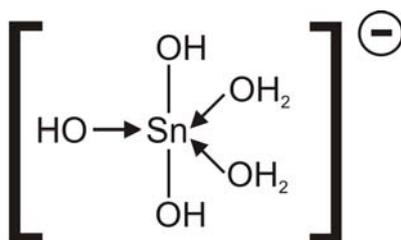


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Sn(II)-Oxy-Hydroxids

Sie erreichen aber noch nicht den Referenzbereich des weitaus häufigeren vorliegenden Sn(IV)-Oxids SnO<sub>2</sub>, das eine chemische Verschiebung um -600ppm ergibt [110], sodass davon ausgegangen werden kann, dass das zweiwertige Zinn aus (5\*) als Zinn(II)-Oxy-Hydroxid im Xerogel vorliegt.

### 8.2.2. Temperung des Xerogels

Zur Kristallisation des Indium-Zinnoxids aus dem amorphen Oxidnetzwerk muss das Xerogel einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Bei Temperaturen <500°C werden zuvor durch Thermolyseprozesse weiterhin an die Metalle gebundene Liganden eliminiert. Die noch in den Poren befindlichen Restmengen an Wasser und Lösungsmittel evaporieren dabei ebenfalls. Bei fortschreitender Temperung beginnt das anorganische Netzwerk zu kristallisieren. Durch Verwendung einer Inertgasatmosphäre soll das im Xerogel vorliegende, zweiwertige Zinn disproportionieren (Gl. 21).

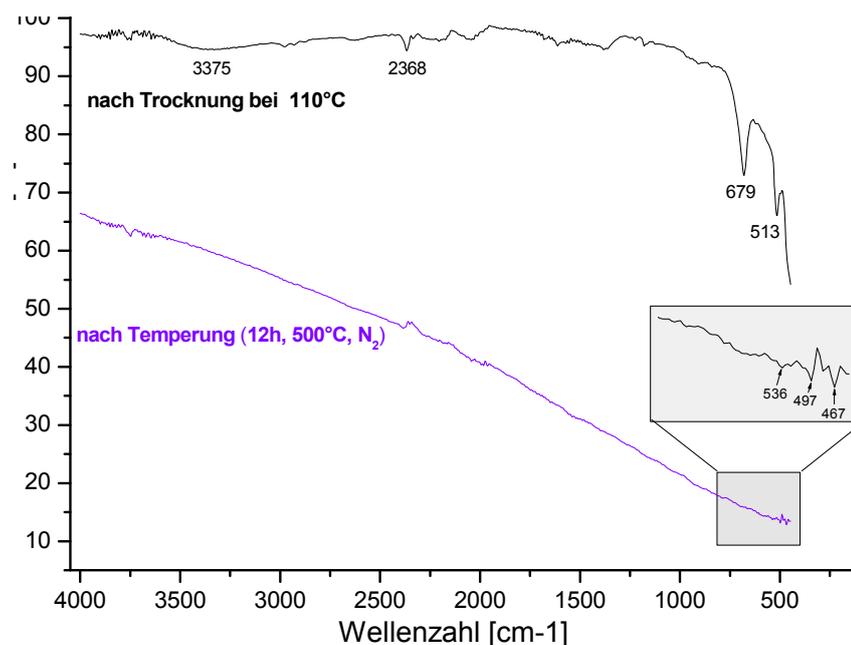


Die bei der Temperung ablaufenden Prozesse wurden durch verschiedene Messmethoden analysiert, deren Ergebnisse im Weiteren beschrieben werden.

#### FT-IR-Messungen

In Abbildung 34 ist ein FT-IR-Spektrum eines nach der Gelierung bei 110°C getrockneten Xerogels und eines nach einer Temperung bei 500°C unter Stickstoffatmosphäre getemperten Pulvers abgebildet.

Es ist direkt erkennbar, dass die Anzahl der Banden nach der Temperaturbehandlung deutlich abgenommen hat. Zudem fällt die Kurve stark ab zu niedrigeren Wellenzahlen.



**Abbildung 34: FT-IR-Spektrum des getrockneten Gels (schwarz) und des kristallisierten ITO-Pulvers (violett)**

Im Spektrum des Xerogels (schwarz) sind noch schwach die Absorptionsbanden der OH-Gruppen von Wasser und diverser Alkoholgruppen bei 3000 bis  $3600\text{cm}^{-1}$  (stretching mode) und im Bereich um  $1600\text{cm}^{-1}$  (Deformationsschwingung) erkennbar [116]. Dies zeigt, dass nach der Trocknung des Gels bei  $100^\circ\text{C}$  nur noch geringe Anteile an Lösungsmittel und Wasser in dem Oxid enthalten sind. Bei  $2370\text{cm}^{-1}$  liegen in beiden Kurven die Banden des in der Luft enthaltenen  $\text{CO}_2$ . Im sogenannten Fingerprint-Bereich (ab  $1500\text{cm}^{-1}$ ) sind die typischen Absorptionsbanden der C-O- und C-H-Schwingungen der Alkohole in dem noch nicht vollständig getrockneten Xerogel erkennbar [116]. Zu niedrigeren Wellenzahlen hin sind zwei markante Banden bei  $679\text{ cm}^{-1}$  und  $513\text{ cm}^{-1}$  auszumachen. Sie stammen von den Schwingungen der Hydroxide der Metalle Zinn ( $\text{Sn}(\text{OH})$ ,  $679\text{cm}^{-1}$ ) [118,119,120], respektive Indium ( $\text{In}(\text{OH})$ ,  $513\text{ cm}^{-1}$ ) [118,4,121], welche durch den Sol-Gel-Prozess entstanden sind.

Nach der Ofenbehandlung bei  $500^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre sind nahezu alle Signale der organischen oder wasserhaltigen Gruppen verschwunden (violette Spektrum). Lediglich schwache Absorptionsbanden im Bereich der  $\text{CO}_2$ -Doppelschwingungen bei  $2368\text{cm}^{-1}$  durch Moleküle aus der Umgebungsluft und OH-Banden der Luftfeuchtigkeit (bei 3000 bis  $3600\text{cm}^{-1}$ ) können im Spektrum ausgemacht werden. Ebenso sind die markanten M-OH-Banden verschwunden. Im rechten Randbereich

des Spektrums sind bei entsprechender Vergrößerung Absorptionsbanden zu erkennen, welche den Oxiden der Metalle zugeordnet werden können. Entsprechend den Literaturangaben handelt es sich um die Sn-O-Bande bei  $536\text{ cm}^{-1}$  [119,120] und um die In-O-Bande bei  $497\text{ cm}^{-1}$  [4,121]. Die schwache Bande bei  $467\text{ cm}^{-1}$  kann demzufolge der In-O-In-Schwingung zugeordnet werden [118].

Der steile Abfall des IR-Spektrums der getemperten Probe entspricht dem üblichen Verlauf von kristallinem ITO. Die einfallende Strahlung wird durch die gebildeten freien Ladungsträger reflektiert (Plasmakante). Genauere Untersuchungen dieses Phänomens werden bei den UV-vis-NIR-Messungen der hergestellten Schichten beschrieben und bestätigt.

## Elementaranalyse

In den in Kapitel 6 beschriebenen Voraussetzungen für das Design des ITO-Precursors kommt der Reinheit des fertigen ITO-Materials eine besondere Bedeutung zuteil. Die in den Vorversuchen mit dem heterometallischen Alkoxid  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (**2**) erhaltenen Pulver aus dem Sol-Gel-Prozess beinhalten noch erhebliche Restmengen an Chlor, welches aus dem Alkoxid selbst stammt. Diese sind in dem neu entwickelten Precursorsystem  $[\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_\alpha \cdot [\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})]_\beta$  (**5\***) nicht mehr enthalten, sodass lediglich eine aus den organischen Liganden stammende Verunreinigung des Oxids durch Kohlenstoff möglich ist.

In Tabelle 7 sind die ermittelten Werte der CHN-Analyse wiedergegeben.

Behandlung der Pulvers	C [%]	H [%]	N [%]
50°C an Luft	33%	5%	0,03%
500°C unter N <sub>2</sub>	0,18%	0,36%	0,00%

Tabelle 7: CHN-Werte des Xerogels und des kristallinen Oxids aus (5\*)

Der hohe Wert an Kohlenstoff nach der Vortrocknung bei 50°C zeigt deutlich, dass noch erhebliche organische Anteile in dem Material vorhanden sind. Die Konzentration an Wasserstoff entspricht diesem Ergebnis. Nach der Kristallisation

bei 500°C unter Stickstoffatmosphäre sinkt der Wert von Kohlenstoff und Wasserstoff auf wenige zehntel Prozentpunkte. Demnach sind durch den Ofenprozess nahezu alle organischen Anteile aus dem Pulver entfernt worden. Es ist davon auszugehen, dass der Kohlenstoff durch den ebenfalls im Gel enthaltenen Sauerstoff zu CO und CO<sub>2</sub> oxidiert ist und somit als gasförmiges Produkt ausgetrieben wurde. Der Stickstoffanteil ist sowohl vor, als auch nach der Ofenbehandlung unbedeutend gering. Einen Einbau von Stickstoff aus der Ofenatmosphäre in das Oxid hat demnach ebenfalls nicht stattgefunden.

Besonders hervorzuheben ist das Fehlen irgendwelcher weiterer Verunreinigungen durch Fremdatome wie Halogene, Stickstoff, oder weitere Metalle, da diese bereits durch den Syntheseprozess des Precursorsystems ausgeschlossen werden.

In Tabelle 8 sind die berechneten und gemessenen Werte der Metallgehalte in dem unter Stickstoff getemperten Oxidpulver angegeben. Als Berechnungsgrundlage dient die Kombination der Massenanteile von 9 mol In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2 mol SnO<sub>2</sub>, was der theoretischen Zusammensetzung von Zinn-dotiertem Indiumoxid (ITO) mit 10 at% Dotierung an Zinn ohne Reduktionsbehandlung entspricht.

	In	Sn
<b>Berechnet [wt%]</b>	73,81	8,48
<b>Gefunden [wt%]</b>	69,51	7,21

**Tabelle 8: Bestimmung der Metallgehalte des ITO-Pulvers mit 10 at% Sn**

Es ist in beiden Messungen ein im Vergleich zur Berechnung geringerer gefundener Wert abzulesen. Bei der Bestimmung des Zinnanteils des reinen Precursors (5\*) entsprachen die Werte den berechneten Angaben. Demnach scheint das Messergebnis durch Adsorbate und Effekte des Oxidgitters verfälscht zu werden. Der relative Zinnanteil zu Indium entspricht jedoch weiterhin der gewünschten Dotierkonzentration.

## DSC-TG-Messungen

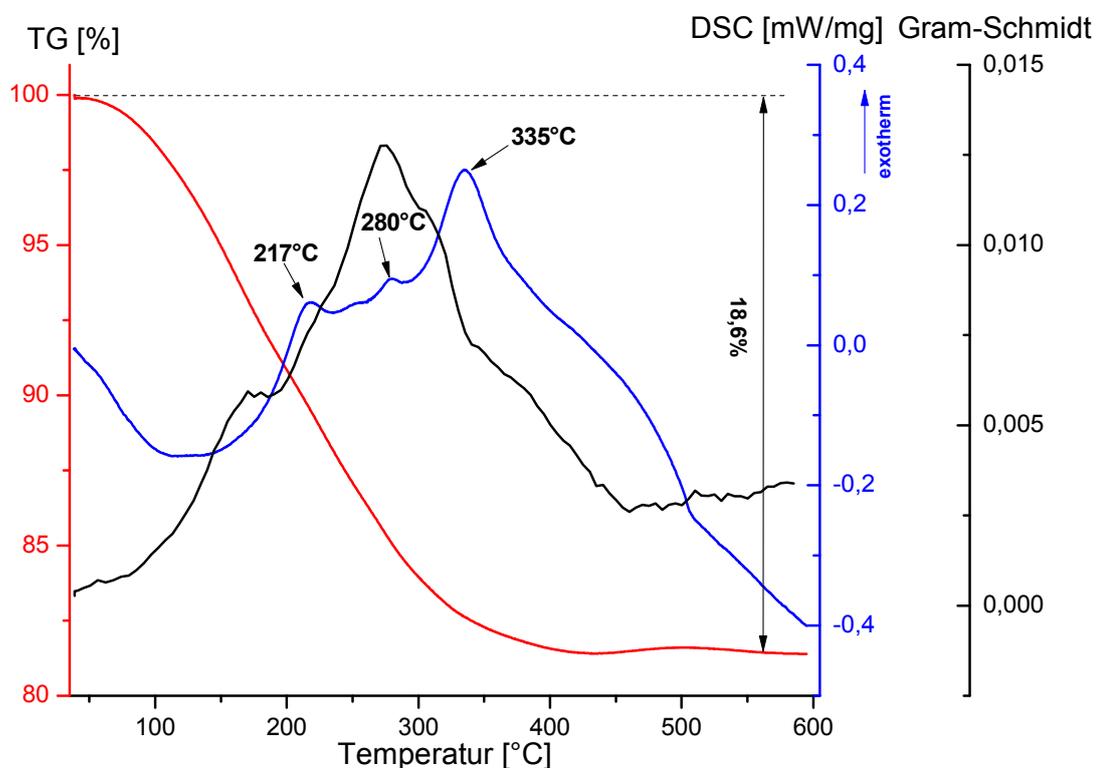
Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. dynamic scanning calorimetry, DSC) in Verbindung mit der Thermogravimetrie (DSC-TG) gibt Aufschlüsse über das Verhalten von Lösungen und Feststoffen bei Temperaturänderungen. Neben Informationen über die Zusammensetzung der Probe erhält man zudem Aussagen hinsichtlich der ablaufenden Reaktionen bei bestimmten Temperaturen, wie zum Beispiel chemische Reaktionen, Phasenumwandlungen und Phasenübergänge. Im verwendeten Gerät werden zusätzlich die bei der Temperaturerhöhung freiwerdenden, gasförmigen Produkte durch in-situ-FT-IR-Messungen und massenspektroskopisch (MS) analysiert. Eine einfache Möglichkeit, um Erkenntnisse aus der großen Zahl an FT-IR-Daten aus der Messung zu bekommen, besteht in der computergesteuerten Vektor-Orthonormalisierung der Daten nach Gram-Schmitt [112,113]. Man erhält so den Verlauf der gesamten IR-Aktivität der detektierten Gasbestandteile in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Messung wurden das aus (5\*) hergestellte, pulverförmige Xerogel nach der Trocknung bei 110°C verwendet und 27,67mg zur Analyse eingewogen. Die Referenzprobe war Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit gleicher Masse. Beide Proben wurden mit einer Heizrate von 10 K/min auf bis zu 600°C unter Argonatmosphäre erhitzt.

In Abbildung 35 sind die Kurvenverläufe der DSC-, TG- und FT-IR-Messungen wiedergegeben.

Während des Temperaturanstiegs bis 420°C erfährt die Probe einen erheblichen Masseverlust von fast 19%, der durch die Entfernung organischer Bestandteile und Wasserentzug zu erklären ist. Anhand des Verlaufs der Gram-Schmidt-Kurve ist ersichtlich, dass ein Maximum an infrarotaktiven, gasförmigen Bestandteilen des Abgases bei ungefähr 280°C detektiert wird. Ab einer Temperatur von 450°C werden praktisch keine organischen Anteile mehr detektiert. Dies korreliert mit dem bis zu diesem Zeitpunkt reichenden Masseverlust der Probe. Die darauf folgende leichte Zunahme der Masse um 0,3% zwischen 430°C und 600°C wurde auch bei wiederholten Messungen festgestellt und kann als Indiz für eine Oxidation von Anteilen des bei der Disproportionierung von Sn(II) entstandenen, metallischen Zinns

zu SnO und SnO<sub>2</sub> herangezogen werden. Der für diese Reaktion notwendige Sauerstoff kann dabei nur extern aus dem Gasstrom der Messapparatur stammen.

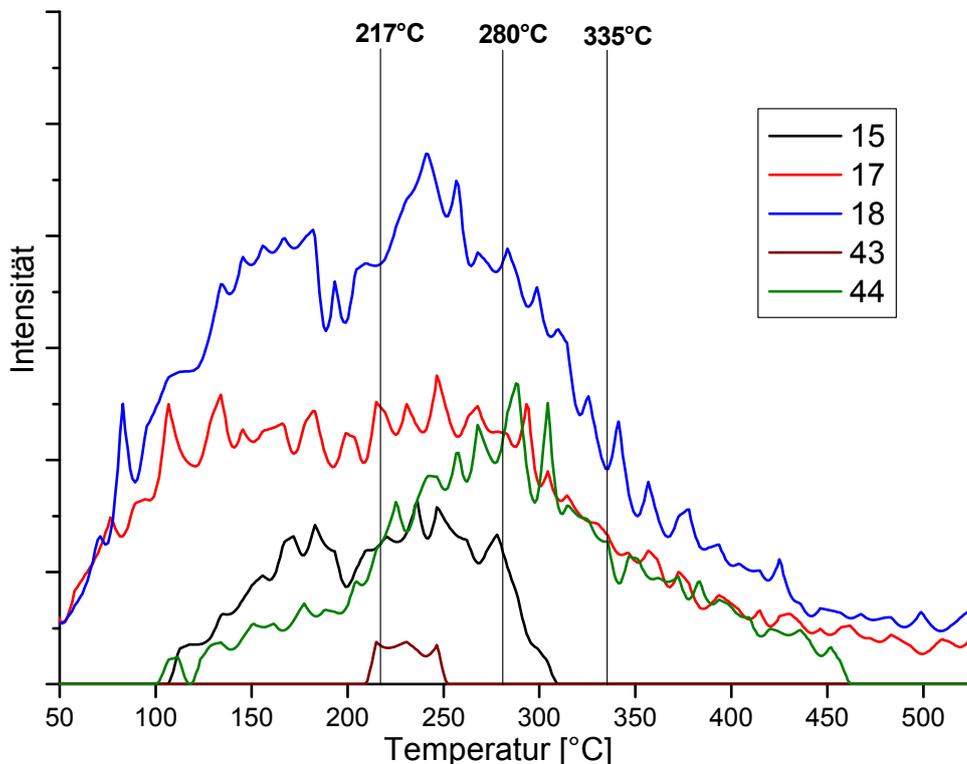


**Abbildung 35:** Thermogramm (TG, rote Kurve), Differentialthermogramm (DSC, blaue Kurve) und Verlauf der IR-Aktivität (Gram-Schmidt, schwarze Kurve) der Xerogels aus (5\*) bei Temperung unter Ar

In der DCS-Kurve sind drei schwach ausgeprägte, exotherme Signale bei 217°C, 280°C, und 335°C erkennbar. Ab einer Temperatur von etwa 400°C bis 500°C ist eine weitere Steigungsänderung im Kurvenverlauf zu beobachten. Im Zusammenhang mit der im Thermogramm beobachteten Massenzunahme kann die Änderung im DSC-Kurvenverlauf auf die Disproportionierung des im Xerogel zweiwertig vorliegenden Zinns zurückgeführt werden. Entsprechend der Literatur [114,115] ist diese Disproportionierung eine exotherme Reaktion, welche bei Temperaturen über 300°C und meist bei 500°C unter inerter Atmosphäre vonstattengeht. Durch eine anschließende, partielle Oxidation dieses metallischen Zinns nimmt die Masse bei weiter laufendem Versuch zu.

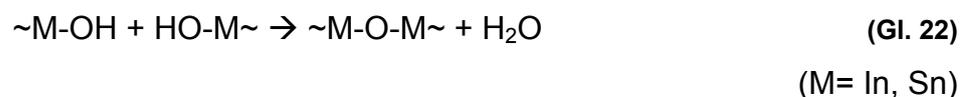
Die in-situ-IR- und MS-Messungen der aus der Probe entweichenden, gasförmigen Komponenten können einen genaueren Rückschluss bezüglich der Zersetzungsmechanismen im jeweiligen Temperaturbereich geben. In Abbildung 36

sind die Verläufe ausgewählter Massenzahlen während der Temperaturerhöhung dargestellt.



**Abbildung 36:** Mittels Massenspektrometrie ermittelter Intensitätsverlauf einiger ausgewählter Massenzahlen ( $m/z$ ) bei der Thermolyse des Xerogels von (5\*) unter Ar; eingezeichnet sind zudem die Temperaturbereiche entsprechend dem Differentialthermogramm

Im Temperaturbereich von 100°C bis 350°C entweicht in großem Umfang Wasser aus dem Xerogel (Massenzahlen 17, 18). Dies kann zu einem Teil auf Restmengen an Wasser in den Poren und adsorbierte Wassermoleküle auf der Partikeloberfläche zurückgeführt werden, die bei Temperaturen >100°C verdampfen. Weitere Anteile stammen von der Kondensation von Metallhydroxiden M-OH. Die terminalen Hydroxylgruppen in dem amorphen Gel bilden dabei durch die Abspaltung von Wasser das Oxidnetzwerk.



Weitere Wasseranteile können –wie später noch beschrieben wird- als Produkt bei Verbrennungsreaktionen organischer Bestandteile zu H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> entstehen.

Abbildung 37 zeigt repräsentativ ein FT-IR-Spektrum der gasförmigen Anteile bei einer Proben temperatur von 217°C. Es sind neben den Signalen von CO<sub>2</sub> bei 2335cm<sup>-1</sup> und 669cm<sup>-1</sup> weitere Signale auszumachen, welche als C-H-Schwingungen identifiziert werden können. Bei 1722 Wellenzahlen ist weiterhin die Bande einer C=O-Doppelschwingung zu erkennen.

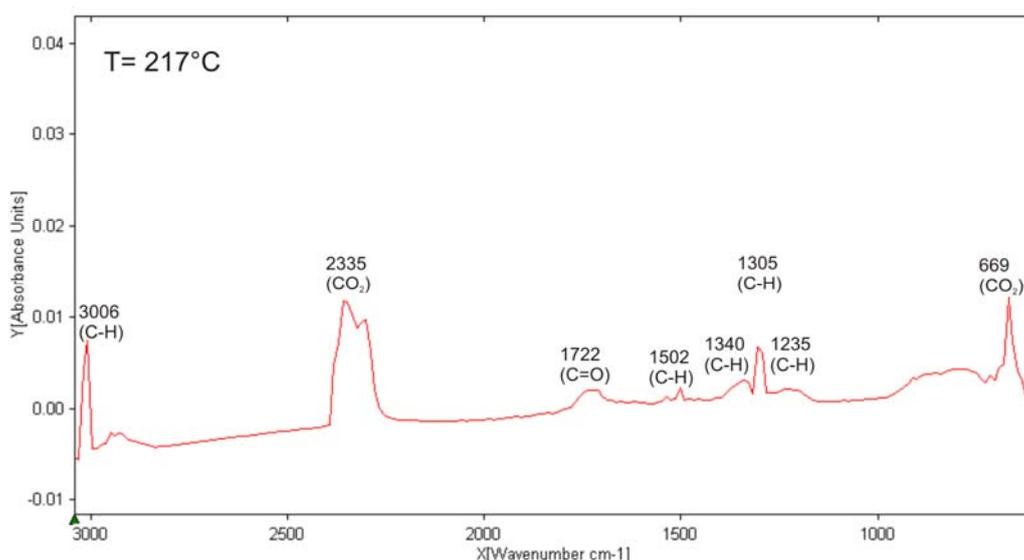


Abbildung 37: Ausschnitt des FT-IR-Spektrums der gasförmigen Anteile bei T= 217°C

Zur genaueren Analyse sind in Abbildung 38 die zeitlichen Verläufe (Spuren) einiger ausgewählter Wellenzahlen dargestellt.

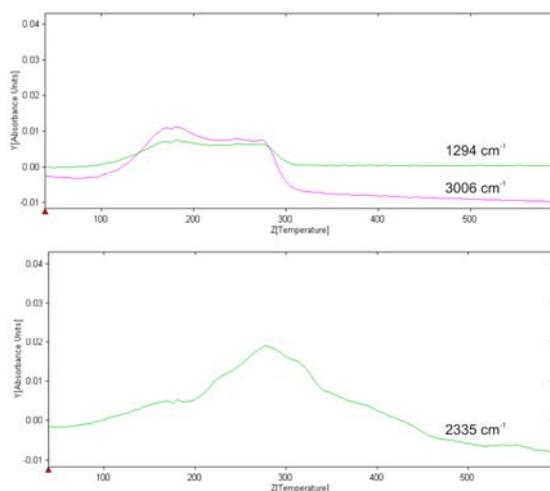
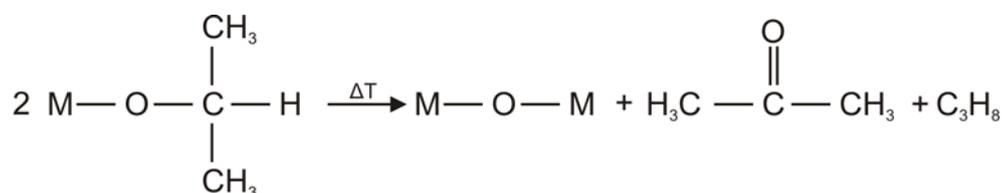


Abbildung 38: Verlauf der IR-Signalintensitäten ausgewählter Wellenzahlen (Spuren) in Abhängigkeit von der Proben temperatur beim Aufheizvorgang; oben: 1294cm<sup>-1</sup> (grün), 3006cm<sup>-1</sup> (pink); unten: 2335cm<sup>-1</sup>

Der Verlauf des für CO<sub>2</sub> typischen Wellenzahlbereiches bei 2335cm<sup>-1</sup> korreliert mit der Masse 44 im Massenspektrum. Es wird also bei Temperaturen um 300°C vermehrt CO<sub>2</sub> gebildet. Bei Temperaturen <300°C hingegen sind zur Masse 15 (CH<sub>3</sub><sup>+</sup>) im Massenspektrum entsprechende Spurenverläufe der Wellenzahlen 1294cm<sup>-1</sup> und 3006cm<sup>-1</sup> im Infrarotspektrum zu erkennen.

Basierend auf den Daten aus den Infrarot- und Massenspektroskopiemessungen kann ein möglicher Zersetzungsmechanismus bei der Temperung unter Inertgas des aus (5\*) erhaltenen Xerogels wie folgt beschrieben werden:

Bei der Zugabe von Isopropanol zu (5\*) hat eine (zumindest partielle) Substitution der an die Metalle koordinierten tert-Butoxygruppen durch die stärker elektronenziehenden Isopropylgruppen stattgefunden. Es liegen demnach -neben den bereits erwähnten Hydroxiden- die Isopropoxide der Metalle Indium und Zinn im Xerogel vor. Die Massenzahlen 15 und 43 aus der MS-Messung, sowie die Lagen der C-H und der C=O-Banden im Infrarotspektrum deuten auf die Bildung von Aceton zwischen 100°C und 300°C hin. Dieses kann sich bei der Kondensation der Metallisopropoxide nach folgendem Schema bilden:



**Abbildung 39: Schematischer Zersetzungsmechanismus bei der Temperung der Xerogels aus (5\*) unter Argonatmosphäre; M entspricht einem Metall (Indium, Zinn)**

Es bildet sich zusätzlich Propan, welches jedoch durch die geringen Intensitäten der Infrarotbanden nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Ebenso ist eine Signalzuordnung des nach der Alkoholsubstitution verbleibenden tert-Butanols nicht eindeutig durchführbar. Das tert-Butanol kann jedoch durch die vorherige Trocknung bei 110°C bereits zu großen Teilen verdampft sein. Als einziges, festes Produkt verbleibt nach der Temperaturbehandlung das Metalloxidnetzwerk M-O-M, welches bei weiterer Temperaturerhöhung auskristallisieren kann.

Bei Temperaturen  $>300^{\circ}\text{C}$  zeigen die MS- und IR-Signale eine verstärkte Bildung von  $\text{CO}_2$ , wohingegen kaum noch Aceton detektiert wird. Die noch in der Probe befindlichen, organischen Moleküle und Liganden werden also hauptsächlich zu  $\text{CO}_2$  zersetzt. Da auch bei höheren Temperaturen von über  $430^{\circ}\text{C}$  eine Gewichtszunahme durch den Eintrag von Sauerstoff aus der Atmosphäre erklärt werden kann, ist auch hier von einer externen Sauerstoffzufuhr auszugehen. Beispielfür diese Reaktionen bei Sauerstoffzufuhr sei die Verbrennung von Aceton zu Wasser, CO und  $\text{CO}_2$  erwähnt:



Diesem Verbrennungsprozess mit der Bildung von Wasser entspricht auch dem Verlauf der Massenzahlen 17 und 18, welche einen vergleichbaren Verlauf der zu  $\text{CO}_2$  gehörigen Massenzahl 44 aufweisen.

Die beschriebenen Reaktionsmechanismen zeigen lediglich einen möglichen Hauptreaktionsweg, der von weiteren Nebenreaktionen begleitet werden kann. Für die vollständige Entschlüsselung der Prozesse bei der DSC-TG-Messung sind die erhaltenen Werte nicht aussagekräftig genug. Sie geben jedoch eine Vorstellung davon, wie sich aus dem amorphen Xerogel mit seinen hohen organischen Anteilen letztendlich das kristalline ITO herausbilden kann.

### **Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Messungen**

Bei der Ausbildung des Xerogels aus (5\*) konnte bereits durch Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Messungen gezeigt werden, dass das im Precursor (5\*) enthaltene, zweiwertige Zinn durch die Zugabe des Lösungsmittels und durch nachfolgende Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen seine Wertigkeit nicht ändert.

Zur Untersuchung der Disproportionierung von Sn(II) wurde nun ebenfalls diese Messmethode gewählt, da mit ihr sehr präzise die Valenzen des NMR-aktiven Zinns untersucht werden können. Es wurde eine bei  $500^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff getemperte Pulverprobe durch Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Messungen untersucht.

Es zeigte sich, dass durch das Vorhandensein einer paramagnetischen Substanz in der Probe keine Aufnahme eines Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrums möglich ist, da diese mit den Magnetfeldern der NMR-Einheit interagiert. Das paramagnetische Verhalten der Probe erklärt sich durch das bei der Disproportionierung von Sn(II) entstandene, metallische Zinn [111].

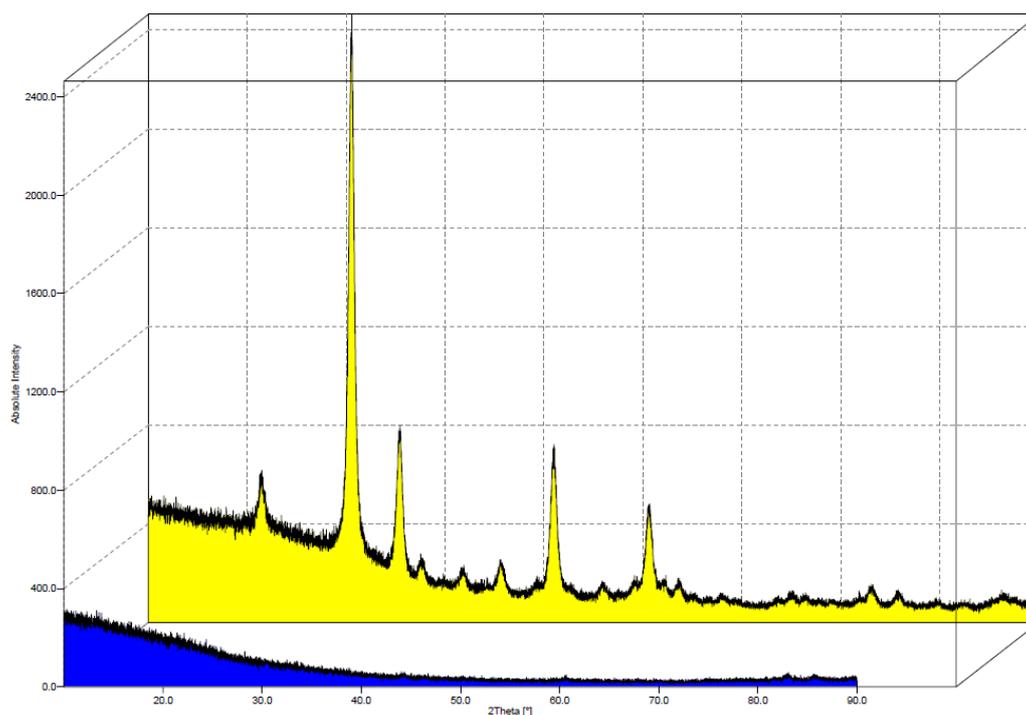
Dieses Ergebnis bestätigt somit die bereits beschriebene Bildung eines zweiwertigen Zinn-Oxy-Hydroxids im Xerogel und ist ein indirekter Beweis für die bei der Temperung unter Inertgas stattfindende Disproportionierung zu  $\text{Sn}^0$  und  $\text{SnO}_2$ .

### **Röntgendiffraktometrie**

Die Kristallinität einer Materials (Pulver oder Schicht) kann sehr effizient durch Röntgenbeugungsmessungen (XRD) detektiert werden. Durch den Abgleich der gemessenen Reflexe mit Referenzdaten kann auf die vorliegenden, kristallinen Phasen geschlossen werden. Durch weitere Analysetechniken können Aussagen über die vorliegenden Phasenverhältnisse und Abschätzungen der Kristallitgröße nach Scherrer getroffen werden [122].

Die in diesem Kapitel erstellten Diffraktogramme beziehen sich auf die hergestellten Pulverproben. Dadurch sind weitaus höhere Signalintensitäten zu erreichen, als mit dünnen, kristallinen Schichten. Durch die vergleichbare Herstellung von Pulver- und Schichtproben und Vergleichsmessungen zwischen Pulver und Schicht sind die wesentlichen Teile der Analyseergebnisse auf die Schichtproben übertragbar.

In Abbildung 40 sind die Pulverdiffraktogramme zweier Proben nach unterschiedlicher Temperungsdauer bei  $500^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre abgebildet (Blau: 30 Minuten; Gelb: 12 Stunden).



**Abbildung 40: Pulverdiffraktogramme nach 30` (blau) und nach 12h bei 500°C (gelb) unter Stickstoffatmosphäre**

Nach 30 Minuten bei 500°C (blau) sind keine Reflexe in dem Diffraktogramm erkennbar. Die Probe ist röntgenamorph. Eine Umwandlung des amorphen Xerogels hin zu kristallinen Pulverpartikeln hat noch nicht stattgefunden. Lässt man die Probe für längere Zeit im Inertgasofen bei 500°C, so sind im Diffraktogramm deutliche Signale einer kristallinen Phase zu erkennen (gelb). Ein Abgleich mit Referenzdaten ergibt, dass es sich um kubisches Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) handelt. Weitere Reflexe einer Fremdphase, wie Zinnoxid  $\text{SnO}_2$  können nicht ausgemacht werden. Dies stimmt mit Literaturbekannten Messwerten für ITO-Diffraktogramme überein, wonach eine detektierbare Menge an Zinnoxid erst bei Zinnanteilen von über 40 at% Sn auftreten [118,123,124,125]. Dementsprechend sind auch keine Reflexe von metallischem Zinn erkennbar, welches ebenfalls in sehr geringen Mengen und fein verteilt vorliegen muss. Neben dem substitutionellen Einbau von  $\text{Sn}^{4+}$  auf die  $\text{In}^{3+}$ -Gitterplätze kann das Zinn auch interstitiell auf Zwischengitterplätze gelagert werden, oder es bilden sich röntgenamorphe Segregationen in den Randbereichen der Kristallite [126].

Der substitutionelle Einbau von Zinnionen auf die Gitterplätze des Indiums in  $\text{In}_2\text{O}_3$  führt entsprechend der Vegard'schen Regel<sup>1</sup> [127] zu einer Verringerung der Gitterkonstanten aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von  $\text{In}^{3+}$  (0,81Å) und  $\text{Sn}^{4+}$  (0,71 Å) [128]. Des Weiteren verringert sich die Gitterkonstante von Nanopartikeln und Subnanopartikeln mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser durch die daraus resultierende Zunahme des hydrostatischen Druckes (der Oberflächenspannung) der Partikel [129]. Die beiden Effekte werden jedoch meist durch das Auffüllen von Zwischengitterplätzen und durch mikrostrukturelle Defekte überlagert [130], sodass beim Einbau von Zinn in das Indiumoxidgitter im Allgemeinen eine Aufweitung des Wirtsgitters zu beobachten ist.

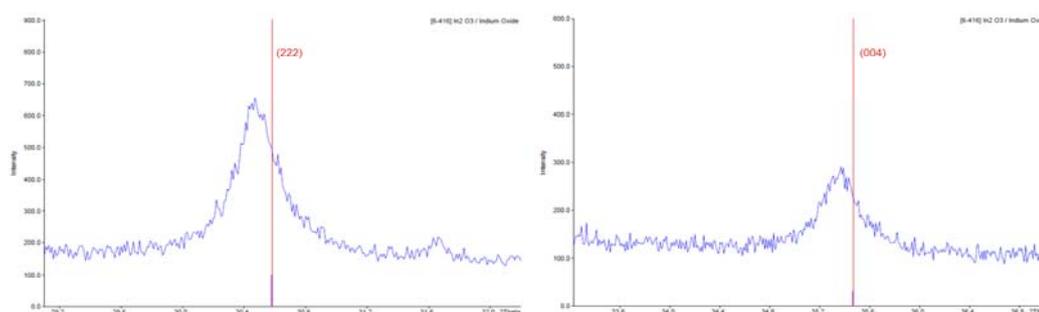
Um diese Veränderungen bestimmen zu können, wurde ein Pulverdiffraktogramm mit einer zugegebenen Referenzsubstanz aufgenommen. Durch die Kalibrierung der Reflexlagen der Referenzsubstanz können unerwünschte, gerätebedingte Abweichungen beglichen werden. Alle weiteren Verschiebungen der Reflexe im Diffraktogramm relativ zu den Lagen aus der Vergleichsdatenbank können somit auf intrinsische Eigenschaften der Probe zurückgeführt werden. Hierfür wird typischerweise kristallines Silizium verwendet, welches in Pulverform in geringen Mengen der Pulverprobe beigemischt wurde.

In Abbildung 41 sind die Signallagen der (222)- und der (004)-Ebene des mit 10 at% Zinn dotierten Indiumoxids der gemessenen Probe vergrößert dargestellt. Die Referenzlinie indiziert die entsprechende Position von reinem Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , PDF-Nr. [6-416]).

Es ist in beiden Ausschnitten eine Verschiebung der gemessenen Reflexlagen zu geringeren Winkeln zu erkennen. Entsprechend dem Bragg'schen Gesetz entspricht dies einer Aufweitung des Gitters.

---

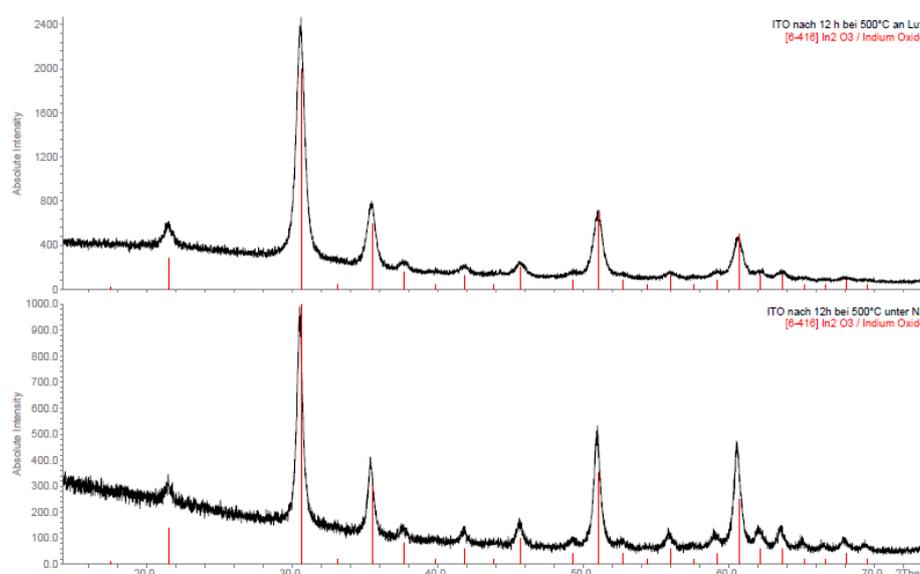
<sup>1</sup> Die Vegard'sche Regel besagt, dass die Gitterkonstante eines Mischkristalls / einer Legierung linear von den Gitterkonstanten der einzelnen Komponenten und somit von ihrem Atomvolumen abhängt.



**Abbildung 41: XRD-Reflexe der (222)-Ebene (links) und der (004)-Ebene (rechts) mit Referenzlage von reinem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rote Linie)**

Ausgehend von der Gitterkonstanten von reinem, kubischen Indiumoxid (10,118 Å) [130] kann eine gemittelte Vergrößerung der Gitterkonstanten um 0,30% auf 10,148 Å beobachtet werden. In der Literatur finden sich Vergleichswerte von 10,125 Å [131], 10,136 Å [130], bis hin zu 10,150 Å [13], die das Ergebnis dieser Abschätzung bestätigen. Die Unterschiede ergeben sich häufig durch die unterschiedlichen Herstellungstechniken der Proben. Zusätzlich können bei der Vermessung von ITO-Schichten Einflüsse durch Schichteigenspannungen und Texturierungen in die Werte mit einfließen [130].

Um den Einfluss der Atmosphäre während der Temperaturbehandlung zu untersuchen, wurde der gleiche Behandlungsvorgang bei einer Temperung an Luft durchgeführt (Abbildung 42).



**Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm einer getemperten Probe an Luft (oben) und unter N<sub>2</sub> (unten) für 12h bei 500°C; rote Linien: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Referenzlagen**

Die Pulver unterscheiden sich deutlich in ihrem Aussehen. Die unter Stickstoff getemperten Proben zeigen eine für ITO typische blau-graue Farbe, während eine Behandlung an Luft gelbe Pulver ergibt. Abgesehen von leichten Unterschieden in der Linienform und im Signal/Rauschverhältnis, welche auch durch die Dichte der Pulverprobe in der Messkapillare herrühren, stimmen die Lagen und Intensitäten der Reflexe in beiden Proben überein. Eine Abschätzung der Partikelgrößen beider Proben nach der Methode von Debye-Scherrer ergibt, dass die Durchmesser der Kristallite der luftgetemperten Proben (18nm) in geringem Maße kleiner sind, als nach einer Inertgastemperung (22nm). Die Atmosphäre während der Ofenbehandlung führt folglich zu keinen entscheidenden Änderungen in der Ausbildung der kristallinen Phasen. Es bildet sich in beiden Fällen das kubische Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) mit leicht variierender Kristallitgröße, die durch die Ungenauigkeit der Methode und die unterschiedlichen Ofentypen vernachlässigt werden können.

Die Größe der Kristallite ändert sich ebenfalls kaum durch die Dauer der Temperaturbehandlung. In Tabelle 9 sind die Größenabschätzungen der Kristallite nach Scherrer für unterschiedlich lange bei 500°C getemperte Proben angegeben. Es wurde wiederum jeweils Stickstoff als Inertgas verwendet.

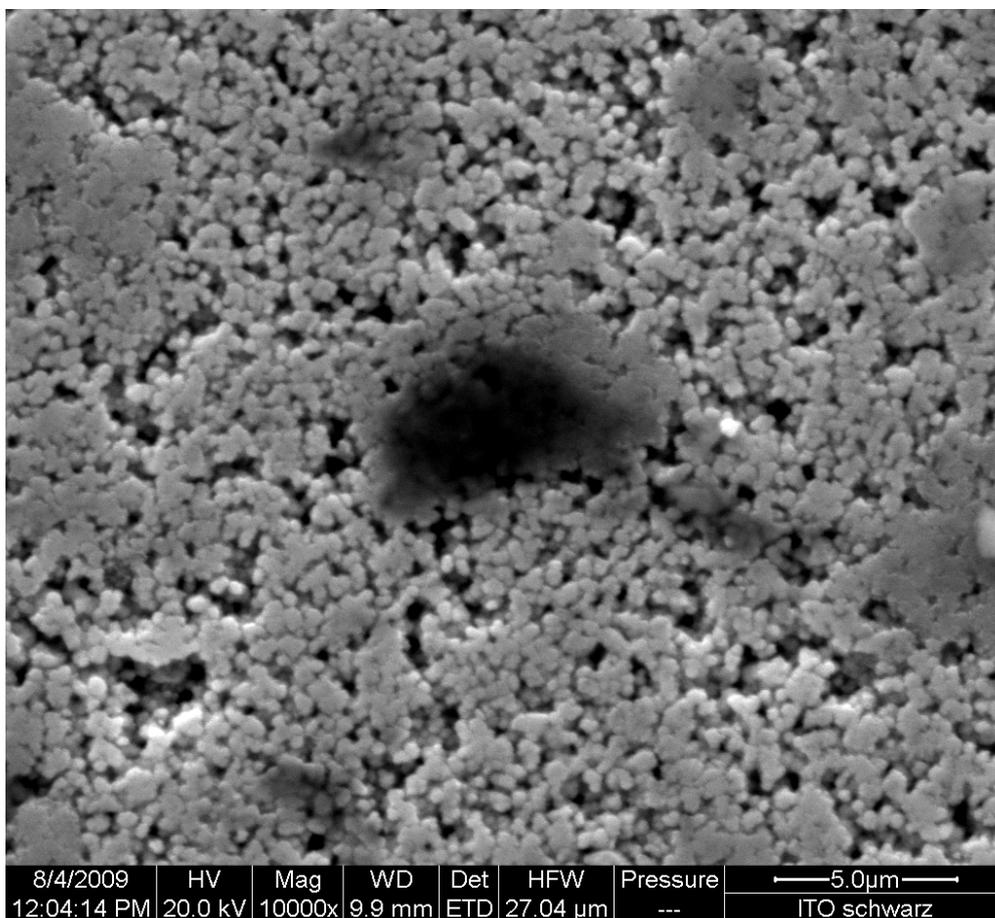
Haltezeit bei 500°C	Kristallitgröße (nm)
3h	17
4h	20
6h	19
2x 6h	18
12h	22

**Tabelle 9: Kristallitgrößen der ITO-Pulver nach Scherrer nach unterschiedlichen Behandlungszeiten**

Die Kristallitgrößen liegen alle im Bereich von 20 Nanometern und variieren dabei nur gering. Eine entsprechend der erhöhten Einwirkung von thermischer Energie folgende Vergrößerung der kristallinen Bereiche kann nur bedingt ausgemacht werden. Nach 12 Stunden bei 500°C weisen die Kristallite noch eine Größe von 22nm auf. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass es durch diese lange

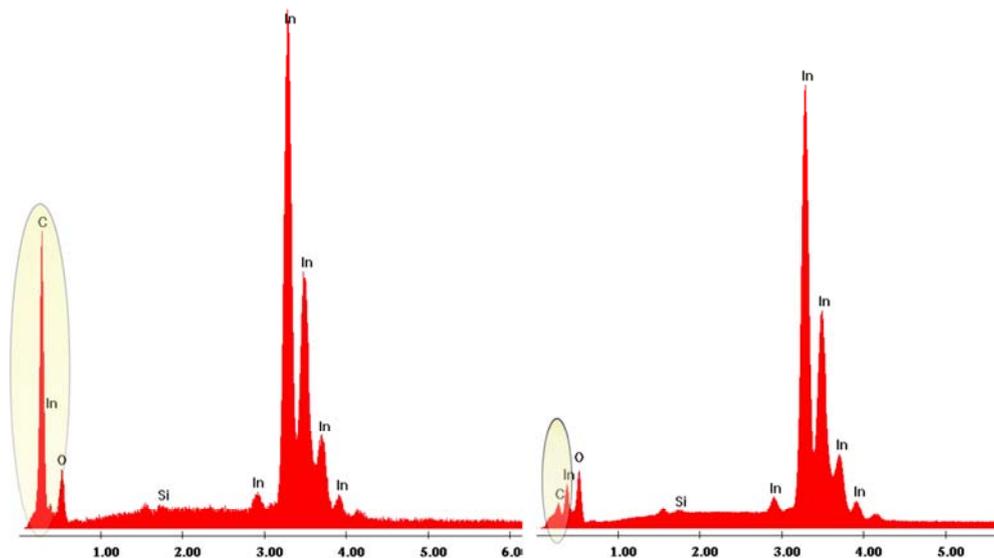
Behandlungszeit zur Agglomeration der Partikel durch die Ausbildung von Sinterhalsen gekommen ist, die einzelne kristalline Bereich zu größeren Partikelverbänden vereinen.

Bei einer rapiden Erhöhung des Aufheizrate des Inertgasofens von üblicherweise 100K/h auf etwa 100K/min wandelt sich das vormals farblose Xerogel unter Stickstoffbedingungen in ein schwarzes Pulver um, welches auch bei längerer Haltezeit bei erhöhten Temperaturen (4h, 500°C) nicht aufhellt. In Abbildung 43 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme der schwarzen Pulverprobe abgebildet.



**Abbildung 43: REM-Aufnahme des schwarzen Pulvers; Vergrößerung: 10000 x**

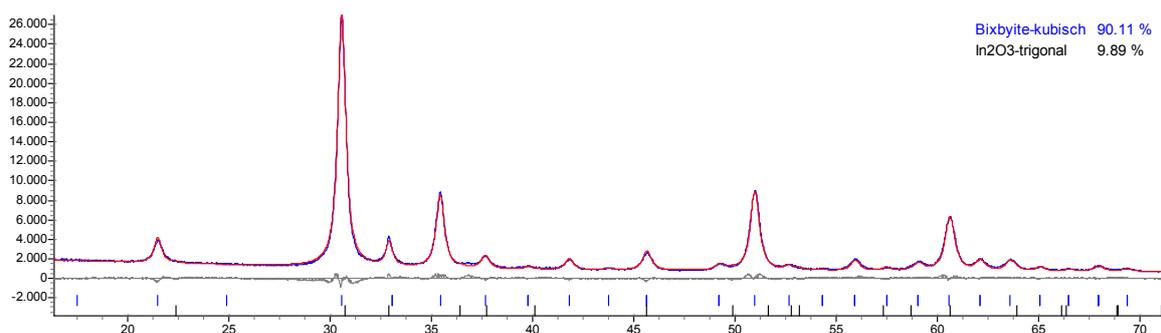
Man erkennt einzelne, lose zusammenhängende ITO-Partikel und einen dunklen Bereich in der Mitte der Abbildung. Bei geringerer Vergrößerung (Bild nicht eingefügt) sind diese Flecken gleichmäßig verteilt in dem Pulver zu sehen. Zur Analyse der Zusammensetzung wurden EDX-Messungen von beiden Bereichen durchgeführt (Abbildung 44).



**Abbildung 44: EDX-Spektren der dunklen (links) und der hellen Pulverbereiche (rechts)**

Es sind in beiden Fällen die zu erwartenden Signale der Elemente Indium und Sauerstoff, sowie Silizium von dem Substrat in identischen Intensitäten vorhanden. Durch die direkte Nachbarschaft von Indium und Zinn im PSE überlagern sich die Signale der beiden Elemente im EDX-Spektrum, was eine Differenzierung mit dieser Methode erschwert. Einen großen Unterschied stellt man allerdings fest beim Vergleich der Intensitäten der  $K\alpha$ -Linie des Kohlenstoffs (hervorgehobener Bereich). In den dunklen Bereichen der REM-Abbildung findet sich vermehrt Kohlenstoff. Dies ist auch der Grund für das schwarze Erscheinungsbild des Pulvers. Es ist zu einer Abspaltung von elementarem Kohlenstoff während der rapiden Erwärmung des Pulvers unter Stickstoffatmosphäre gekommen. Als Quelle dienen dabei die organischen Bestandteile des Xerogels, welche sich durch die schnelle Erhitzung des Materials nicht in Form von  $\text{CO}_2$  und anderen, gasförmigen Produkten verflüchtigt haben. Durch die inerte Atmosphäre ist es dem ausgeschiedenen Kohlenstoff auch nicht mehr möglich zu oxidieren und so in Form von CO und  $\text{CO}_2$  aus dem Materialsystem entfernt zu werden.

In Abbildung 45 ist das Pulverdiffraktogramm des oben beschriebenen, schwarzen Pulvers abgebildet.



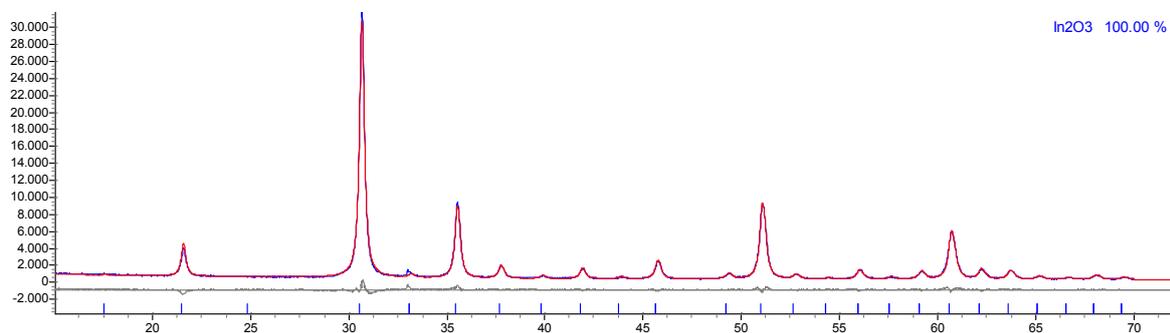
**Abbildung 45: Pulverdiffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung nach hoher Heizrate; die Referenzlagen entsprechen kubischen  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Blau) und trigonalem  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Schwarz) mit relativer Häufigkeit der Phase**

In diesem Fall treten nicht nur die Reflexe der einfachen, kubisch-bixyiten Form des  $\text{In}_2\text{O}_3$  auf. Zusätzlich können die Signale der seltenen, trigonalen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Hochtemperaturphase mit einer relativen Häufigkeit von ca. 10% detektiert werden. Trigonales Indiumoxid, auch rhomboedrisches Indiumoxid genannt, ist im Vergleich zu der wesentlich häufigeren, kubischen Phase bisher nur selten untersucht worden. Es kristallisiert in der Korundstruktur mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle (Raumgruppe Nr. 167,  $R\text{-}3cH$ ) [132]. Durch die veränderte Kristallstruktur besitzt es auch andere optische und elektrische Eigenschaften, die noch immer Gegenstand aktueller Untersuchungen sind [132,135,136]. Im Labormaßstab wird trigonales Indiumoxid durch hydrothermale Partikelsynthese mit anschließender Temperaturbehandlung [133], durch eine Temperaturbehandlung von Indium-Zink-Oxid [134], CVD-Abscheidungen mit Trimethylindium bei hohen Temperaturen [135] oder durch autoklave oder schockinduzierte Phasenumwandlungen bei hohen Drücken [136,137,138] hergestellt.

Eine Partikelgrößenbestimmung nach Debye-Scherrer ergab sehr ähnliche Kristallitgrößen der beiden Phasen: 22nm für die kubische Phase und 28nm für die trigonale Phase. Bis auf die erläuterten Phasen des Indiumoxids sind keine weiteren kristallinen Anteile erkennbar. Der in der Probe agglomerierte Kohlenstoff liegt demnach röntgenamorph vor.

Um den verbliebenen Kohlenstoff heraus zu brennen, wurde das ITO-Pulver für vier Stunden auf  $250^\circ\text{C}$  erhitzt, wodurch sich das Pulver deutlich zu Beige aufgehellt. Im

anschließend angefertigten Pulverdiffraktogramm ist nur noch die kubische Phase des Indiumoxids zu erkennen (Abbildung 46).



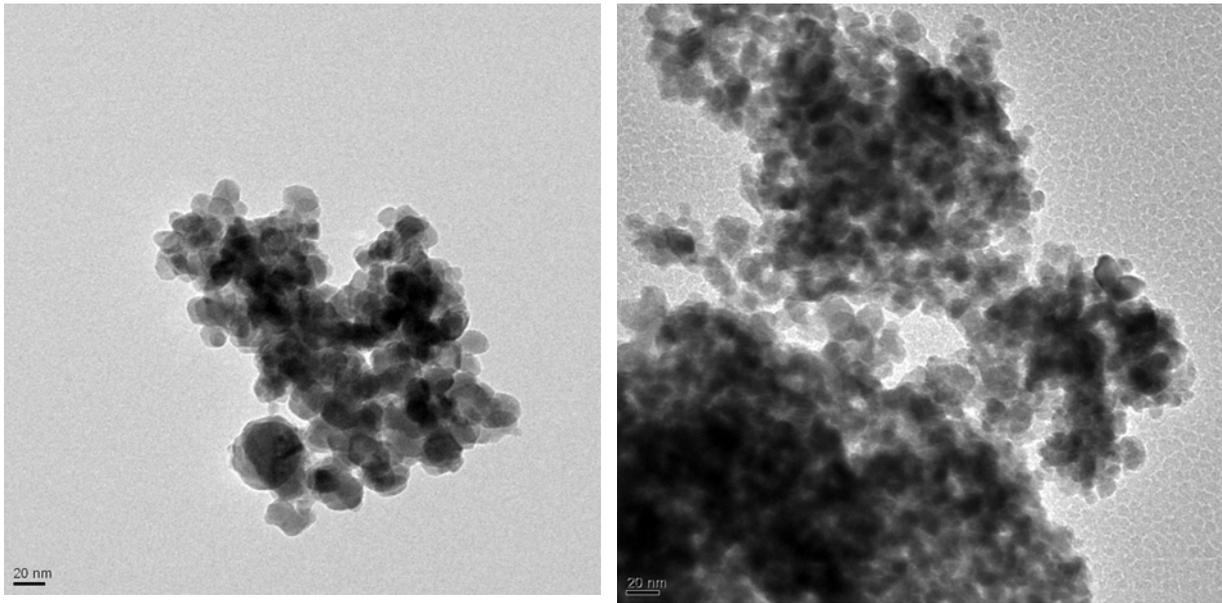
**Abbildung 46: Pulverdiffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung des erneut getemperten Pulvers; Referenzlage: Kubisches In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Durch eine Änderung in der Temperaturbehandlung des aus (5\*) hergestellten, amorphen Gels ist es also möglich, die sich ausbildenden Phasen während der Kristallisation zu beeinflussen. Die Größe der Kristallite liegt bei unterschiedlichen Behandlungsparametern bei ungefähr 20nm.

### TEM-Untersuchungen

Um weitere Information bezüglich der Morphologie der Partikel zu erhalten, wurde das kristalline, oxidische Pulver im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. In Abbildung 47 sind zwei TEM-Aufnahmen eines ITO-Pulver aus (5\*) nach einer Temperung von 12 Stunden bei 500°C unter Stickstoff dargestellt.

Man erkennt einzelne, voneinander differenzierbare Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 15 bis 20 Nanometern, was die Abschätzungen nach Debye-Scherrer anhand der Pulverdiffraktogramme bestätigt. Die Partikel sind zu größeren Pulverhaufen von einigen 100nm agglomeriert, da sie ohne Oberflächenmodifizierung untersucht wurden. Die TEM-Untersuchungen an ITO-Pulvern mit kürzerer Temperzeit liefern sehr ähnliche Größenverteilungen der Partikel und die gleiche Kristallinität.



**Abbildung 47: TEM-Aufnahmen des Pulvers nach 12h bei 500°C unter N<sub>2</sub>**

### 8.3. Zusammenfassung

Anhand der zahlreich durchgeführten Untersuchungsmethoden konnte das Verhalten des Precursorsystems (5\*) im Sol-Gel-Prozess umfassend untersucht werden. Es stellte sich heraus, dass das in (5\*) vorliegende Sn(II) auch nach der Hydrolyse und Kondensation zu einem amorphen Netzwerk in seinem ursprünglichen Zustand vorliegt. Zusätzlich haben sich Hydroxyl- und Wassergruppen an das Metallzentrum angelagert.

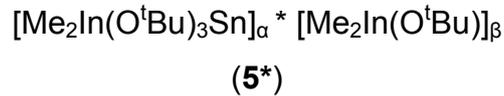
Durch die Inertgastemperung disproportioniert das zweiwertige Zinn in einen metallischen Anteil, sowie in die stabile Oxidphase SnO<sub>2</sub>. Bei hohen Temperaturen kann es durch geringe Sauerstoffanteile in der Ofenatmosphäre zu einer weiteren Oxidation des metallischen Zinns kommen. Die Thermolysereaktionen während der Temperung unter Inertgas konnten mit Hilfe von DSC-TG-Messungen bestimmt werden. Dabei stellte sich heraus, dass zu großen Anteilen Wasser und Azeton freigesetzt wird, welches sich bei höheren Temperaturen zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zersetzt.

Bei einer Erhöhung der Aufheizrate konnte zudem die Bildung der seltenen, trigonalen Hochdruckmodifikation des Indiumoxids beobachtet werden, wobei elementarer Kohlenstoff entsteht.

Nach der Ofenbehandlung bestätigen XRD- und TEM-Untersuchungen, dass ein homogenes, nanokristallines Indium-Zinnoxid vorliegt, welches weitestgehend frei von Verunreinigungsanteilen ist.

## 9. Herstellung von Sol-Gel-Schichten aus (5\*)

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Beschichtungsversuche mit dem zuvor dargestellten quasi-Single-Source-Precursor



beschrieben und analysiert. Es wurden hauptsächlich Sol-Gel-Schichten durch direkte Auftragung einer alkoholischen Lösung des Precursors auf das Glassubstrat durchgeführt. Hierfür wurde die Methode der Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) gewählt, da sie einen hohen Durchsatz an Schichtproben ermöglicht und -im Vergleich zu Tauchbeschichtungen- nur geringe Mengen an Beschichtungslösung von (5\*) erforderlich sind. Dadurch können zahlreiche Beschichtungsparameter in hohem Durchsatz variiert und im Weiteren optimiert, sowie Vergleichsschichten nach der konventionellen Methode hergestellt werden.

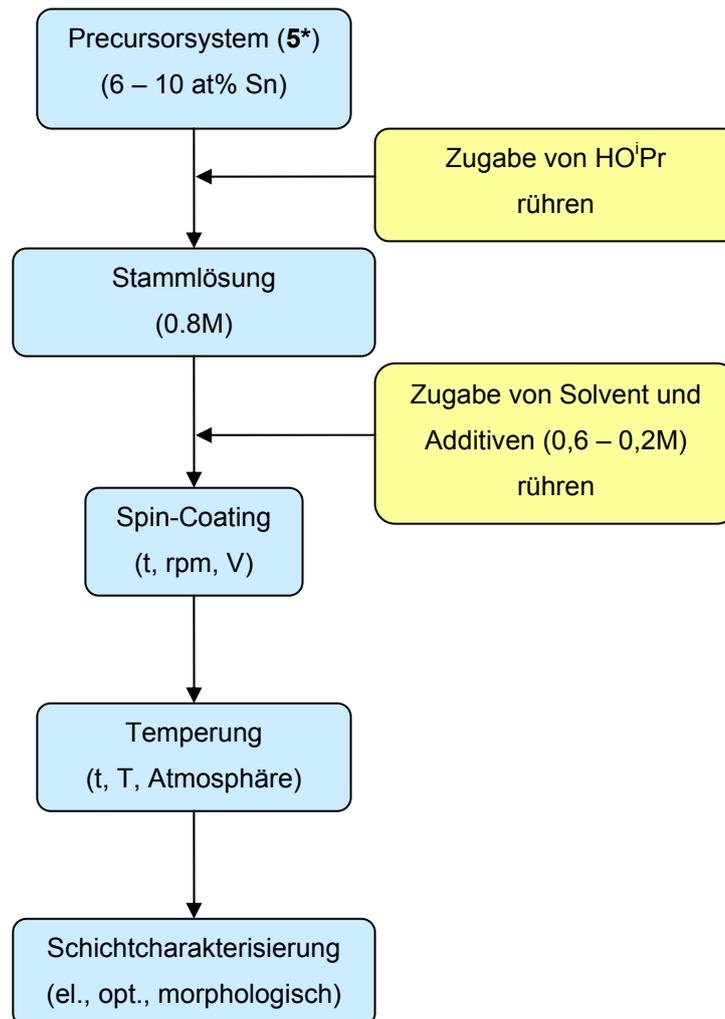
Weiterführende Auftragungstechniken -wie z.B. die Beschichtung mittels redispergierter ITO-Partikel oder CVD-Techniken- werden in nachfolgenden Kapiteln separat beschrieben (Kapitel 10 und 11).

### 9.1. Experimentelle Beschreibung

#### 9.1.1. Ansetzen der Beschichtungslösungen

Das im chemischen Syntheseteil produzierte Precursorsystem (5\*) mit der gewünschten Dotierkonzentration an Zinn wird in vorgetrocknetem Isopropanol gelöst, so dass eine 0,8 molare Stammlösung entsteht. Aus dieser werden die Beschichtungslösungen mit der jeweiligen Konzentration (0,6 – 0,2 mol/l) durch weitere Zugabe von Lösungsmittelanteilen und Additiven hergestellt. Es wurden drei verschiedene Konzentrationen des Dotiermittels Zinn während der

Precursorsynthese angesetzt: 6, 8 und 10 at% Sn bezogen auf das Gesamtmetallverhältnis ( $[Sn] / ([In] + [Sn])$ ). Diese können leicht bei der Precursorsynthese durch die Einstellung der jeweiligen Stöchiometrien der Edukte  $Me_2In(O^tBu)$  und  $Sn(O^tBu)_2$  eingestellt werden (siehe Abschnitt 6.4 und 8.1.1). In Abbildung 48 ist die Routine eines Beschichtungsprozesses schematisch dargestellt.



**Abbildung 48: Flussschema des Beschichtungsprozesses**

Ausgehend von der alkoholischen Stammlösung wurden verschiedene Lösungsmittel und Additive zugegeben, um die Auswirkungen auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten zu untersuchen (Tabelle 10).

Bezeichnung	Chemische Formel	Normalsiedepunkt
Isopropanol (HO <sup>i</sup> Pr)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH	82°C
tert-Butanol (HO <sup>t</sup> Bu)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	83°C
Isopropylether (IPE)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-O-CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	69°C
1-Butanol (1-Bu)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	118°C
Diacetonalkohol (DAA)*	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C(OH)-CH <sub>2</sub> -COCH <sub>3</sub>	166°C
Acetylaceton*	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	140°C

Tabelle 10: Übersicht über die verwendeten Lösungsmittel (Normalsiedepunkt: Bei 1013,25hPa); \* Komplexbildner

Das Ziel ist dabei stets, eine optisch möglichst homogene, transparente Schicht mit hoher Dichte und guter elektrischer Leitfähigkeit zu erzielen. Es wurden hauptsächlich Lösungsmittel auf alkoholischer Basis verwendet, da in diesen polaren Verbindungen der Alkoxidprecursor (5\*) eine sehr gute Löslichkeit aufweist. Ein weiterer entscheidender Punkt in der Wahl des Lösungsmittels ist, neben der Viskosität des Gemisches, der Siedepunkt der höchstsiedenden Komponente. Durch eine zu schnelle Evaporation kommt es während der Schichtausbildung zu einer frühzeitigen Ausfällung des kondensierten Netzwerks, was zur Bildung von lichtstreuenden Agglomeraten in der Schicht führt. Die Schicht weist dadurch eine verstärkte Trübung und verminderte Leitfähigkeit auf. Durch die Zugabe höhersiedender Solventien erreicht man eine verbesserte Homogenisierung während der Filmbildung durch ein langsames Abdampfen der Flüssigkeit.

Der verwendete Precursor (5\*) weist eine für Metallakoxide typische, hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf, was für die Lagerung und die Herstellung der Beschichtungslösungen die Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>) erfordert. Eine Möglichkeit, die Stabilität der Substanzen zu erhöhen besteht in der Zugabe von komplexierenden Additiven (Komplexbildner). In der Literatur werden für die Herstellung von ITO-Sol-Gel-Schichten häufig Komplexbildner eingesetzt, welche einen stabilen Komplex der Metalle Indium und/oder Zinn eingehen [10,139]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Acetylaceton und Diacetonalkohol als Komplexbildner verwendet, da sie im Gegensatz zu organischen Aminen wie zum Beispiel

Triethylamin und Ehtylendiamin keine zusätzlichen, verunreinigenden Elemente außer Kohlenstoff und Wasserstoff einbringen.

Vor dem eigentlichen Beschichtungsschritt wird die Lösung zwei Stunden im klimatisierten und staubfreien Beschichtungslabor gerührt, um eine optimale Homogenität zu erhalten und um die Temperatur der Lösung an die Umgebung anzugleichen. Anschließend wird die Beschichtungslösung durch einen Filter (Porengröße 0,8µm) geleitet, um etwaige Feststoffe abzutrennen.

### **9.1.2. Substratvorbehandlung**

Bei der Herstellung von dünnen Schichten mit weniger als 100nm Dicke kommt der zu beschichtenden Oberfläche eine entscheidende Rolle zuteil. Die chemische Oberflächenbeschaffenheit von Gläsern wird durch die Glaskorrosion, welche besonders in feuchter Luftatmosphäre eintreten kann, entscheidend beeinflusst. Durch das allmähliche Herauslösen von Ionen aus dem Oberflächenbereich unter dem Einfluss von Wasser bildet sich eine gelartige Korrosionsschicht aus Metallhydroxiden (z.B. NaOH) [140].

Durch eine Politur mit Ceroxidpulver ( $\text{CeO}_2$ ) wird die Glasoberfläche mechanisch/physikalisch durch das Abtragen dieser Korrosionsschicht gereinigt. Gleichzeitig sind auch tribochemische Effekte erkennbar. Durch das Freilegen und Abscheren von Sauerstoffleerstellen im  $\text{CeO}_2$ -Gitter während des Polierprozesses wird die Glasoberfläche zusätzlich chemisch homogenisiert [141,142], sodass eine weitgehend homogene Si-OH-Oberflächenlage die Haftung der Schicht durch die Ausbildung von Si-O-M Brücken erleichtert (M: Metallkation).

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Glassubstrate aus Borosilikatglas (Schott Borofloat 33, Dicke 2mm) wurden auf eine Größe von 60x60 mm zugeschnitten und mit aufgeschlämten Ceroxidpulver poliert. Anschließend erfolgte eine Reinigung in einer Spülmaschine mit abwechselnd saurem und basischem Medium. Abschließend wurden die Substrate in der Maschine so lange mit entionisiertem Wasser gespült,

bis sich ein bestimmter Leitwert der Lösung unterschritten ist. Die Scheiben wurden in einer staub- und UV-geschützten Lagerbox in einem klimatisierten Raum mit kontrollierter Luftfeuchtigkeit bis zu ihrer zeitnahen Verwendung gelagert.

### **9.1.3. Spin-Coating**

Das Auftragen der Sol-Gel-Schichten erfolgte mittels eines programmierbaren Spin-Coaters, mit dem die wichtigen Beschichtungsparameter (Beschleunigung, Maximaldrehzahl, Haltezeit) für die jeweilige Beschichtung eingestellt werden können.

Sofern nicht anders erwähnt, wurden die Schichten mit folgenden Parametern aufgetragen:

- Maximaldrehzahl  $n_{\max}$ : 1000 rpm (revolutions per minute)
- Haltezeit bei  $n_{\max}$ : 20 s
- Aufgetragenes Lösungsvolumen pro Schicht: 800 $\mu$ l

Das Substrat wird auf dem Drehteller der Beschichtungsanlage („Chuck“) durch einen Unterdruck fixiert. Die Beschichtungslösung wird in der definierten Menge auf die Mitte des Substrates gegeben und das Rotationsprogramm gestartet. Nach dem Auftragen der Schicht werden die noch frischen Proben eine Minute ruhen gelassen, um eine homogene Schichtverteilung zu erreichen und eine kontrollierte Vernetzung in der noch feuchten Schicht zu ermöglichen.

### **9.1.4. Temperung und Aushärtung**

Die beschichteten Substrate werden nach ihrer Antrocknung in horizontaler Position in den Ofen gelegt. Im Falle einer Ofenbehandlung an Luft wurden konventionelle

Kammeröfen verwendet. Zur Temperung unter definierter Atmosphäre (N<sub>2</sub> 5.5, Ar 5.0, Formiergas 95/5) stand ein horizontal ausgerichteter Kieselglas-Rohröfen zur Verfügung.

Neben der Maximaltemperatur  $T_{\max}$  der Ofenbehandlung spielt auch die Aufheizrate  $r$  eine entscheidende Rolle. Bei zu schnellem Aufheizen des Ofens kommt es zu einer Abspaltung von elementarem Kohlenstoff aus den organischen Bestandteilen der angetrockneten Schicht. Zudem kann sich dadurch das Phasengefüge in der Schicht ändern (siehe auch Abschnitt 8.2.2). Sofern nicht gesondert erwähnt, wurde die Heizrate bei 100 K/h belassen. Die Spülung mit Stickstoff erfolgte mit einer Gasreinheit von N<sub>2</sub> 5.5 und einer Flussrate von 100l/h.

## **9.2. Ergebnisse und Diskussion**

### **9.2.1. Einfluss der Beschichtungslösung**

Die optische Qualität der Schichten entscheidet sich in großem Maße bereits bei der Auftragung der Beschichtungslösung und der unmittelbar einhergehenden Vernetzung der Bestandteile beim Antrocknen. Hierbei spielt die Zusammensetzung der Beschichtungslösung eine entscheidende Rolle. Neben dem Normalsiedepunkt der eingesetzten Lösungsmittel kann auch der direkte Einfluss der Lösungsmittel und Komplexbildner auf den Alkoxidprecursor die Qualität der fertigen ITO-Schichten beeinflussen.

In den folgenden Abschnitten werden die Einflüsse der einzelnen Lösungsmittelzusammensetzungen auf die Beschichtungslösung und auf die erzielten Schichten beschrieben. Dabei wird von der 0.8 molaren Stammlösung von (5\*) in Isopropanol ausgegangen, zu der anschließend die erwähnten Lösungsmittel und Additive zugegeben werden, um eine 0,2 bis 0,6 molare Beschichtungslösung zu erhalten. Sofern nicht gesondert erwähnt, beträgt die Verdünnung 0,4 M. Eine Übersicht über die Effekte ist in Tabelle Tabelle 11, Seite 15 wiedergegeben.

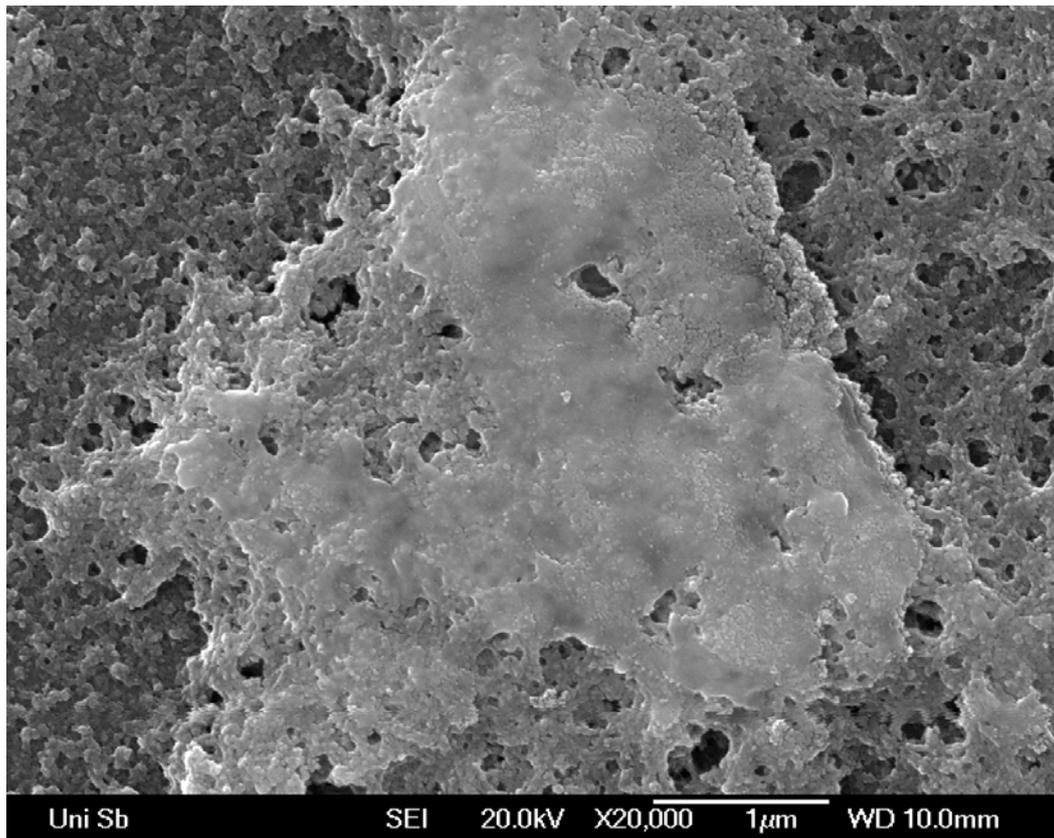
## Zugabe von Isopropanol

In ersten Versuchen wurde eine Beschichtungslösung mit Isopropanol als alleiniges Lösungsmittel verwendet. Der Precursor (5\*) löst sich rasch in dem Solvens und bildet eine klare Lösung. Beim Auftragen der Lösungen auf das Glassubstrat trocknen die Gelfilme durch den geringen Dampfdruck des Lösungsmittels schnell an. Es bilden sich dadurch trübe Schichten mit unbefriedigenden optischen und elektrischen Eigenschaften. Unter dem Lichtmikroskop (Abbildung 49) zeigt sich, dass die Schicht nicht geschlossen ist und flächige, offene Stellen ohne Schichtmaterial zu erkennen sind.



**Abbildung 49: Lichtmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung: 50x) einer Schicht aus Isopropanol-Lösung; helle Flächen sind unbeschichtete Substratbereiche**

In der rasterelektronischen Aufnahme einer solchen Schicht in Abbildung 50 ist ein Agglomerat des Beschichtungsmaterials zu erkennen, welches sich durch die rasche Trocknung der Beschichtungslösung gebildet hat.



**Abbildung 50: REM-Aufnahme einer Schicht mit Agglomerat (Vergrößerung: 20000x)**

Die Agglomerate haben einen Durchmesser von mehreren Mikrometern und streuen das einfallende Licht. Die gemessene Trübung der Schichten ist mit einem Durchschnittswert von 19,6% entsprechend hoch.

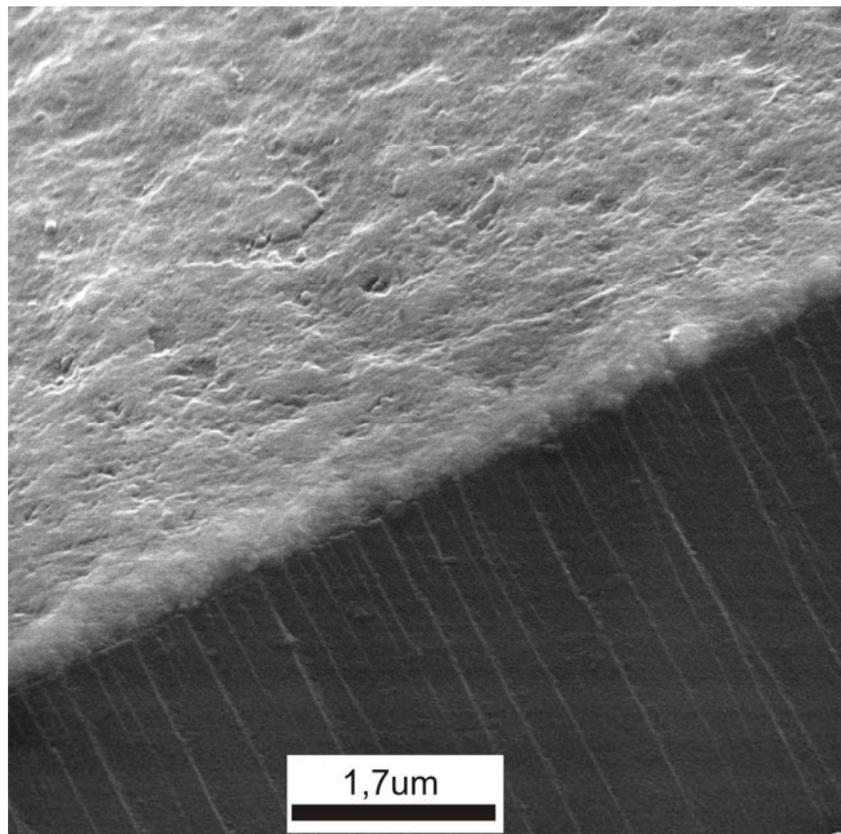
### **Zugabe von Acetylaceton bzw. Diacetonalkohol**

Bei der Zugabe von Acetylaceton zu der Stammlösung von (5\*) in Isopropanol kommt es zu einer spontanen, weißen Ausfällung der gelösten Bestandteile. Eine Auftragung dieser ausgefällten Beschichtungslösung durch Rotationsbeschichtung führt zu lose verbundenen Pulverpartikeln ohne feste Bindung zur Substratoberfläche. Acetylaceton ist daher als Additiv im vorliegenden Beschichtungsprozess unbrauchbar.

Der zweite verwendete Komplexbildner, Diacetonalkohol, färbt bei seiner Zugabe die Beschichtungslösung leicht goldfarben, was auf eine Komplexbildung der Metalle in der Lösung hindeutet. Beim Auftragen der Beschichtungslösung durch Spin-Coating

beginnt die noch feuchte Schicht während der Trocknungsphase einzutrüben. Nach dem Tempern der Schichten aus einer 0,4-molaren Lösung sind die Schichten ebenfalls trüb mit einem Trübungswert von bis zu 6%.

In der REM-Aufnahme der Bruchkante einer kristallisierten Schicht auf Glas ist zu erkennen, dass das Schichtmaterial durch die Zugabe von Diacetonalkohol kompakt vorliegt und eine erkennbare Oberflächenrauigkeit aufweist (Abbildung 51).



**Abbildung 51: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Schicht (Vergrößerung 15000x)**

Im Gegensatz zu der Beschichtungslösung mit reinem Isopropanol sind in diesem Fall die Unebenheiten der Schichtoberfläche ausschlaggebend für die geringe optische Qualität der Schichten.

### **Zugabe von Isopropylether**

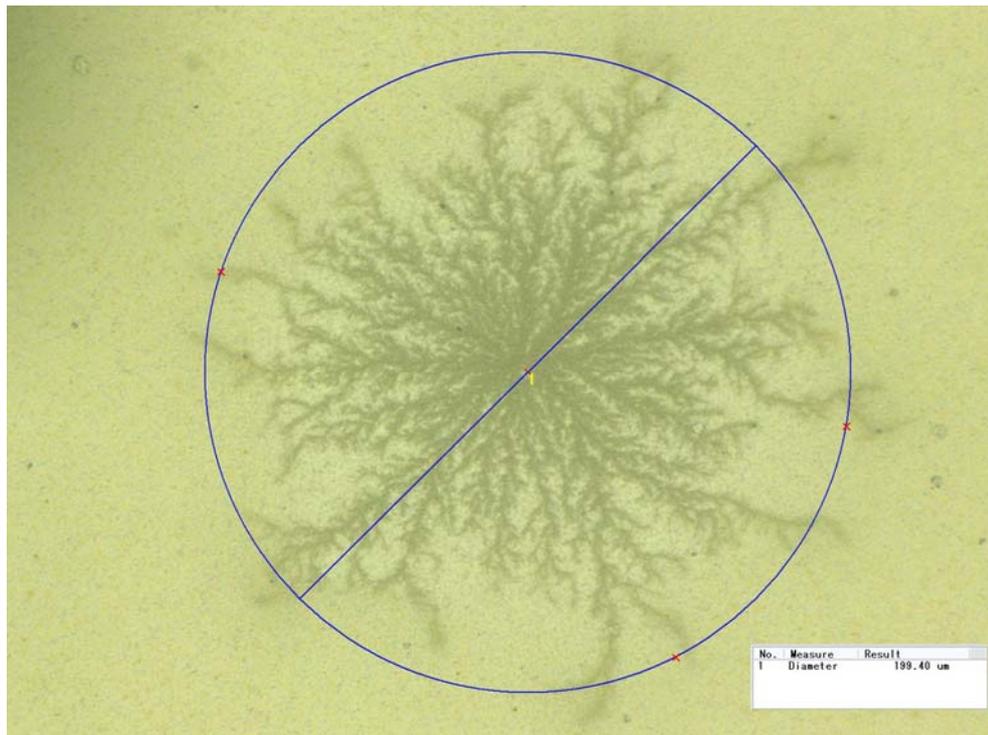
Einen ähnlichen Effekt wie Acetylaceton hat auch Isopropylether auf die Beschichtungslösung und die sich bildenden Schichten. Bei Zugabe zu der

Stammlösung in Isopropanol bildet sich eine gelartige Ausfällung. Die darauf entstehenden Schichten sind ebenfalls als loser Zusammenverbund von Pulveragglomeraten anzusehen und eignen sich nicht für weitere Untersuchungen.

### **Zugabe von tert-Butanol**

Um eine Erhöhung der Viskosität der Lösung und somit dickere Schichten zu erreichen, wurden verschiedene tertiäre Alkohole eingesetzt. Tert-Butanol besitzt einen Siedepunkt von 83°C und liegt bei Raumtemperatur als feste, farblose Substanz vor (Schmelzpunkt 25,6°C). Da die eingesetzten Alkoxide ebenfalls tert-Butoxyliganden besitzen, sind Ausfällungen oder andere nachteilige Reaktionen nicht zu erwarten. Nach Zugabe von tert-Butanol zur Stammlösung von (5\*) in Isopropanol verbleibt die Lösung klar und es ist auch keine Ausfällung zu beobachten. Beim Beschichtungsprozess verbleibt für über eine Minute ein Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat, aus dem sich durch Abdampfen der flüchtigen Komponenten allmählich eine kompakte Gelschicht ausbildet. Während des Antrocknens der Schicht bilden sich jedoch kleine, weiße Flecken von <1mm Durchmesser in der Schicht, die gleichmäßig über die Fläche verteilt sind. Unter dem optischen Mikroskop stellen sich diese Inseln nach dem Tempern als dendritisch gewachsene, zentrisch orientierte Flächen dar (Abbildung 52).

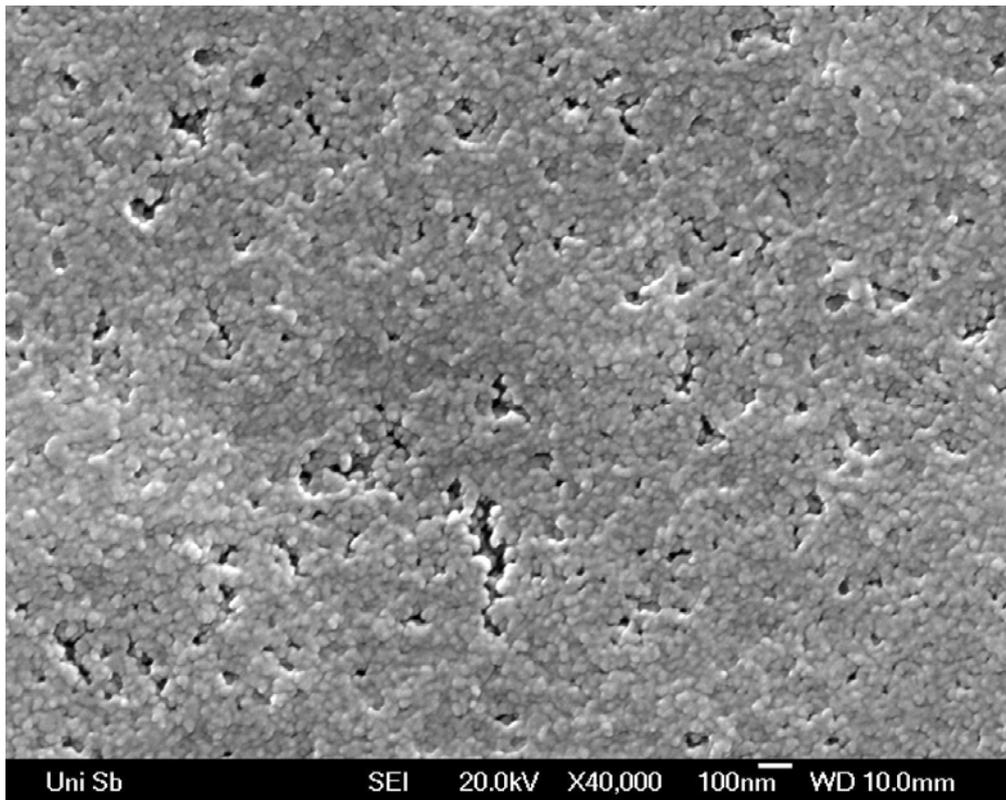
Es ist zu vermuten, dass sich diese dendritisch aufgebauten Inseln während des Abdampfens der Lösungsmittel nach der Rotationsbeschichtung durch die Verfestigung des tert-Butanols unterhalb von 25°C bilden. An Kristallisationszentren (z.B. Substratunebenheiten, Staub, Ausfällungen) setzt eine heterogene Keimbildung ein, aus deren Zentrum sich ein dendritisches Wachstum des Butanols und der übrigen Lösungsbestandteile fortsetzt. Diese Bereiche besitzen eine andere Dichte, als die umgebenen, homogen vernetzten Schichtbereiche, wodurch sie optisch unterschieden werden können.



**Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahme der gebildeten Inseln (Vergrößerung: 1000x)**

Bei einer Untersuchung der Schichten am Rasterelektronenmikroskop konnte nicht zwischen den dendritischen Bereichen und den homogenen Flächen unterschieden werden. EDX-Analysen (nicht eingefügt) belegen zudem, dass sich die Zusammensetzung der unterschiedlichen Bereiche nicht wesentlich ändert. In der REM-Aufnahme in Abbildung 53 ist zu erkennen, dass die Schichten sehr homogen aus zusammengesinterten Kristalliten mit einem Durchmesser von 20 bis 30nm aufgebaut sind.

Die offenen Poren (dunkle Bereiche) entstehen während des Abdampfens des Lösungsmittels und verringern die Dichte einer Schicht, was im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben werden. Abgesehen von den entstandenen Inseln sind die Schichten optisch sehr klar und weisen einen mittleren Trübungswert von lediglich 0,13% auf.



**Abbildung 53: REM-Aufnahme einer Schicht aus HOiPr+HOtBu-Lösung (Vergrößerung 40000x)**

### **Zugabe von 1-Butanol**

Ein dem tert-Butanol verwandter, primärer Alkohol ist 1-Butanol. Neben einem höheren Siedepunkt (118°C) liegt der Schmelzpunkt mit -89°C weit unterhalb dem des oben beschriebenen Isomers. Die damit erhaltenen Schichten verbleiben für mehrere Minuten in einem feuchten Filmzustand und trocknen nur sukzessive an. Nach dem Trocknungsschritt erscheinen die Schichten sehr klar, ohne erkennbare Trübung oder Inselausbildung. Auch nach dem Tempern verbleiben die Schichten sehr klar und homogen ohne erkennbare optische Unregelmäßigkeiten.

Es war trotz mehrfacher Versuche nicht möglich, aussagekräftige Aufnahmen dieser Schichten am REM zu erhalten, da die morphologischen Strukturen der Schichten (isolierte Kristallite, Poren, Schichtfehler etc.) unterhalb der Auflösungsgrenze der vorhandenen Elektronenmikroskope liegen (<10nm). Die Schichten sind daher nicht nur augenscheinlich homogen, sondern auch in ihrem mikroskopischen Aufbau. Dies belegen auch die Trübungsmessungen: Eine aus einer 0,4-molaren

Beschichtungslösung hergestellten und kristallisierten Schicht weist eine durchschnittliche Trübung von 0,06% auf.

## Überblick

Im zurückliegenden Abschnitt wurde untersucht, welche Auswirkungen die Zusammensetzung der Beschichtungslösung auf die optische Qualität der fertigen ITO-Schichten hat. Diese müssen aufgrund ihrer Verwendung in elektro-optischen Bereichen sehr hohen Ansprüchen bezüglich ihrer optischen Qualität hinsichtlich Trübung und Klarheit gerecht werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von 1-Butanol im vorliegenden Beschichtungssystem optisch einwandfreie ITO-Schichten aus dem Precursor (5\*) über den Sol-Gel-Prozess hergestellt werden können. Die so erhaltenen Schichten zeigen keine Schichtfehler auf und sind bis in den mikroskopischen Bereich homogen aufgebaut.

In Tabelle 11 ist eine Übersicht über die verwendeten Lösungsmittel und Additive angegeben, sowie deren Einfluss auf die fertigen ITO-Schichten.

Bezeichnung	Beobachtungen	Trübung [%]
Isopropanol	Starke Trübung	19,6
Acetylaceton*	Ausfällung bei Zugabe	-:-
Diacetonalkohol	Trübung	6
Isopropylether	Ausfällung bei Zugabe	-:-
tert-Butanol	Inselbildung	0,13
1-Butanol	Sehr klare Schichten	0,06

**Tabelle 11: Einflüsse der Lösungszusätze zur Stammlösung ((5\*) in HOiPr) bei der Beschichtung und Trübungswerte der kristallinen Schichten**

### 9.2.2. Morphologische Charakteristik

Die makroskopischen Eigenschaften von Sol-Gel-basierenden Dünnschichtsystemen werden in großem Maße durch ihre morphologischen Eigenschaften bestimmt [1,67,68]. Neben der Kristallinität sind dies insbesondere die Größe und Anordnung der Kristallite, sowie die Dichte des Schichtmaterials. Bei Indium-Zinnoxid sind es besonders auch Korngrenzeneffekte, welche die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schicht entscheidend beeinflussen [69]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Morphologie der hergestellten ITO-Schichten und -Pulver mit Hilfe der Röntgenbeugungstechnik (XRD) untersucht, um Aussagen über die Phasenreinheit des Oxids, die Kristallinität, die Kristallitgröße und die Dichte der hergestellten Schichten zu erlangen.

In Abbildung 54 ist das Diffraktogramm einer 120nm dicken ITO-Schicht dargestellt, welche nach der zuvor beschriebenen Technik aus (5\*) in alkoholischer Lösung (Isopropanol + Diacetonalkohol) mit anschließender Temperung unter Stickstoff hergestellt wurde.

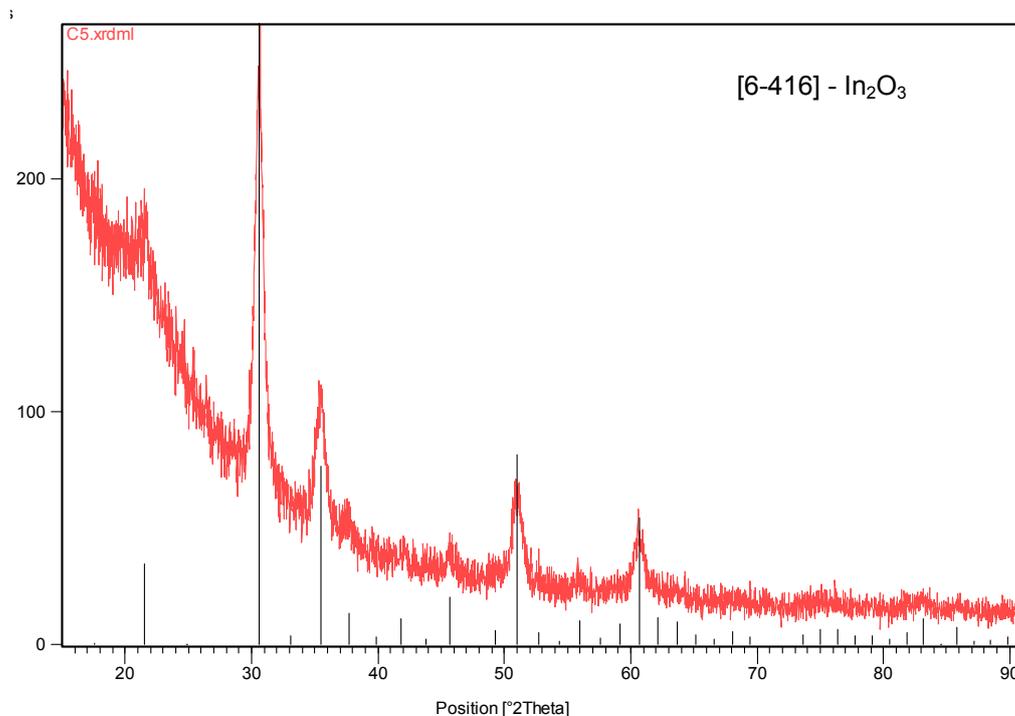
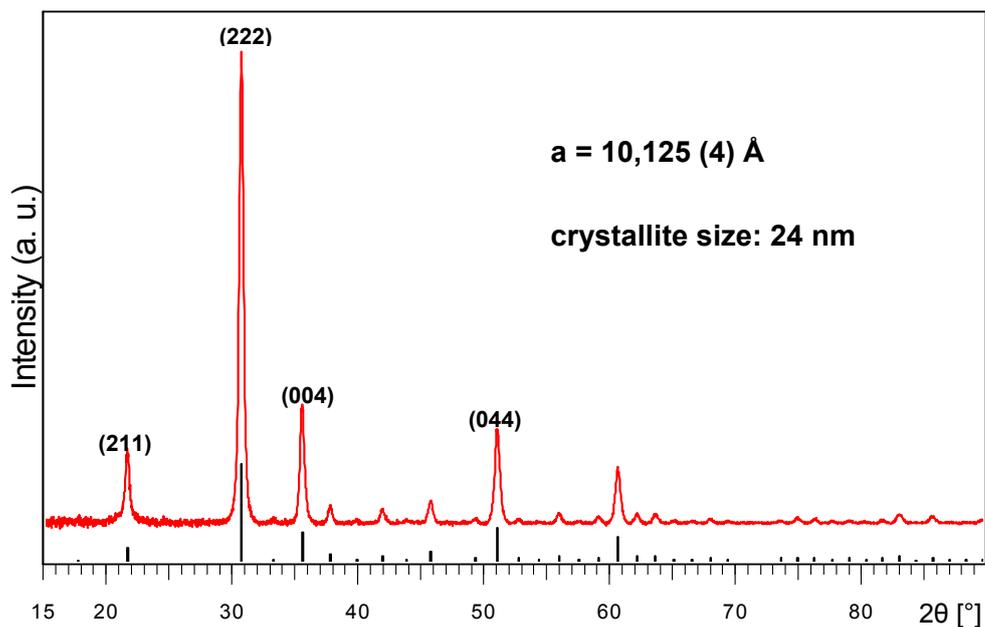


Abbildung 54: Diffraktogramm einer ITO-Schicht aus (5\*)

Die Referenzlinien entsprechen den Signalen von Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ; ICDD: 6-416). Es ist zu erkennen, dass alle Reflexe des Schichtmaterials dem Indiumoxid zugewiesen werden können und keine separaten Phasen vorliegen. Die leichte Verschiebung der Signale zu den Referenzlinien ist durch den Einbau von Zinn in das Indiumoxidgitter zu erklären. Der typische Anstieg der Kurve bei niedrigen  $2\theta$ -Werten entsteht durch die Wechselwirkung des amorphen Glassubstrats mit dem Röntgenstrahl („Glasbuckel“). Kristallisiert man die frische Gelschicht an Luft mit anschließender Reduzierung unter Formiergas, so ist ein identisches Diffraktogramm mit gleichen Signalwerten und –Intensitäten zu beobachten (nicht eingefügt). Wie bei der Herstellung der Pulverproben in Kapitel 8 bereits gezeigt werden konnte, wirkt sich die Art der Ofenbehandlung nicht entscheidend auf die entstehenden, kristallinen Phasen aus. Ebenso ist kein Einfluss durch Mehrfachbeschichtungen zu erkennen, die lediglich durch eine erhöhte Schichtdicke die Intensitäten der Reflexe erhöhen.

Zur Abschätzung der Kristallitgröße in der ITO-Schicht wurde die Methode nach Debye-Scherrer verwendet. Hierzu wurden Schichten aus unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen bei der Schichtauftragung untersucht (siehe Kapitel 9.2.1), die zwischen drei und zwölf Stunden unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet wurden. Die ermittelten Kristallitgrößen von Schichten mit hoher Trübung (aus Lösungen mit reinem Isopropanol und mit Diacetonalkohol) liegen zwischen 10 und 15nm, ohne dass eine merkliche Vergrößerung der Kristallite durch eine längere Temperaturbehandlung zu erkennen ist. Diese Abschätzungen decken sich auch mit den ebenso hergestellten ITO-Pulvern, welche durch XRD- und TEM-Untersuchungen eine vergleichbare Größe aufweisen. Eine Ausnahme hierzu bilden die optisch besseren Schichten mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Trübung. Sie wurden durch Zugabe von tert-Butanol bzw. 1-Butanol zu der Beschichtungslösung von (5\*) hergestellt. In Abbildung 55 ist ein Diffraktogramm mit entsprechender Kristallitgrößenabschätzung dargestellt.



**Abbildung 55: Diffraktogramm einer ITO-Schicht aus einer Lösung von (5\*) mit 1-Butanol; die Verbreiterungen markierten Reflexe wurden zur Abschätzung der Kristallitgröße herangezogen**

Die geschätzte Kristallitgröße von 24nm liegt höher, als die der vorangegangenen Schichten und korreliert mit den verbesserten optischen und elektrischen Eigenschaften dieser ITO-Schichten, welche in den nachfolgenden Abschnitten genauer beschrieben werden. Ebenso ist durch den Einbau von Zinn eine Aufweitung des Indiumoxidgitters von ursprünglich 10,118 (1) Å auf 10,125 (4) Å zu beobachten, wie er in Abschnitt 4.3 bereits beschrieben wurde. Durch die Vergrößerung der kristallinen Einzelbestandteile des Schichtmaterials verringern sich die Korngrenzeneffekte, die den Ladungstransport innerhalb der Schicht maßgeblich einschränken. Hinzu kommt der Einfluss der geringeren Porosität, welche durch die Zugabe hochsiedender Lösungsmittel bei der Schichtherstellung eine höhere Dichte des Schichtmaterials bewirkt.

Die Porosität einer Sol-Gel-Schicht entsteht durch das Abdampfen des Lösungsmittels während des Kondensationsprozesses und der anschließenden Temperaturbehandlung. Durch diesen Volumenverlust verbleiben Poren im Werkstoff. Eine vollständig kompakte Schicht eines Materials wie es durch andere Prozesstechniken (sputtern, CVD) möglich ist, kann über den Sol-Gel-Prozess daher

nur bedingt hergestellt werden. Es ist jedoch möglich, durch geschickte Wahl der Prozessparameter Schichten mit einer Dichte von nahezu 80% der theoretischen Dichte zu erhalten.

Die vorliegenden ITO-Sol-Gel-Schichten wurden mittels Röntgenreflektometrie untersucht und ihre Dichte mit der theoretischen Dichte von Indium-Zinnoxid ( $7,12 \text{ g/cm}^3$ ) verglichen. Es wurden exemplarisch Schichten mit folgenden Herstellungsparametern untersucht:

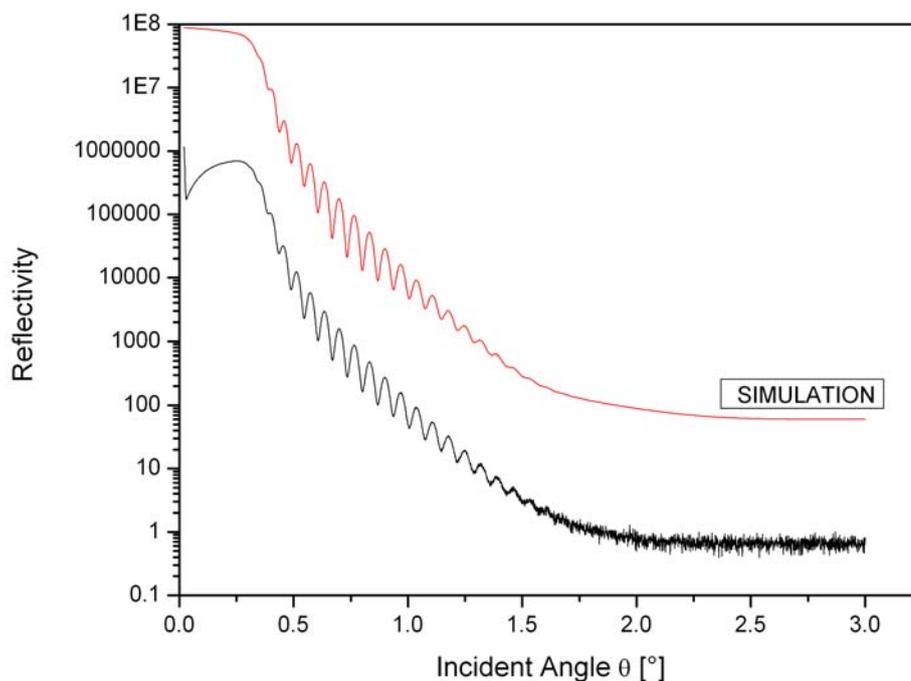
Lösungsmittel-zusammensetzung	Konz. Beschichtungs-lösung	Beschreibung der Schicht	Mittlere Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )	% der theor. Dichte
HO <sup>i</sup> Pr pur	0,4M	Stark trüb	-:-	-:-
HO <sup>i</sup> Pr + HO <sup>t</sup> Bu	0,2M	Inseln	2,4	34
	0,4M	Inseln	3,5	50
HO <sup>i</sup> Pr + 1-Bu	0,4M	klar	5,4	76,3

**Tabelle 12: Dichtebestimmung von unterschiedlichen ITO-Schichten, HO<sup>i</sup>Pr: Isopropanol, HO<sup>t</sup>Bu: tert-Butanol, 1-Bu: 1-Butanol**

Die sehr trübe Schicht aus reiner Isopropanol-Lösung konnte nicht genauer vermessen werden, da sie zu inhomogen ist und durch die ausgefallenen Pulveragglomerate eine sehr hohe Porosität aufweist. Durch die Zugabe von tert-Butanol zu einer Stammlösung von (5\*) in Isopropanol bilden sich kompaktere Schichten, welche je nach Konzentration der Beschichtungslösung 34% bzw. 50% der theoretischen Dichte aufweisen (bei 0,2 bzw. 0,4 molarer Lösung). Hierbei ist auch zu erkennen, dass ein erhöhter Lösungsmittelanteil bei der Schichtherstellung zu einer erhöhten Porosität der fertigen Schichten führt. Es ist jedoch zu beachten, dass eine zu hohe Precursorkonzentration die Trübung der Schichten verstärkt. Man muss daher stets einen Kompromiss zwischen hoher Dichte der Schicht und hoher Klarheit finden.

Die mit Abstand dichtesten Schichten mit einer relativen Dichte von über 76% ergeben sich durch die Zugabe von 1-Butanol zu der Beschichtungslösung. Dieses Ergebnis korreliert gut mit den augenscheinlichen Betrachtungen der Schichten

während der Herstellung, da diese keine Schichtfehler (Inseln, Trübungen etc.) aufweisen. Eine geringe Porosität führt daher zu optisch guten Schichten. Die Vergrößerung der Kristallite, welche durch die Zugabe der hochsiedenden Lösungsmittel entstehen, tragen zusätzlich zu den guten Eigenschaften dieser Schichten bei. In Abbildung 56 ist ein Diagramm mit den gemessenen Reflektionsintensitäten einer Schicht unter 1-Butanol-Zugabe und der entsprechenden Simulation der Werte abgebildet, anhand derer die ermittelten Dichtewerte bestimmt wurden.



**Abbildung 56: Messergebnis der Röntgenreflektometriemessung einer Schicht aus (5\*) mit 1-Butanol hergestellt (schwarz) mit entsprechendem Fit (rot)**

Man bedient sich bei dieser Technik der Reflexion von Röntgenstrahlen an und in einer dünnen Schicht unter einem geringen Einfallswinkel ( $\theta < 3^\circ$ ). Durch Interferenzen bilden sich Kurvenverläufe mit Maxima und Minima, anhand derer vergleichbar zu optischen Reflektionsmessungen Aussagen über Dicke und Dichte der Schichten getroffen werden können.

### 9.2.3. Bindungszustände und Elementverteilung

Zur genauen Bestimmung der vorliegenden Elementzustände (Bindungszustände, Verteilung, Oxidationszustände) in einer Schicht wurden XPS-Messungen an mehreren Schichten durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen in den wesentlichen Punkten miteinander überein, sodass lediglich die Daten einer Schicht angegeben sind und die entscheidenden Informationen auf die übrigen Schichten übertragen werden können.

Die untersuchte Schicht wurde aus einer 0.8 molaren Stammlösung von (5\*) in Isopropanol mit tert-Butanol auf 0,4 mol/l verdünnt. Die so erhaltenene Beschichtungslösung wurde nach der in Kapitel 9.1.3 beschriebenen Technik auf das Borosilikatglas-Substrat aufgebracht und für vier Stunden bei 500°C unter Stickstoff getempert.

In Tabelle 13 ist eine Übersicht über die Schichteigenschaften angegeben.

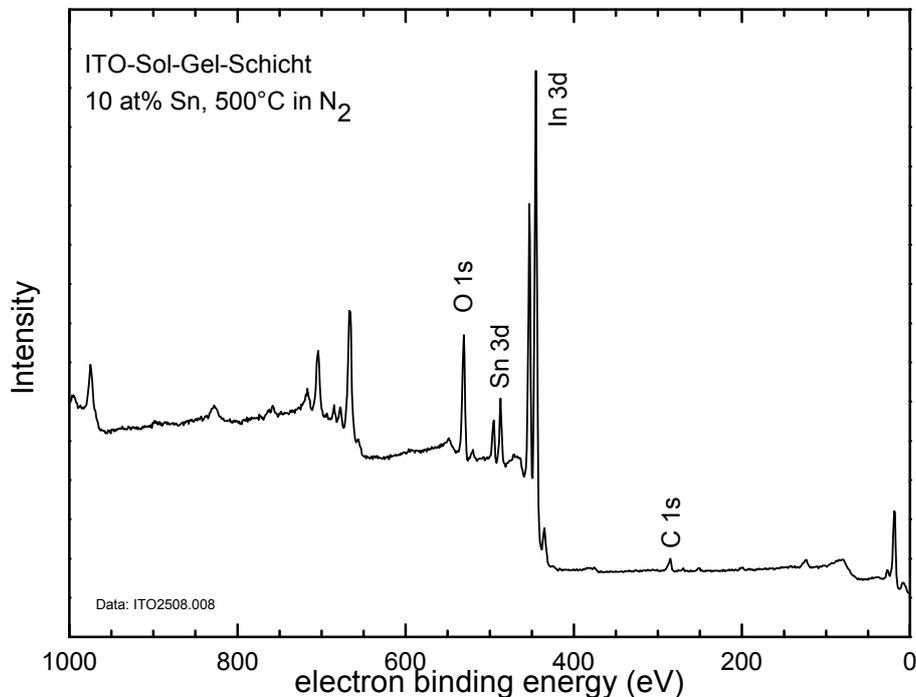
<b>Dotierung</b>	10at% Sn
<b>Konzentration der Beschichtungslösung</b>	0,4 mol/l
<b>Lösungsmittelanteile</b>	50vol% HOiPr, 50vol% HOtBu
<b>Temperaturbehandlung</b>	4h, 500°C unter N <sub>2</sub>
<b>Schichtdicke</b>	118nm

**Tabelle 13: Beschichtungsparameter der untersuchten Schicht und erhaltene Schichtdicke**

Für die Untersuchung per XPS wurde ein Probenstück von 10x10 mm aus dem mittleren Bereich der Probe herausgeschnitten. Die Messungen wurden von Dr. Frank Müller am Arbeitskreis für Experimentalphysik von Prof. Dr. Karin Jacobs an der Universität des Saarlandes durchgeführt. Da die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) eine sehr oberflächenempfindliche Methode ist,

wurde für die Analyse der tieferen Schichtbereiche die Schicht sukzessive durch Ar<sup>+</sup>-Besputterung abgetragen und weiter vermessen.

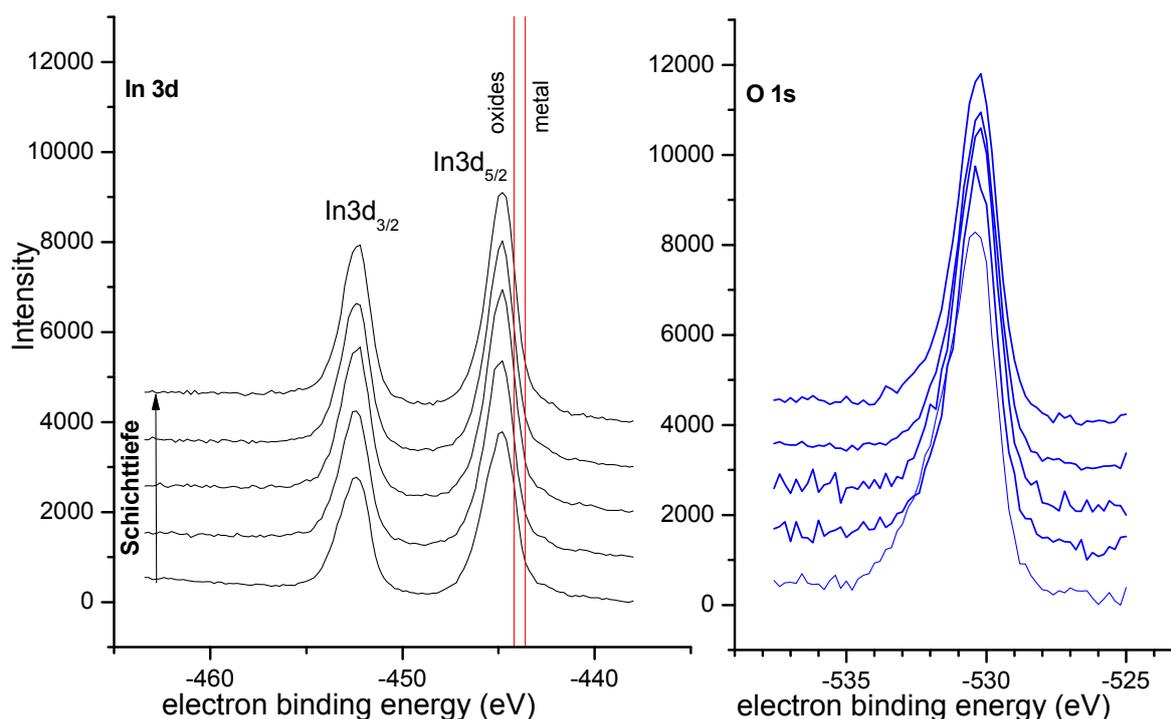
In Abbildung 57 ist das Übersichtsspektrum der XPS-Messung dargestellt.



**Abbildung 57: XPS-Spektrum (Übersicht) mit markierten O 1s, Sn 3d, In 3d und C 1s-Bereichen**

Von Interesse sind dabei die Signale der charakteristischen Linien von Sauerstoff (O1s), Zinn (Sn3d), Indium (In3d) und des Kohlenstoff (C 1s). Die geringe Intensität der C1s-Linie ist auf die geringen Kohlenstoffkontaminationen und auf Oberflächenadsorbate zurückzuführen.

Durch die Lage der Signale kann die Bindungsenergie der Elektronen sehr exakt bestimmt werden. Dadurch ist es möglich, Aussagen über die Bindungszustände der Elemente zu treffen. In Abbildung 58 sind die Signale von Indium (In 3d) und Sauerstoff (O 1s) in verschiedenen Schichttiefen vergrößert dargestellt.



**Abbildung 58: In 3d- und O 1s-Linien des XPS-Spektrums in verschiedenen Schichttiefen; rot: Referenzwerte für Metall und Oxide**

Die Signale entsprechen dabei der Elementverteilung durch die ganze Probe (etwa 120nm) in fünf Stufen. Es fällt zunächst auf, dass sich die Lagen der Signale in den einzelnen Spektren nicht ändern. Die Bindungszustände der Elemente Indium und Sauerstoff sind demnach durch die Probe konstant. Im linken Spektrum sind die Referenzlagen des metallischen und des oxidisch gebundenen  $\text{In}3d_{5/2}$ -Signals eingelegt (rote Linien). Alle fünf Spektren weisen eine  $\text{In}3d_{5/2}$ -Lage von -444.8 eV auf. Metallisches Indium weist dagegen im XPS-Spektrum eine Bindungsenergie von -443.6 eV auf [143]. Entsprechend den Literaturwerten von Indium-Zinnoxid-Schichten entspricht dies dem Wert für ein Indium im dreiwertigen Bindungszustand ( $\text{In}^{3+}$ ) im Indiumoxid  $\text{In}_2\text{O}_3$  [144,145,146,76]. Es liegt demnach kein metallisches Indium ( $\text{In}^0$ ) vor. Das 1s-Signal des Sauerstoffs ist ebenfalls bis auf leichte Variationen von 0.1 eV konstant bei 530.4 eV. Die monomodale Form des Signals deutet auch nicht auf eine Überlagerung mehrerer Signale hin, sodass die Oxidationszustände in allen gemessenen Tiefenbereichen konstant bleiben.

In Abbildung 59 sind die Sn3d-Regionen der XPS-Spektren vergrößert dargestellt.

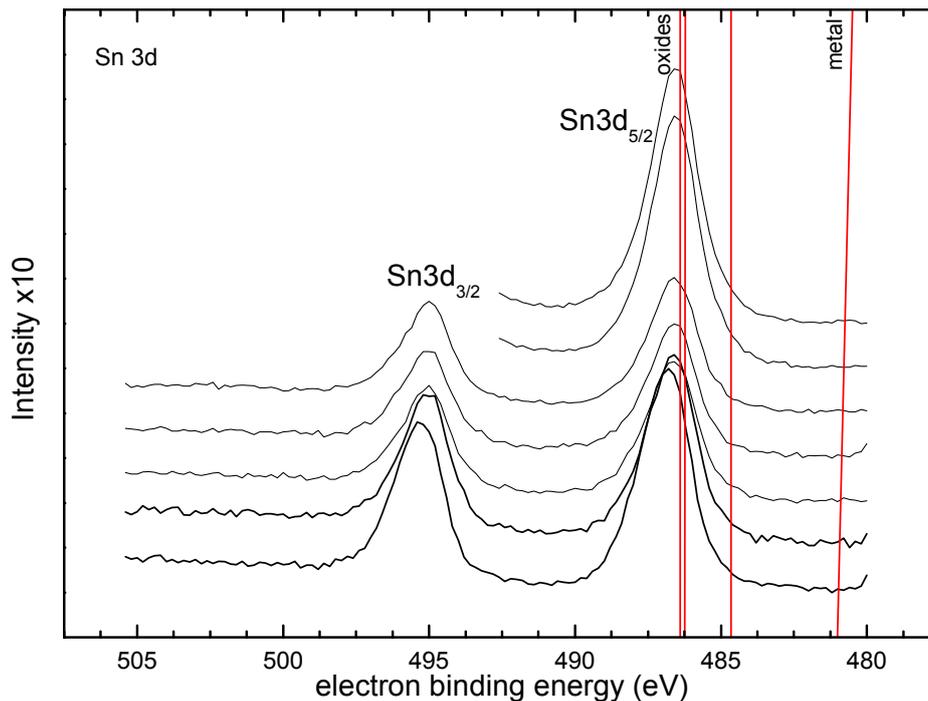


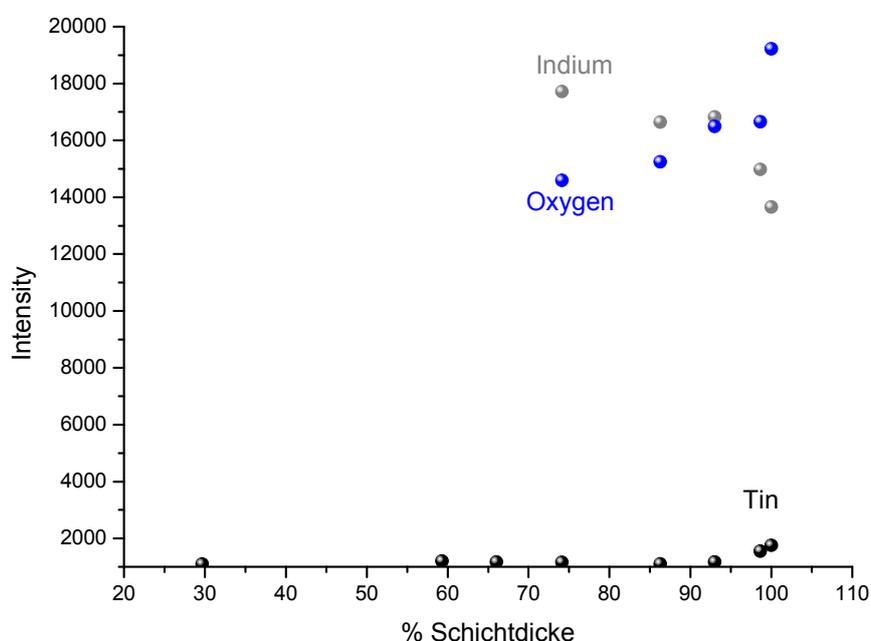
Abbildung 59: Sn3d-Region der XPS-Spektren

Auch in diesem Fall ist keine Verschiebung der Signale bei sich ändernder Schichttiefe feststellbar. Das Signal der Sn3d<sub>5/2</sub>-Linie bleibt im Bereich von 486.4 eV ( $\pm 0.1$  eV). Auffällig ist, dass es sich wiederum um ein einfaches Signal ohne Überlagerungen handelt. Es ist also wiederum von einem einzigen Bindungszustand des Zinns auszugehen. Das Sn3d<sub>5/2</sub>-Signal für metallisches Zinn (Sn<sup>0</sup>) ist bei 484.9 eV zu erwarten, während die Lagen der beiden oxidischen Zustände (Sn<sup>IV</sup>, Sn<sup>II</sup>) bei höheren Bindungsenergien sehr eng beieinander liegen (486.8 eV bzw. 485.6 eV) [30,147,149]. Die gemessenen Werte des Sn3d<sub>5/2</sub>-Signals liegen bei 486.4 eV. Es wird demnach lediglich SnO<sub>2</sub> in der Schicht detektiert.

Ausgehend von den vorherigen Überlegungen und den Messergebnissen der Festkörper-<sup>119</sup>Sn-NMR-Messungen ist von dem Vorhandensein von metallischem Zinn auszugehen. Die Tatsache, dass in den XPS-Messungen keine metallischen Anteile detektiert wurde, kann in der Energieauflösung der Messgeräts begründet liegen, da dieses nicht mit einer monochromatisierten Strahlungsquelle arbeitet und somit durch die Überlagerung von Seitenbanden die sehr kleinen Signale des metallischen Zinn nicht detektiert werden können. Es kann jedoch auch vermutet werden, dass durch eine weitgreifende Oxidation bei der Schichttemperung die vorhandenen Sn<sup>0</sup>-Anteile trotz einer Temperung unter Inertgas weiter oxidiert

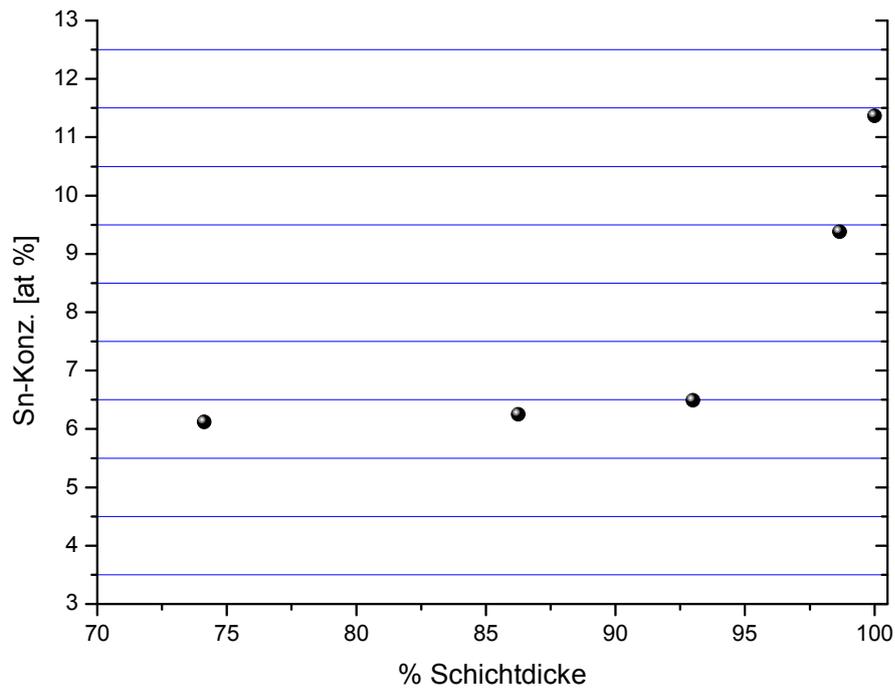
werden. Es würde somit eine Konkurrenzsituation zwischen der Oxidationsreaktion des Zinns und dem interstitiellen Einbau von Sauerstoff in das Oxidgitter aufkommen.

Im Weiteren werden die Verhältnisse der untersuchten Elemente Indium, Zinn und Sauerstoff in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht. Es können somit Rückschlüsse über Konzentrationsunterschiede innerhalb der Probe getroffen werden. In Abbildung 60 sind die Signalintensitäten der drei Elemente gegen die Schichtdicke (120nm) aufgetragen. Eine Schichtdicke von 100% entspricht dabei dem oberen Bereich der Schicht. Durch schrittweise Besputterung der Probe mit Argonionen wurde die Schicht abgetragen und wiederholt analysiert.



**Abbildung 60: Signalintensitäten von Indium, Zinn und Sauerstoff in Abhängigkeit der Schichtdicke in Prozent**

In den oberflächennahen Regionen ist eine erhöhte Konzentration an Sauerstoff zu finden. Ebenfalls erkennt man eine Verarmung an Indium und eine erhöhte Zinnkonzentration nahe der Oberfläche. Unterhalb einer Schichtdicke von etwa 90% stellt sich ein Gleichgewicht im Metallverhältnis ein. Anhand der Intensitäten der Signale von Indium und Zinn kann das reale Metallverhältnis und somit die Konzentration des Dotiermittels Zinn innerhalb der Schicht bestimmt werden (Abbildung 61).



**Abbildung 61: Verlauf der Sn-Konzentration (Sn/[In+Sn]) im Probenquerschnitt**

Nahe der Oberfläche ist eine erhöhte Konzentration an Zinn zu erkennen (ca. 11,5 at%). Diese fällt bis zu einer Schichtdicke von 90% auf einen Wert von etwa 6,3 at% ab, was einem oberflächennahen Bereich von 12 Nanometern entspricht. Die Ausgangskonzentration an Zinn in der Precursorlösung betrug 10 at%. Beachtet man die Löslichkeitsgrenze von Sn in  $\text{In}_2\text{O}_3$  von 6-8%, so scheint das überschüssig vorhandene Zinn an der Schichtoberfläche bzw. an den Korngrenzen des Indiumoxids segregiert vorzuliegen, während im restlichen Schichtmaterial ein gesättigtes Indiumoxidgitter vorliegt. Bei dieser Art von Messung muss jedoch beachtet werden, dass die Daten durch Oberflächenrelaxationen der Probe und durch Sputtereffekte beim Abtragen von Schichtmaterial verändert werden. Die Akkumulation von Zinn nahe der Schichtoberfläche ist ein bekanntes Phänomen, welches bei der Untersuchung von ITO durch XPS zu beobachten ist [38,145,150].

### 9.2.4. Elektrische Charakteristik

Eine wesentliche Eigenschaft von TCO-Schichten, welche sie so interessant für zahlreiche Anwendungen macht, ist ihre hohe elektrische Leitfähigkeit. Während des Herstellungsprozesses von Indium-Zinnoxid (ITO) werden freie Ladungsträger (Elektronen) gebildet, wodurch der Werkstoff n-halbleitende Eigenschaften erhält. Dieser komplexe Prozess hängt von einigen wichtigen Faktoren ab, deren Einfluss in diesem Kapitel genauer untersucht wird. Neben der hohen Reinheit des Materials sind dies die Konzentration und der effektive Einbau des Dotiermittels Zinn, die Dicke und Dichte der Schicht und die Temperaturbehandlung nach dem eigentlichen Beschichtungsprozess. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Herstellung von ITO-Schichten sieht eine einstufige Ofenbehandlung unter Inertgasatmosphäre ohne anschließende Reduzierung des Materials vor, weshalb der Einfluss der Temperbedingungen auch mit der konventionellen Technik (Auskristallisieren an Luft mit anschließender Reduzierung) verglichen wird.

#### Einfluss der Dotierkonzentration

In Tabelle 14 ist der Einfluss der Konzentration an Zinn auf den elektrischen Widerstand der fertigen ITO-Schichten angegeben. Alle Schichten wurden aus einer 0,4 molaren Beschichtungslösung von (5\*) mit gleichen Anteilen an Isopropanol und 1-Butanol hergestellt und unter Stickstoffatmosphäre getempert.

Sn-Gehalt	Flächenwiderstand	Schichtdicke	Spez. Schichtwiderstand
6 at%	320,88 $\Omega_{sq}$	41	1,32 x 10 <sup>-3</sup> $\Omega cm$
8 at%	291,28 $\Omega_{sq}$	45	1,31 x 10 <sup>-3</sup> $\Omega cm$
10 at%	276,6 $\Omega_{sq}$	41	1,13 x 10 <sup>-3</sup> $\Omega cm$

**Tabelle 14: Elektrische Widerstände der ITO-Schichten bei untersch. Sn-Konzentrationen**

Die Vermessung der Schichten erfolgte zeitnah nach dem Abkühlen des Ofens bei konstanten Temperaturbedingungen (20°C). Die Dicken der Schichten wurden ellipsometrisch bestimmt. Man erkennt einen deutlichen Abfall des

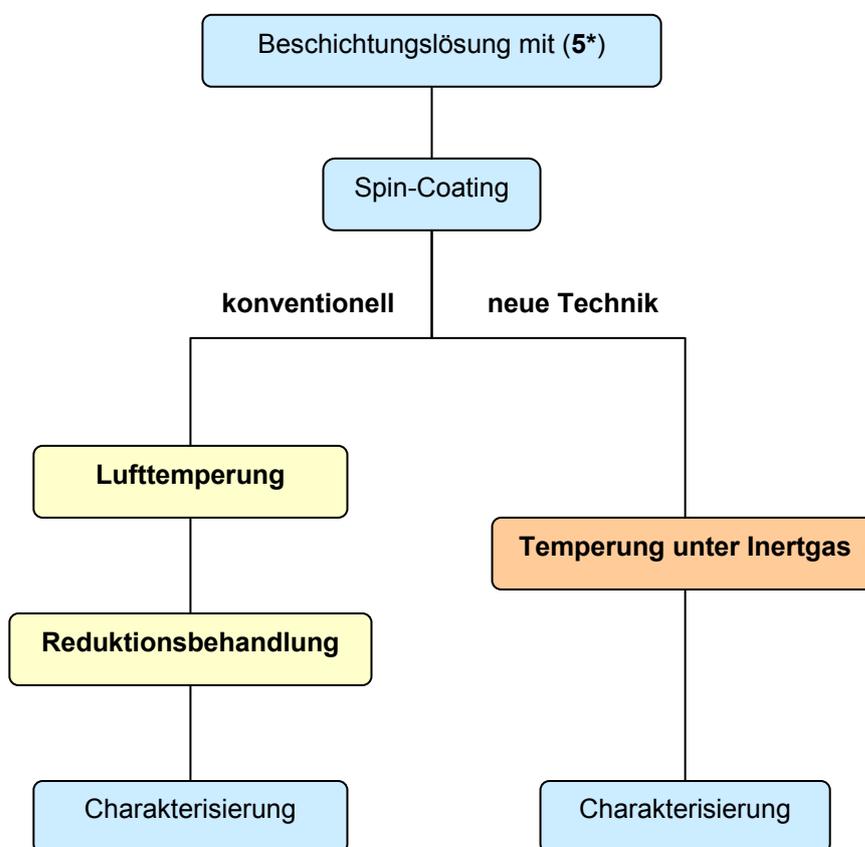
Flächenwiderstandes bei steigender Sn-Konzentration von etwa  $320 \Omega_{sq}$  (6 at%) auf  $276 \Omega_{sq}$  (10 at%). Die Dicke der Schichten ändert sich durch die Variation der Dotierkonzentration nicht, weshalb auch die Werte der spezifischen Schichtwiderstände die gleiche Tendenz aufweisen. Bei einer Konzentration von 10 at% Sn liegt der geringste gemessene Widerstand bei  $1,13 \times 10^{-3} \Omega_{cm}$ . Die erhaltenen spezifischen Widerstandswerte liegen im Bereich der üblicherweise erreichten Widerstandswerte für ITO-Sol-Gel-Schichten von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4} \Omega_{cm}$  [1,3, 70], welche nach der konventionellen Technik jedoch erst durch eine abschließende Reduktionsbehandlung erreicht werden. Diese ist durch das in dieser Arbeit entwickelte Konzept nicht mehr nötig.

### **Vergleich mit konventioneller Technik**

Bei einem zweistufigen Temperaturbehandlungsprozess für konventionell hergestellte ITO-Sol-Gel-Schichten wird in einem ersten Schritt das amorphe Schichtmaterial bei Temperaturen von üblicherweise über  $400^\circ\text{C}$  an Luft auskristallisiert und Verunreinigungen weitestgehend heraus gebrannt. Sowohl Indium, als auch Zinn liegen anschließend in ihrem stabilsten Oxidationsstufen vor ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ). Die Bildung der freien Ladungsträger erfolgt im Wesentlichen erst bei der anschließenden Temperaturbehandlung im Bereich von  $300^\circ\text{C}$  unter Zugabe eines reduzierenden Gasgemisches, wie Formiergas ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ ). Dabei bilden sich unter anderem Sauerstoffleerstellen im Gitter.

Um die Auswirkungen und Unterschiede zwischen dieser konventionellen Behandlungstechnik und der hier verwendeten, einstufigen Temperaturbehandlung vergleichen zu können, wurde das Precursorsystem (5\*) auch in der konventionellen Behandlungstechnik verwendet. Es wurden mehrere Glassubstrate in gleicher Weise mit einer Beschichtungslösung von (5\*) beschichtet und den beiden unterschiedlichen Temperprozessen unterzogen. Somit ist es möglich, den unmittelbaren Einfluss der Temperaturbehandlung auf Schichten mit gleichen Ausgangsmaterialien zu untersuchen.

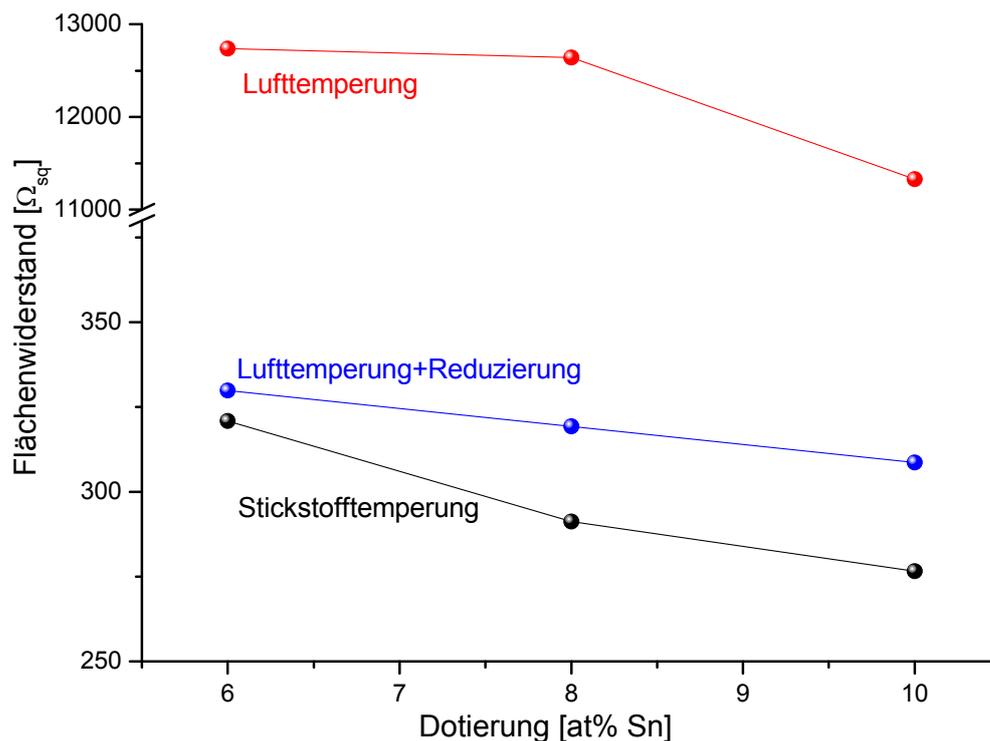
Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 62 ein Flussdiagramm des beschriebenen Versuchsaufbaus dargestellt.



**Abbildung 62:** Flussdiagramm des Versuchsaufbaus zum Vergleich der Herstellungstechniken für ITO; Beide Verfahren wurden aus einer Beschichtungslösung aus (5\*) hergestellt. links: Konventionelle Technik mit Reduktionsbehandlung; rechts: Neue Technik mit einstufiger Temperung unter Inertgas.

Beide Schichttypen wurden entsprechend der im experimentellen Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise aus einer 0,4 molaren Beschichtungslösung von (5\*) mit unterschiedlichen Zinnkonzentrationen aus gleichen Volumenanteilen aus Isopropanol und 1-Butanol hergestellt und für vier Stunden bei 500°C an Luft, bzw. unter Stickstoffatmosphäre getempert. Anschließend wurden die luftgetemperten Proben für eine halbe Stunde bei 300°C unter Formiergas aktiviert.

In Abbildung 63 sind die Durchschnittswerte der Widerstandsmessungen nach den Ofenbehandlungen von ITO-Schichten mit einer Dotierung von 6, 8 und 10 at% Sn in ein Diagramm eingetragen.



**Abbildung 63: Vergleich der Flächenwiderstände von ITO-Schichten mit unterschiedlichen Sn-Konzentrationen nach Ofenbehandlungen an Luft (rot), Luft und Formiergas (95/5) (blau) und unter Stickstoff (schwarz)**

Bei dem einstufigen Prozess wird eine äquivalente Gelschicht aus (5\*) direkt einer Temperaturbehandlung unter Inertgasatmosphäre unterzogen. Nach der Disproportionierung von  $\text{Sn}^{2+}$  zu metallischem Zinn und  $\text{Sn}^{4+}$  und einer einhergehenden Kristallisation und Oxidation in einer Sauerstoffarmen Atmosphäre werden freie Elektronen gebildet, welche einen Ladungstransport ermöglichen.

In allen drei Verläufen nehmen die Flächenwiderstände mit zunehmender Zinnkonzentration ab. Die geringsten Widerstandswerte wurden bei einer Dotierkonzentration von 10 at% Sn gemessen. Weiterhin ist ein starker Abfall des Flächenwiderstandes nach der Reduzierung der an Luft kristallisierten Schichten von mehreren  $\text{k}\Omega_{sq}$  auf wenige hundert  $\Omega_{sq}$  zu erkennen. Eine Kristallisation der Sol-Gel-Schichten aus einer Beschichtungslösung aus (5\*) an Luft führt zu einer Oxidation der zweiwertig vorliegenden Zinnkomponenten zu vierwertigem Zinn. Erst durch den anschließenden Reduktionsprozess erreicht das ITO seine guten leitfähigen Eigenschaften.

Die nach diesem klassischen Prozess behandelten Schichten weisen jedoch weiterhin **einen höheren Flächenwiderstand** auf, als die unter Stickstoff getemperten Proben. Diese erreichen bei einer Dotierung mit 10 at% Sn einen Wert von 276,6  $\Omega_{sq}$ . Die Bestimmung der Schichtdicken von beiden Probengruppen ergab, dass diese nahezu identisch sind und die unterschiedliche Ofenbehandlung daher keinen Effekt darauf ausübt. In Tabelle 15 sind einige Werte der Widerstands- und Schichtdickenmessungen zusammengefasst.

Dotierung	Temperung	Schichtdicke [nm]	Flächenwiderstand [ $\Omega_{sq}$ ]	Spez. Schichtwiderstand [ $\Omega_{cm}$ ]
10 at% Sn	<b>Unter Stickstoff</b>	41	276,6	$1,13 \times 10^{-3}$
10 at% Sn	<b>an Luft+ Reduzierung</b>	42	308,72	$1,30 \times 10^{-3}$

**Tabelle 15: Vergleichswerte beider Behandlungsarten**

Es ist demnach möglich, effizientere ITO-Schichten mit höherer elektrischer Leitfähigkeit durch die Verwendung des Precursorsystems (5\*) mit einer anschließenden, einstufigen Stickstofftemperung herzustellen, als es mit vollständig durchoxidierten und anschließend reduzierten Schichten machbar ist. Durch weitere Optimierung der Prozessparameter ist es sehr wahrscheinlich, dass die Widerstandswerte in einen Bereich von wenigen  $10^{-4} \Omega_{cm}$  verringert werden können. Hierzu zählen unter anderem die Konzentration und Zusammensetzung der Beschichtungslösung, die Beschichtungstechnik und deren Parameter, sowie die Temperbedingungen (Atmosphäre, Temperatur, Zeit, Anzahl der Stufen). Dies konnte im Zeitrahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter entwickelt werden.

### **Mehrfachschichten**

Durch wiederholtes Auftragen einer Beschichtungslösung mit anschließender Aushärtung im Ofen erhöht sich die Gesamtschichtdicke und somit die Gesamtzahl der freien Ladungsträger. Somit ist es möglich, den Flächenwiderstand  $R_{sq}$  einer ITO-Schicht zu verringern. Durch die gleichzeitige Zunahme der Schichtdicke bleibt der für diese Arbeit interessantere Wert des spezifischen Widerstandes jedoch nahezu

unverändert [71,23]. Diese proportionale Änderung des Flächenwiderstandes wird auch durch die in Tabelle 16 angegebenen Widerstandswerte von hergestellten Doppelschichten bestätigt.

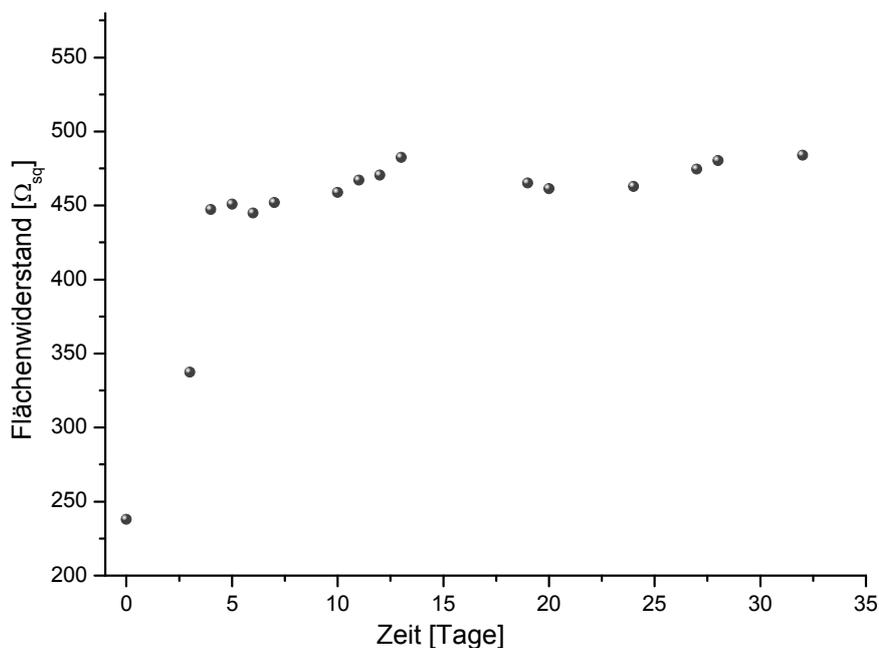
Anzahl d. Schichten	Schichtdicke [nm]	Flächenwiderstand [ $\Omega_{sq}$ ]	Spez. Widerstand [ $\Omega_{cm}$ ]
1	107	350,28	$3,75 \times 10^{-3}$
2	224	173,3	$3,88 \times 10^{-3}$

**Tabelle 16: Änderung des Flächenwiderstandes bei Doppelbeschichtung. Schichten aus HO<sup>i</sup>Pr + HO<sup>i</sup>Bu mit 10 at% Sn in 0,4 molarer Beschichtungslösung**

Durch die Verdopplung der Schichtdicke nach dem zweiten Beschichtungsvorgang halbiert sich entsprechend der Flächenwiderstand der ITO-Schicht durch die erhöhte Zahl freier Ladungsträger ( $e^-$ ), während der spezifische Widerstand annähernd konstant bleibt.

### Alterung

Eine Besonderheit von ITO-Schichten aus dem Sol-Gel-Prozess ist die zeitliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nach ihrer Herstellung. Der Widerstand solcher über Spin-Coating oder Dip-Coating hergestellter Schichten steigt deutlich an und stabilisiert sich erst nach mehreren Tagen auf einen konstanten Wert. Dies geschieht aufgrund von Schichtrelaxationen der frischen hergestellten Schicht und der schrittweisen Anlagerung von Feuchtigkeit auf der Schichtoberfläche und in den Poren [1,70,24]. Dieses Phänomen ist auch bei den vorgestellten Schichten zu beobachten, wie in Abbildung 64 zu erkennen ist.



**Abbildung 64: Zeitlicher Verlauf des Flächenwiderstandes**

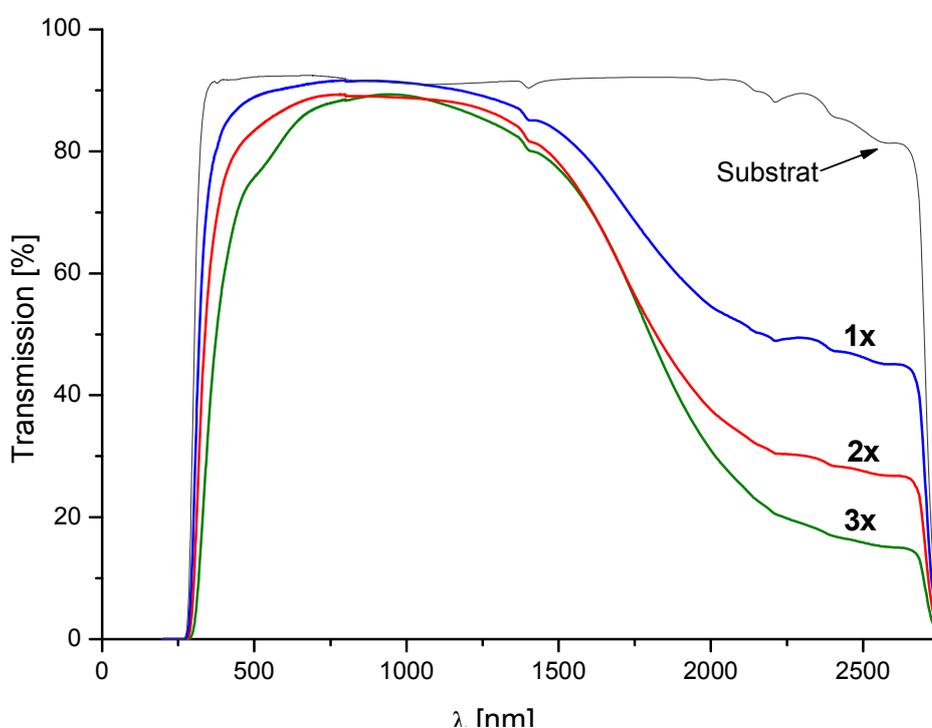
Nach einem steilen Anstieg innerhalb von fünf Tagen hat sich der Flächenwiderstand der ITO-Schicht nahezu verdoppelt und verbleibt auf diesem Niveau. Durch eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur und einer längeren Ausheizzeit ist es möglich, diesen Effekt durch die Vergrößerung der Kristallite und eine Verdichtung des Materials zu verringern. Es ist bei Literaturangaben stets zu beachten, in welchem Zeitraum die Widerstandsmessungen durchgeführt wurden und welche Ofenbehandlung das Indium-Zinnoxid erfahren hat.

### 9.2.5. Optische Charakteristik

Die optischen Eigenschaften von Indium-Zinnoxidschichten werden im Wesentlichen durch ihre Transmission im sichtbaren Bereich der Spektrums und die Reflexion von Infrarotstrahlung bestimmt. Dabei korreliert die Reflexion im Infrarotbereich entsprechend der Drude-Theorie mit der Zahl der freien Ladungsträger und somit auch mit der elektrischen Leitfähigkeit des Materials. Für optoelektronische Anwendungen ist jedoch auch eine ausreichende Transmission des sichtbaren Lichts von entscheidender Bedeutung. Diese verringert sich jedoch mit steigender Schichtdicke, während der elektrische Widerstand gleichzeitig abnimmt. Somit

können für jede Anwendung die erforderlichen Werkstoffeigenschaften eingestellt werden.

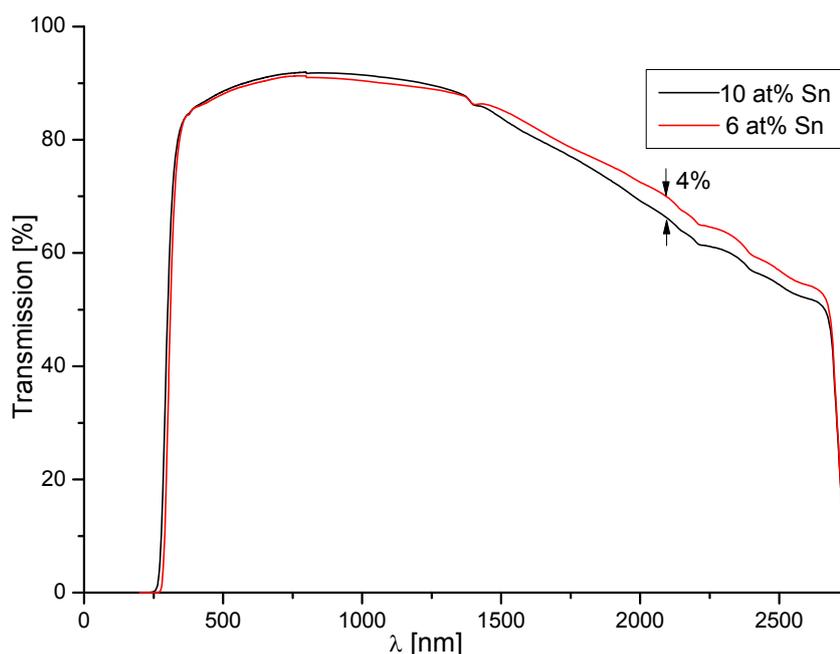
In Abbildung 65 ist das UV-vis-NIR-Transmissionsspektrum eines mehrfach beschichteten Glassubstrats abgebildet. Die Schichten wurden aus einer 0,4 molaren Lösung von (5\*) in Isopropanol und Diacetonalkohol aufgetragen und nach jedem Beschichtungsschritt für vier Stunden bei 500°C unter Stickstoffatmosphäre getempert. Der Vorgang wurde dreimal wiederholt und nach jedem Zyklus ein Spektrum aufgenommen. Zum Vergleich ist zusätzlich das Transmissionsspektrum eines unbeschichteten Borosilikatglas-Substrates dargestellt.



**Abbildung 65: UV-vis-NIR-Spektrum eines mehrfach beschichteten Substrats (x = Anzahl der Schichten); Dicke der Einzelschicht: 80 nm**

Durch eine Vergrößerung der ITO-Schichtdicke durch Mehrfachbeschichtungen steigt auch die Zahl der freien Ladungsträger in der Schicht, welche entsprechend der Drude-Theorie die Infrarotstrahlung reflektieren können. Nimmt man die in der Schicht stattfindende Absorption der Strahlung als gering an, so entspricht der verminderten Transmission der IR-Strahlung bei steigender Schichtdicke eine Erhöhung der Reflexion durch die kollektive Schwingungsanregung der freien Elektronen im Halbleitermaterial.

Beim Vergleich des elektrischen Widerstandes von Schichten mit unterschiedlicher Dotierkonzentration (6, 8, 10 at% Sn) konnte bereits der Einfluss des Dotiermittels Zinn in ITO verdeutlicht werden. Der spezifische Widerstand verbessert sich mit zunehmender Konzentration an Zinn von  $1,32 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  (6 at% Sn) auf  $1,13 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  (10 at% Sn). Dementsprechend ist die IR-Reflexion in den jeweiligen UV-vis-NIR-Spektren für die Schichten mit geringerem Widerstand um 4 bis 5% höher (Abbildung 66).

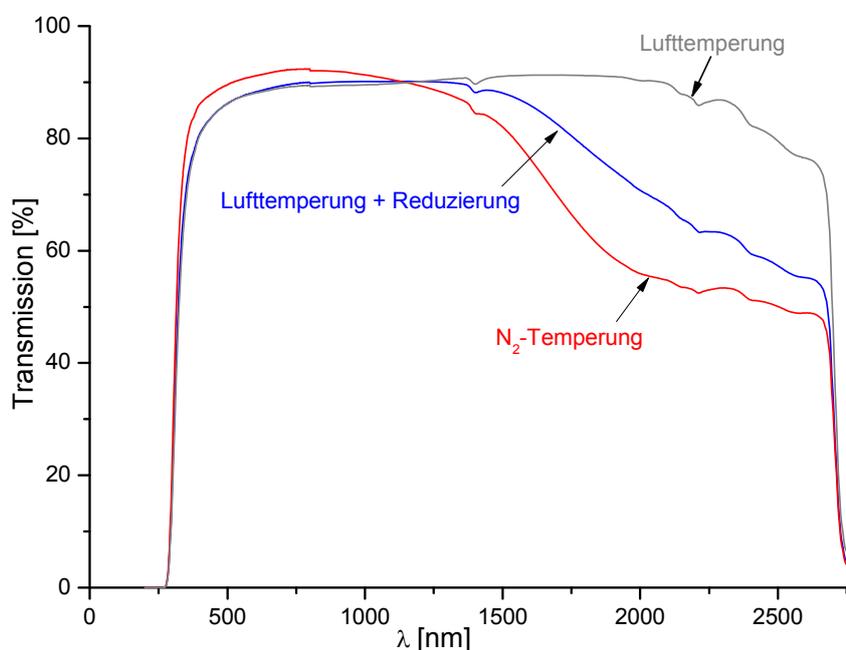


**Abbildung 66: UV-vis-NIR-Diagramme von ITO-Schichten mit 6 und 10 at% Sn**

Die Schichtdicken der beiden Proben sind in diesem Fall identisch (41nm), sodass der Unterschied in der Stärke der IR-Reflexion ausschließlich auf die unterschiedliche Anzahl freier Ladungsträger zurückzuführen ist. Die Transmission im sichtbaren Bereich liegt mit 90% in einem sehr guten Bereich.

Anhand der in Kapitel 9.2.4 beschriebenen Widerstandsmessungen konnte gezeigt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit der aus (5\*) hergestellten ITO-Schichten nach Aushärtung in Stickstoffatmosphäre bessere Werte erreicht, als es mit der konventionellen Ofenbehandlung (Kristallisation an Luft mit anschließender Reduzierung unter Formiergas) möglich ist. In Abbildung 67 sind die Transmissionsspektren von Schichten mit entsprechender Ofenbehandlung

abgebildet. Beide Proben wurden in gleicher Weise aus einer 0,4 molaren Lösung von (5\*) in gleichen Volumenanteilen von Isopropanol und Diacetonalkohol hergestellt und in der jeweiligen Ofenatmosphäre entsprechend getempert.



**Abbildung 67: UV-vis-NIR-Spektren von ITO-Schichten: an Luft kristallisiert (grau), anschließend unter Formiergas reduziert (blau); unter N<sub>2</sub> getempert (rot)**

Es fällt zunächst auf, dass die IR-Reflexion der konventionell behandelten ITO-Schicht nach der Reduzierung mit Formiergas (95%N<sub>2</sub>, 5%H<sub>2</sub>) stark zunimmt (graue und blau Kurve). Dies korreliert mit Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Bildung frei beweglicher Elektronen bei der Reduktionsbehandlung. Die Transmission im sichtbaren Spektralbereich ändert sich dabei kaum (87%) und liegt deutlich unter der Transmission der N<sub>2</sub>-getemperten Probe (rot, 91%). Im Infrarotbereich erkennt man eine wesentlich stärkere IR-Reflexion der einstufig ausgehärteten ITO-Schichten, als die reduzierte Probe, was darauf hindeutet, dass eine erhöhte Anzahl freier Ladungsträger gebildet wurde. Dieses Ergebnis entspricht auch den Widerstandsmessungen im vorherigen Kapitel.

Mit der Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Technik gelingt es somit auch, die optischen Eigenschaften der Schichten hinsichtlich der Transmission im sichtbaren Bereich, als auch die IR-Reflexion von ITO-Schichten zu verbessern.

## Brechungsindex

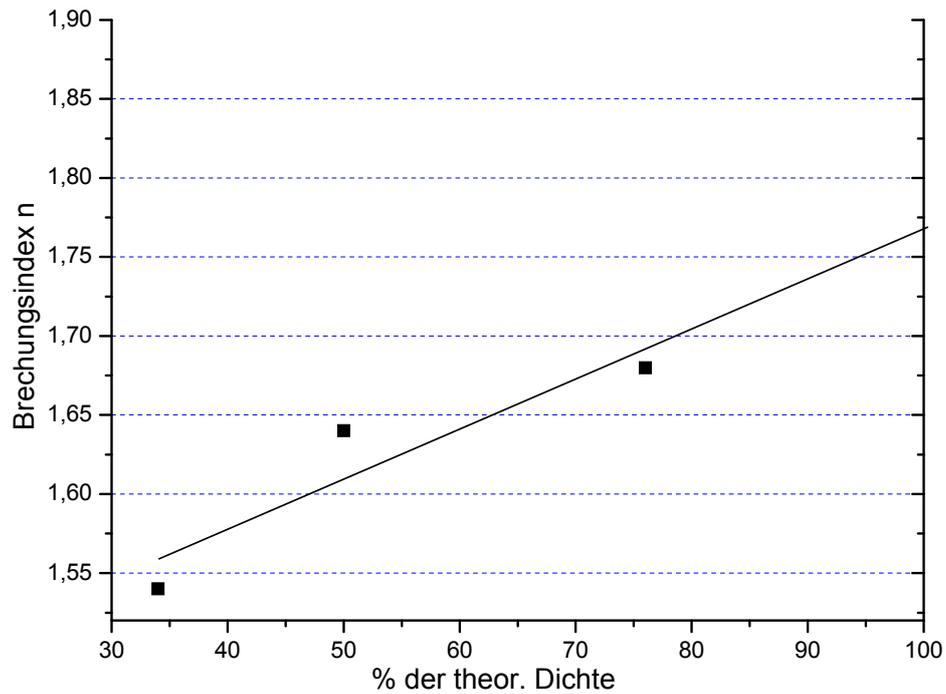
Die Literaturangaben für den Brechungsindex  $n$  von ITO-Schichten im sichtbaren Bereich ( $\lambda = 546.04 \text{ nm}$ ) variieren in einem weiten Bereich von 1,8 bis 2,1 [4] für gesputterte Schichten mit hoher Dichte. Er hängt im wesentlichen ab von der Dotierkonzentration und der Abscheidungstemperatur, und somit von der Dichte des Materials. Üblicherweise wird  $n$  für kompaktes Indium-Zinnoxid mit 1,8 bis 1,9 angegeben. Bei der Sol-Gel-basierten Herstellung verringert sich der Wert durch die geringere Dichte der Schichten.

In Tabelle 17 werden die durch Röntgenreflektometrie ermittelten Dichten der hergestellten ITO-Schichten mit dem jeweiligen Brechungsindex der Schicht verglichen. Dieser wurde durch Messungen an einem Ellipsometer bestimmt.

% der theor. Dichte	Brechungsindex (bei $\lambda = 546.04 \text{ nm}$ )
34	1,54
50	1,64
76	1,68

**Tabelle 17: Brechungsindex in Abhängigkeit der Dichte**

Man erkennt einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Dichte einer Schicht und dem ermittelten Brechungsindex. Trägt man nun diese Werte in einem Diagramm gegeneinander auf und extrapoliert die Werte linear, so ergibt sich bei maximaler Dichte (100%) ein geschätzter maximaler Brechungsindex von 1,78 (Abbildung 68).



**Abbildung 68: Extrapolation des Brechungsindex bei maximaler Dichte**

Dieser Wert gleicht den literaturbekannten Werten für  $n$ , wobei zu beachten ist, dass es sich hierbei lediglich um eine grobe Abschätzung handelt. Es ist aber zu erkennen, dass der Brechungsindex der in dieser Arbeit vorgestellten ITO-Schichten bei entsprechend hoher Dichte den üblichen Werten von hochverdichteten Schichten entspricht.

### 9.3. Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde der zuvor synthetisierte und beschriebene ITO-quasi-Single-Source-Precursor (5\*) zur Herstellung von Indium-Zinnoxidschichten auf Glassubstraten verwendet. Durch die besondere Behandlungstechnik mit einem einstufigen Temperprozess unterscheidet sich die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Verfahrensweise deutlich von den üblichen Herstellungsmethoden für ITO-Sol-Gel-Schichten.

Durch Variation der Lösungszusammensetzung konnten optisch hochwertige ITO-Schichten mit minimaler Trübung und hoher Dichte hergestellt werden. Die elektrischen Leitfähigkeitswerte liegen mit einem Widerstand von  $1,1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  bei der einstufigen Temperaturbehandlung über denen der konventionell hergestellten Schichten ( $1,3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ), die eine anschließende Reduzierung notwendig macht. Sie zeigen des Weiteren eine verbesserte Transmission im sichtbaren Spektralbereich von über 90% bei einer Schichtdicke von 40 Nanometern, sowie eine verstärkte Reflexion im nahen Infrarotbereich. Durch die Herstellung von Mehrfachsichten kann zudem der Flächenwiderstand der ITO-Schichten weiter gesenkt werden.

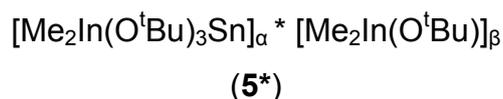
Die erhaltenen Resultate zeigen deutlich, dass durch die Entwicklung dieses Konzepts zur Herstellung von ITO-Materialien beginnend mit dem Design des Precursors, bis hin zur gezielten Temperaturbehandlung der aufgetragenen Schichten, eine deutliche Verbesserung der Schichteigenschaften erreicht werden konnte. Durch weitere Optimierungen des Precursors- und Beschichtungssystems können die optischen und elektrischen Schichteigenschaften noch weiter gesteigert werden, um das Potential dieses Prozesses weiter auszuschöpfen. Hierzu zählen eine verbesserte Zusammensetzung der Beschichtungslösung, die konsequentere Vermeidung von Sauerstoffverunreinigungen in der Ofenatmosphäre, und eine Optimierung in der Herstellung von Mehrfachsichten durch unterschiedliche Techniken.

## 10. Verwendung redispergierter Beschichtungssole

Die direkte Auftragung von ITO-Sol-Gel-Schichten auf Glassubstrate erlaubt die Herstellung dünner, elektrisch leitfähiger und transparenter Schichten. Dennoch hat sich diese Technik bislang noch nicht gegen die etablierten Vakuumbeschichtungs-techniken durchsetzen können, da durch die Sol-Gel-Technik nur sehr dünne Schichten von wenigen Nanometern hergestellt werden können. Durch Mehrfachbeschichtungen ist es möglich, die Schichtdicke auf einige Mikrometer zu erhöhen, was jedoch mit einem erheblichen zeitlichen und damit finanziellen Aufwand verbunden ist. Zudem erfordert die Kristallisation des amorphen Gels hohe Temperaturen. Da in der heutigen Zeit Glas vermehrt durch weniger temperaturstabile Polymere als Werkstoff für Displayscheiben ersetzt wird, müssen neue Methoden im Bereich der Sol-Gel-Technik entwickelt werden, um hohe Schichtdicken bei niedrigen Temperaturen (<200°C) auftragen zu können.

Eine elegante Möglichkeit hierfür bietet die am Leibniz Institut für Neue Materialien (INM) entwickelte Technik mit redipergierten Beschichtungssolen [31,32,33]. Nach der Herstellung von ITO-Pulvern durch Sol-Gel- oder Ausfällungstechniken werden diese bei entsprechend hohen Temperaturen kristallisiert und anschließend reduziert. Die so gewonnen, nanokristallinen ITO-Nanopartikel werden in einem weiteren Schritt durch die Zugabe von Oberflächenmodifikatoren redispergiert. Durch die Zugabe eines polymerisierbaren Bindemittels und weiteren Additiven zu einer alkoholischen Suspension der ITO-Partikel entsteht eine Beschichtungslösung mit bestimmtem Massengehalt an ITO (<50 wt%). Nach dem Auftragen der Lösung auf das Substrat (Glas, Polymer) nach den üblichen Methoden (Spin-, Dip-coating, Sprühen) können die Schichten anschließend bei geringen Temperaturen (<130°C) oder durch UV-Bestrahlung ausgehärtet werden. Durch das Bindemittel und einen hohen Feststoffanteil der Suspension können Einzelschichten von > 500nm Dicke mit einem spezifischen Widerstand von  $9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  und hoher Transmission im optischen Spektralbereich hergestellt werden [148].

Die Beschichtungstechnik mit redispergierten Beschichtungssolen wurde mit ITO-Pulvern aus dem in dieser Arbeit entwickelten Precursorsystem (5\*) mit einer Zinn-Konzentration von 10 at% durchgeführt.



Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden ebenso Schichten aus kommerziell erzeugten ITO-Nanopartikeln hergestellt. Die Beschichtungslösung und die fertigen Schichten wurden eingehend charakterisiert.

## 10.1. Experimentelle Beschreibung

### 10.1.1. Herstellung der ITO-Nanopartikel

Aus 14,2g des Precursors (5\*) mit 10 at% Sn wurde durch Zugabe von 80,2ml Isopropanol eine 0,8 molare Lösung unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Durch die langsame Zugabe von 3ml eines Wasser/Isopropanolgemisches im Verhältnis 1:2 wurde die Hydrolyse und Kondensation von (5\*) eingeleitet. Das amorphe Oxid-Hydroxid fällt in Form von farblosen Pulverpartikeln aus.

Die alkoholische Suspension wurde anschließend für 24 Stunden bei 50°C an Luft unter ständigem Rühren eingeengt, bis alle flüssigen Bestandteile verdampft sind und ein feinpulveriger Feststoff zurückbleibt. Nach einer weiteren Trocknung für vier Stunden bei 110°C wurde das farblose Pulver (9,412g) zur weiteren Homogenisierung gemahlen.

Die anschließende Temperung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre für fünf Stunden bei 500°C, wodurch sich das Erscheinen des Pulvers von farblos zu grau-blau mit leichtem Grünstich ändert. Nach mehreren Probenentnahmen beträgt die Restmasse des kristallinen ITO-Pulvers 5,19g.

Zur Herstellung der Referenzprobe wurde ein kommerziell erhältliches Pulver verwendet: Nano ITO C5000, Airproducts

### 10.1.2. Ansetzen der Beschichtungssuspension

Die Oberflächenmodifikation der ITO-Pulver erfolgte durch die Herstellung einer Suspension von 50 gew% ITO mit 6 gew% Trioxadecansäure (TODS) als Oberflächenmodifikator in 1-Propanol. Die Suspensionen wurden für 45 Minuten in einem Ultraschall-Desintergrator homogenisiert. Um eine zu starke Erwärmung der Suspension durch den Energieeintrag der Dispergierspitze zu verhindern, wurden die Proben währenddessen mit einem Eisbad gekühlt.

Zur Entfernung größerer, nicht aufgeschlossener Agglomerate nach dem Dispergiervorgang wurden die Suspensionen im Anschluss zentrifugiert (4000rpm, 5 Minuten) und filtriert (Spritzenfilter, Porengröße 0,8µm).

Der Feststoffgehalt der ITO-Pasten wurde durch die Massenänderung beim Verbrennen der flüssigen Bestandteile bei 500°C (1 Stunde) bestimmt. Es wurden von jedem Ansatz drei Massenbestimmungen durchgeführt und deren Mittelwert verwendet.

Zur Herstellung der Beschichtungssuspension mit vordefiniertem Feststoffgehalt an ITO (z.B. 20 gew%) wurden 16 gew% an vorhydrolysiertem 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) bezogen auf den ITO-Gehalt und 5 gew% des Photostarters Irgacure 819 (Fa. Ciba) bezogen auf MPTS zugegeben. Die Suspension wurde durch Zugabe von 1-Propanol auf die gewünschte Konzentration verdünnt und in UV-Lichtgeschützten Probenbehältern gerührt.

MPTS ist ein UV-härtbares Alkoxysilan und dient als Bindemittel für die ITO-Nanopartikel, welches bei Aushärtung Si-O-Netzwerke ausbildet. Die Vorhydrolyse von MPTS geschieht durch die Zugabe von verdünnter HCl (0,1M) und ist in [148] beschrieben. Bei dem Photostarter Irgacure 819 der Firma Ciba handelt es sich um ein Bisacylphosphinoxid und beschleunigt durch die Bildung von Radikalen bei UV-Einstrahlung den Härtingsprozess des Bindemittels MPTS.

Folgende drei ITO-Beschichtungssuspensionen wurden durch die beschriebene Verfahrensweise hergestellt (Tabelle 18):

Bezeichnung	Art der ITO-Nanopartikel	ITO-Feststoffgehalt	Aussehen
ITO Pro 20	Aus Precursorsystem (5*) durch Sol-Gel-Prozess	20 gew%	Blau-Grau
ITO Ref 20	Referenzprobe aus Nano ITO C5000, Airproducts	20 gew%	Hellblau
ITO Ref 40	Referenzprobe aus Nano ITO C5000, Airproducts	40 gew%	Tiefblau

Tabelle 18: Übersicht über die angesetzten Beschichtungssuspensionen

### 10.1.3. Beschichtung und UV-Härtung

Die Herstellung der ITO-Schichten erfolgte durch die klassische Rotationsbeschichtung (Spin-Coating). Für jede Beschichtung wurden 850µl über eine Pipette auf ein 60x60 mm großes Glassubstrat (Borosilikatglas) gegeben und für 30 Sekunden bei 2000rpm geschleudert. Anschließend wurden die noch feuchten Filme zur weiteren Homogenisierung und Trocknung horizontal gelagert. Um eine vorzeitige Kondensation des Bindemittels MPTS zu vermeiden, muss die Lagerung und Auftragung der Suspensionen möglichst UV-geschützt ablaufen.

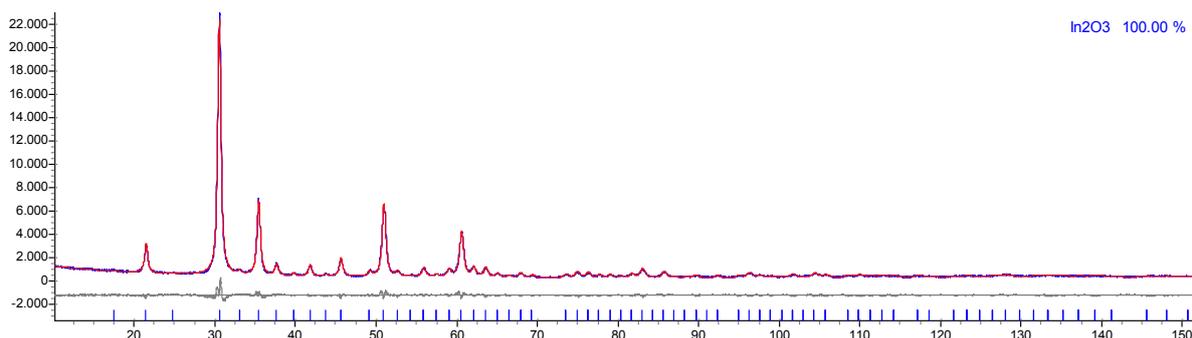
Die angetrockneten Filme wurden anschließend auf einem Fließband durch ein UV-Bestrahlungssystem geleitet (UV/IR Trockner, TYP 20/III mit starken Emissionslinien bei 365, 405, 435, 550 und 580 nm, Beltron GmbH, Deutschland). Die Bestrahlungsdauer betrug bei einer Fließbandgeschwindigkeit von 0,4m/Min fünf Minuten mit einem Energieeintrag von 110 mW/cm<sup>2</sup>. Alle Proben wurden kontinuierlich zehn Mal der UV-Behandlung unterzogen. Nach jedem zweiten Durchgang wurde der Flächenwiderstand der Schichten an fünf Positionen gemessen und der Mittelwert bestimmt.

## 10.2. Ergebnisse und Diskussion

### 10.2.1. Beschichtungssuspension

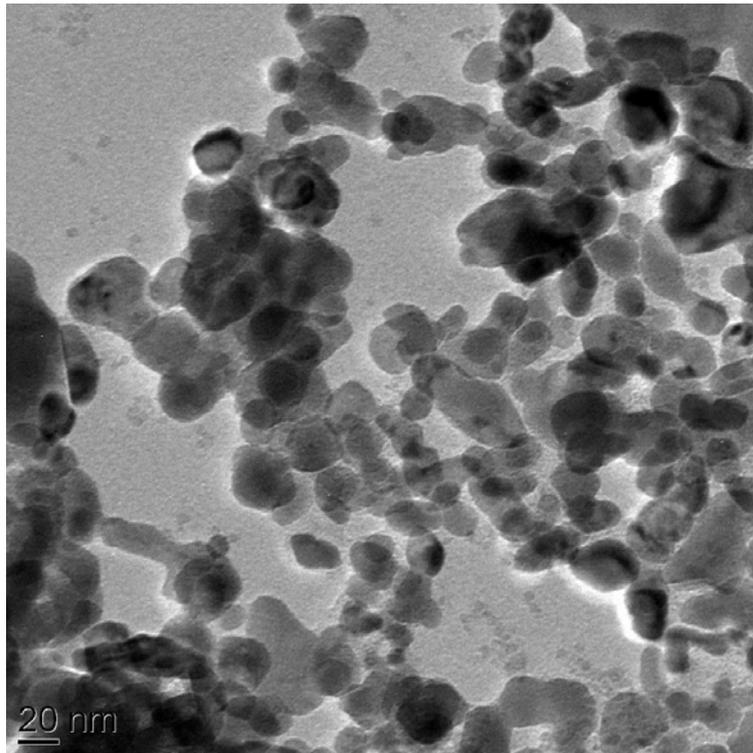
Die Verunreinigung an Kohlenstoff der Pulverprobe aus (5\*) wurde mit 0,18% gemessen und ist damit zu vernachlässigen. Ebenso konnten keine weiteren Verunreinigungen festgestellt werden.

Das aus (5\*) im Sol-Gel-Prozess erhaltene Pulver wurden entsprechend den in Abschnitt 8.2.2 angewendeten Analysemethoden charakterisiert. Das Pulverdiffraktogramm zeigt eine kristalline  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase ohne weitere, kristalline Verunreinigungen (Abbildung 69). Die Kristallitgröße beträgt nach Debbye-Scherrer 21nm.



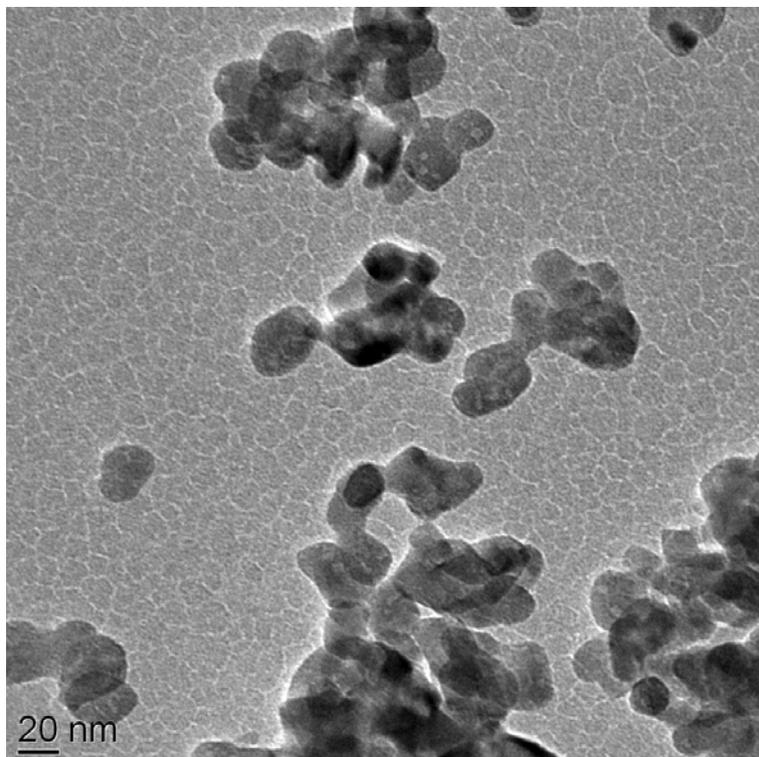
**Abbildung 69: Diffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung des ITO-Pulvers aus Sol-Gel-Prozess mit (5\*)**

In Abbildung 70 ist eine TEM-Aufnahme des entsprechenden Pulvers dargestellt. Es sind hauptsächlich Partikel mit einem Durchmesser von 20 bis 40nm zu erkennen, was auch der Größenabschätzung der Kristallite aus dem Pulverdiffraktogramm entspricht. Zusätzlich erkennt man größere Partikel, welche durch die Temperung bei 500°C aus kleineren Kristalliten zusammengesintert sind.



**Abbildung 70: TEM-Aufnahme des ITO-Pulvers aus Sol-Gel-Prozess mit (5\*)**

Es wurden ebenso TEM-Aufnahmen der Referenzprobe durchgeführt (Abbildung 71).



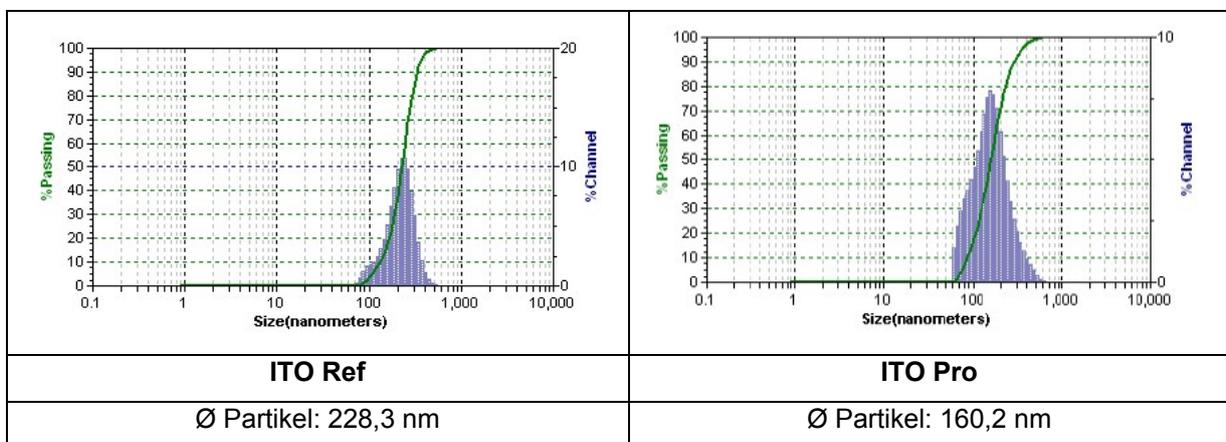
**Abbildung 71: TEM-Aufnahmen der Referenz-ITO-Partikel**

Es sind separierte Partikel zu erkennen welche in einigen Bereich zu größeren Agglomeraten zusammengefasst sind. Die Partikelgröße liegt in dieser Probe in einem engen Bereich um 20nm.

Die Suspension der aus dem Precursor (5\*) hergestellten ITO-Nanopartikel, sowie die Referenzproben wurden nach der Zugabe von TODS und der Desintegratorbehandlung zentrifugiert, um restliche Agglomerate und große Verunreinigungen aus der Suspension zu entfernen. Dabei sedimentierte ein erheblicher Teil des Feststoffes der Partikel aus eigener Herstellung mit (5\*) als Bodensatz und war für die weitere Verwendung unbrauchbar. Bei den Referenzproben war die Menge des Bodensatzes deutlich geringer. Eine Gehaltsbestimmung der Feststoffe ergab, dass die anfänglich 50-prozentige Suspension nach dem Zentrifugieren und Filtrieren einen Feststoffanteil von noch 22 gew% aufweist, während die Referenzprobe noch fast 50 gew% ITO birgt.

Aus diesem Grund wurde eine Beschichtungssuspensionen mit 20 gew% ITO aus (5\*) hergestellt (ITO Pro20), sowie mit 20 gew% und 40 gew% für die Referenzproben (ITO Ref20, ITO Ref40), um die Auswirkungen unterschiedlicher Feststoffgehalte auf die fertigen ITO-Schichten bestimmen und für ITO Pro20 extrapolieren zu können.

Die Suspensionen wurden vor ihrer Auftragung auf die ITO-Partikelgröße durch ein UPA-Messgerät (Ultrafine Particle Analyser) mittels Laserlichtstreuung hin untersucht. In Abbildung 72 sind die Diagramme der beiden Probentypen dargestellt.



**Abbildung 72: Daten aus der UPA-Analyse der Referenzproben (links) und ITO aus (5\*) (rechts) mit mittlerer Größenverteilung**

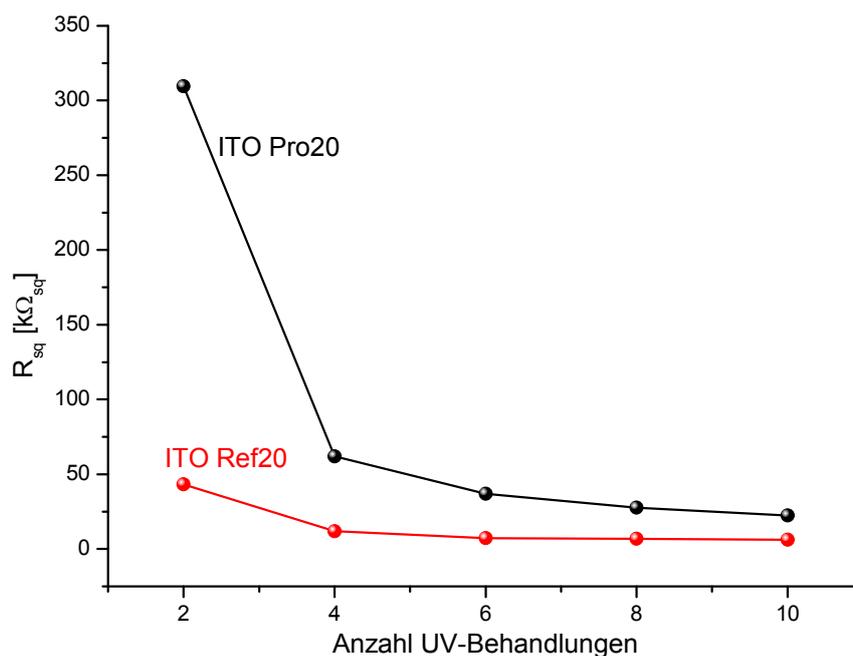
Während die oberflächenmodifizierten Partikel der Referenzprobe eine enge Größenverteilung um 228nm aufweisen, ist die Größenverteilung der frisch aus (5\*) hergestellten Partikel deutlich breiter um 160nm, aber dafür in einem geringeren Größenbereich, als die Referenzpartikel.

Die geringe Dispergierfähigkeit der Partikel aus ITO Pro20 ist anhand der vorgenommenen Messungen auf die Herstellungstechniken des Ausgangspulvers zurückzuführen. Durch die Ausfällung im Sol-Gel-Prozess bilden sich durch zunächst amorphe Partikel von nur wenigen Nanometern, die durch die anschließende Temperaturbehandlung kristallisieren und wachsen. Es ist daher anzunehmen, dass durch eine Optimierung der Ofenbehandlung (geringere Temperatur, kürzere Zeitspanne) eine geringere Zahl an großvolumigen, nicht redispergierbaren Agglomeraten oder zusammengesinterten Partikeln entstehen. Weiterhin kann durch weitere Untersuchungen im Hydrolyse- und Kondensationsprozess Einfluss auf die fertigen ITO-Nanopartikel genommen werden.

### **10.2.2. Elektrische Charakteristik der Schichten**

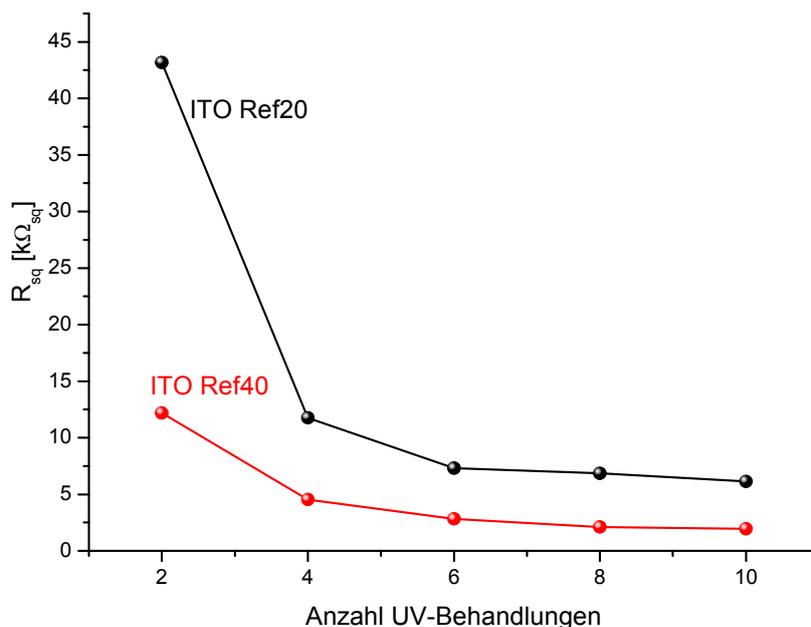
Die Proben wurden nach der Rotationsbeschichtung wiederholt durch die UV-Trocknungseinheit (Beltron) geführt und der Flächenwiderstand der ITO-Schichten nach jedem zweiten Durchlauf durch den UV-Ofen gemessen. In Abbildung 73 ist der Verlauf des Flächenwiderstandes in Abhängigkeit von der Zahl der UV-Bestrahlungsdurchgänge dargestellt.

Durch die sukzessive Aushärtung der Schichten sinken die Widerstandswerte beider Schichten, die besonders in den ersten vier Bestrahlungsvorgängen deutlich abnehmen. Auffällig ist ebenso der große Unterschied der Anfangswerte der beiden Schichttypen. von fast 300  $k\Omega_{sq}$ , der jedoch durch einen stärkeren Abfall der Widerstände der ITO Pro20 Schicht verringert wird. Nach 10 Bestrahlungsschritten haben sich die Werte auf 22  $k\Omega_{sq}$  für ITO Pro 20 und 6  $k\Omega_{sq}$  angenähert.



**Abbildung 73: Flächenwiderstände von ITO Pro20 (schwarz) und ITO Ref20 (rot) (jeweils 20 gew% ITO) in Abhängigkeit der Zahl der UV-Behandlungen**

Vergleicht man die Widerstandswerte der Schichten aus einer Suspension mit 20 gew% und mit 40 gew%, so erkennt man erhebliche Unterschiede. In Abbildung 74 sind die Werte der Referenzproben mit den jeweiligen Suspensionen (Ref20, Ref40) gegeneinander dargestellt.



**Abbildung 74: Flächenwiderstände von ITO Ref20 (rot) und ITO Ref40 (schwarz) in Abhängigkeit der Zahl der UV-Behandlungen**

Im Vergleich zur Referenzprobe mit 20 gew% ITO fällt der Flächenwiderstand der Probe Ref40 während der UV-Härtung geringer ab (von 12,19  $k\Omega_{sq}$  auf 1,94  $k\Omega_{sq}$ ) und verbleibt ständig unter den Werten von Ref20. Eine Verdopplung des Feststoffgehalts in der Beschichtungssuspension führt demnach zu einer Reduktion des Flächenwiderstandes um das dreifache. Überträgt man diese Vermutung auf das System ITO Pro20, so ergibt sich bei einem Feststoffgehalt der Suspension von 40 gew% ein Flächendwiderstandswert von 7,4  $k\Omega_{sq}$ .

Zur Bestimmung des spezifischen Schichtwiderstandes wurden die Schichtdicken ellipsometrisch bestimmt. In Tabelle 16 sind die ermittelten Werte der jeweiligen Probentypen mit den errechneten spezifischen Widerständen angegeben.

Die Verdopplung des Feststoffgehalts der Referenzproben hat zu einer Erhöhung der Schichtdicke um den Faktor 2,6 geführt. Dies entspricht ungefähr der Verbesserung der Flächenwiderstände bei Erhöhung des Feststoffanteils der Suspension, wie zuvor beschrieben.

Bezeichnung	Ref40	Ref20	Pro 20
Zusammensetzung	Referenzprobe	Referenzprobe	aus (5*)
Feststoffgehalt der Suspension	40 gew%	20 gew%	20 gew%
Flächenwiderstand [ $k\Omega_{sq}$ ]	1,19	6,12	22,29
Schichtdicke [nm]	1392	546	300
Spez. Schichtwiderstand [ $\Omega cm$ ]	$2,7 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-1}$	$6,7 \times 10^{-1}$

Tabelle 19: Übersicht über die elektrischen Widerstandswerte der drei Probentypen

Die spezifischen Widerstände der Referenzschichten liegen mit  $2,7 \times 10^{-1} \Omega cm$  (Ref 40) und  $3,4 \times 10^{-1} \Omega cm$  (Ref 20) eng beieinander. Bemerkenswert ist die geringe Schichtdicke der ITO Pro20-Schichten mit 300nm. Obwohl diese Proben, als auch ITO Ref20 mit gleichem Feststoffanteil hergestellt und gemessen wurden, hat sich ein Unterschied in den Schichtdicken der ausgehärteten Proben von über 250nm eingestellt. Durch die geringere Schichtdicke verringert sich auch der Unterschied in

den spezifischen Widerständen. Die Proben ITO Pro20 weisen einen gemittelten spezifischen Widerstand von  $6,7 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$  auf, und sind somit um den Faktor zwei höher, als die äquivalente Referenzprobe. Ein Grund für diesen Unterschied liegt in der geringeren Partikelgröße der Ausgangspulver. Dadurch erhöhen sich die Auswirkungen von Korngrenzeneffekten umso deutlicher, was zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit führt.

### 10.2.3. Optische Charakteristik der Schichten

Nach dem Auftragen der Beschichtungssuspensionen auf die Glassubstrate durch Spin-Coating weisen die noch feuchten ITO Pro20-Proben eine hohe Klarheit ohne erkennbare Trübung und einen leichten Goldton auf. Die Proben ITO Ref20 und Ref40 sind dagegen leicht Blau mit weitaus stärkerer Trübung.

Die erkennbare Trübung im feuchten Filmzustand ist auch nach der Aushärtung messbar. In Tabelle 20 sind die gemessenen Trübungswerte der drei Schichttypen (ITO Pro20, Ref20, Ref40) und die Transmission im sichtbaren Bereich angegeben. Zusätzlich sind die ebenfalls aus den Ellipsometriemessungen erhaltenen Werte der mittleren Oberflächenrauheit (in nm) und der Brechungsindizes der Schichten angegeben.

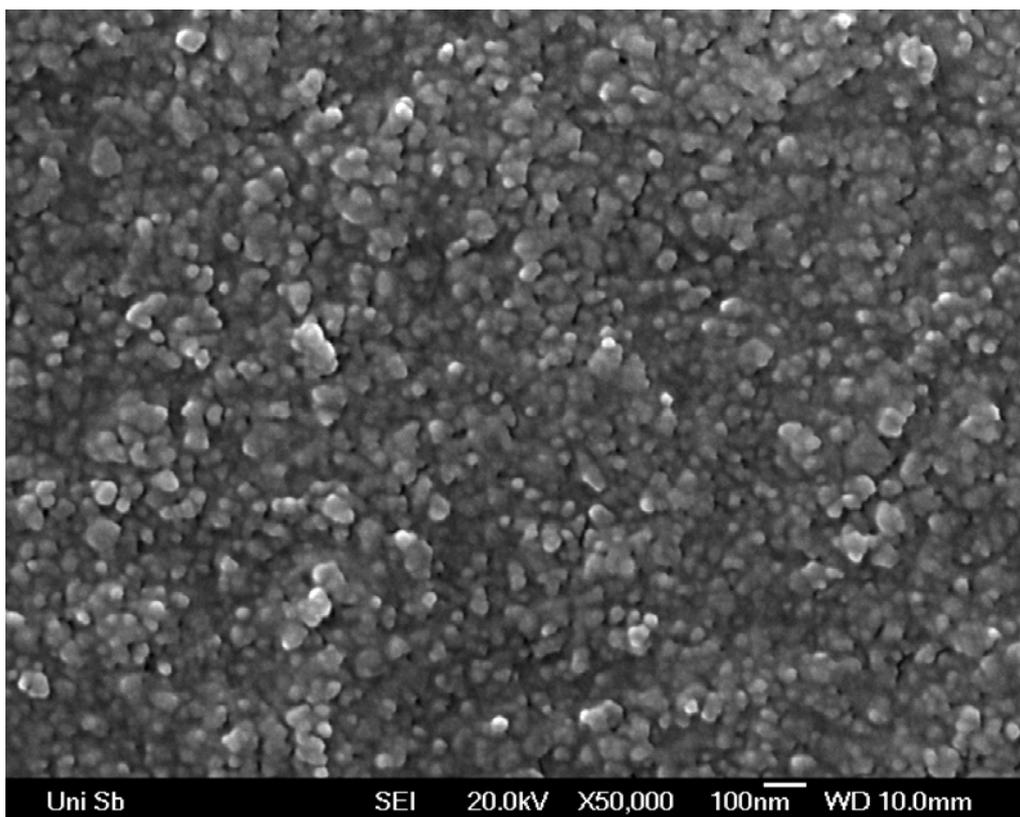
Probe	Pro 20	Ref20	Ref40
Transmission [%]	91,2 ±0,06	92,4 ±0,06	89,7 ±0,10
Trübung [%]	0,74 ±0,03	2,87 ±0,08	4,8 ±0,1
Oberflächenrauheit [nm]	14,785	37,506	40,920
Brechungsindex	1,64	1,52	1,52
Schichtdicke [nm]	300	546	1392

**Tabelle 20: Transmissions- und Trübungswerte der Schichten Ref40, Ref20 und Pro20 mit jeweiligen Schichtdicken, Oberflächenrauheit und Brechungsindex**

Die Transmissionswerte der beiden Probentypen mit gleichem ITO-Feststoffgehalt der Suspension liegen mit 91,2% (ITO Pro20) und 92,4% (ITO Ref20) sehr nahe beieinander bei weit über 90%. Durch die erhöhte Schichtdicke weist die Probe Ref40 durch den doppelten Feststoffgehalt und die daraus resultierende Schichtdicke eine verminderte Transmission von unter 90% auf. Die Korrelation bezüglich der Schichtdicken ist auch in der Trübung der Schichten zu erkennen. Durch eine Vergrößerung der Schichtdicke kommt es zu einer erhöhten Trübung der Referenzschichten auf 4,8%. Der mit Abstand geringste Trübungswert von nur 0,74% wird bei den Proben ITO Pro20 mit ITO-Nanopartikeln aus (5\*) erzielt. Die Trübung der Schichten entsteht durch die Oberflächenrauheit, welche bei ITO Pro20 mit 14,8nm entsprechend gering ist im Vergleich zu den höheren Werten der Referenzschichten (Ref30: 37,5nm; Ref40: 40,9nm). Ausschlaggebend für die besseren Trübungs- und Rauheitswerte der Schichten mit ITO-Nanopartikeln aus (5\*) sind vor allem die geringere Partikelgröße der oberflächenmodifizierten Nanopartikel und der Unterschied in der Herstellungsmethode, besonders durch die angewandte Technik bei der Herstellung von ITO-Nanopartikeln aus (5\*). Dadurch scheint es möglich, ITO-Schichten mit hoher optischer Qualität herzustellen.

Ein interessanter Unterschied ist auch im Brechungsindex der Schichten zu beobachten. Bei den Referenzschichten beträgt der Wert  $n = 1,52$  für beide Feststoffgehalte der Suspensionen, während der Brechungsindex der ITO Pro20-Schichten mit 1,64 deutlich höher liegt. Der Brechungsindex ist eine materialspezifische Kenngröße, wodurch beide Referenzprobenarten den gleichen Wert aufweisen. Der Wert um 1,64 der Pro20-Schichten entspricht ebenfalls den in Abschnitt 9.2.5 ermittelten der Brechungsindizes von ITO-Sol-Gel-Schichten aus (5\*) durch direkte Auftragung aus einer alkoholischen Lösung und liegt näher an den literaturbekannten Werten für hochdichte ITO-Schichten durch Sputtertechniken von 1,8 bis 1,9 [1,4].

Aufschlüsse über die Lage der ITO-Nanopartikel in der Polymermatrix und über strukturelle Eigenschaften der Schichten liefern Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM). In Abbildung 75 ist eine REM-Aufnahme einer ITO Pro 20-Schicht abgebildet.

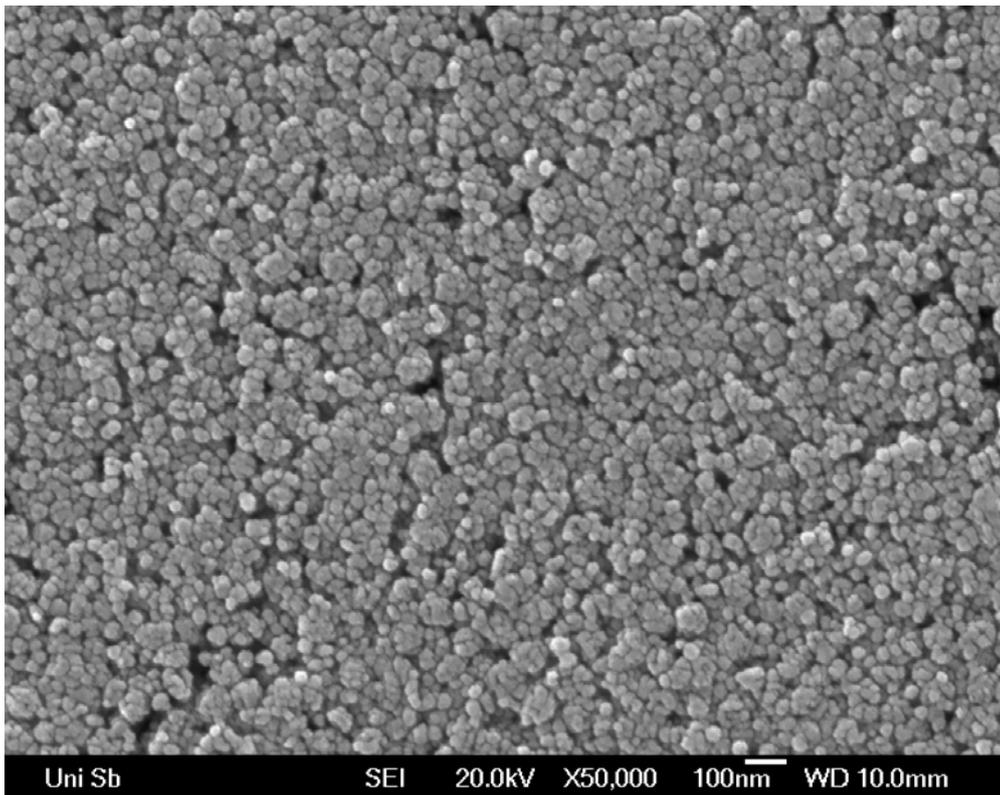


**Abbildung 75: REM-Aufnahme einer ITO Pro20-Schicht, Vergrößerung: 50000x**

Es sind vereinzelt ITO-Partikel oder Agglomerate mit einer mittleren Größe von bis zu 50nm zu erkennen, die aus dem Matrixverbund hervorstehten. Im Schichtmaterial erscheinen hauptsächlich Partikel mit kleinerem Durchmesser. Die Schicht scheint homogen auf dem Substrat verteilt zu sein, ohne Risse oder sonstige Schichtfehler zu bilden. Durch den geringen Feststoffgehalt der Beschichtungssuspension (20 gew%) liegen die Partikel nicht vollständig kompakt in dem Polymer vor.

In Abbildung 76 ist eine REM-Aufnahme einer Probe ITO-Ref20 mit gleicher Vergrößerung dargestellt.

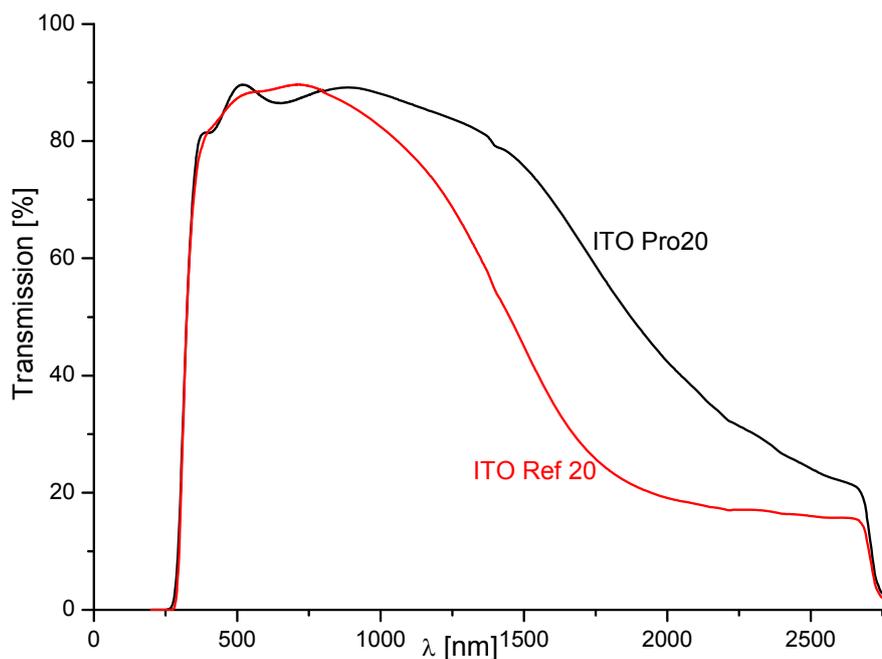
Durch die höhere Leitfähigkeit erscheint die elektronenmikroskopische Abbildung heller. Die ITO-Partikel der Referenzschichten mit gleichem Feststoffgehalt der Suspension wie ITO Pro20 sind deutlich differenzierbar mit einem geschätzten Partikeldurchmesser von 20 bis 30nm erkennbar. Einzelne, kompakte Schichtbereiche sind jedoch durch eine hohe Porosität voneinander separiert. Die Schichtinhomogenitäten durch diese Poren bedingen die zuvor beschriebene, große Oberflächenrauheit von 37nm.



**Abbildung 76: REM-Aufnahme einer ITO Ref20-Schicht, Vergrößerung: 50000x**

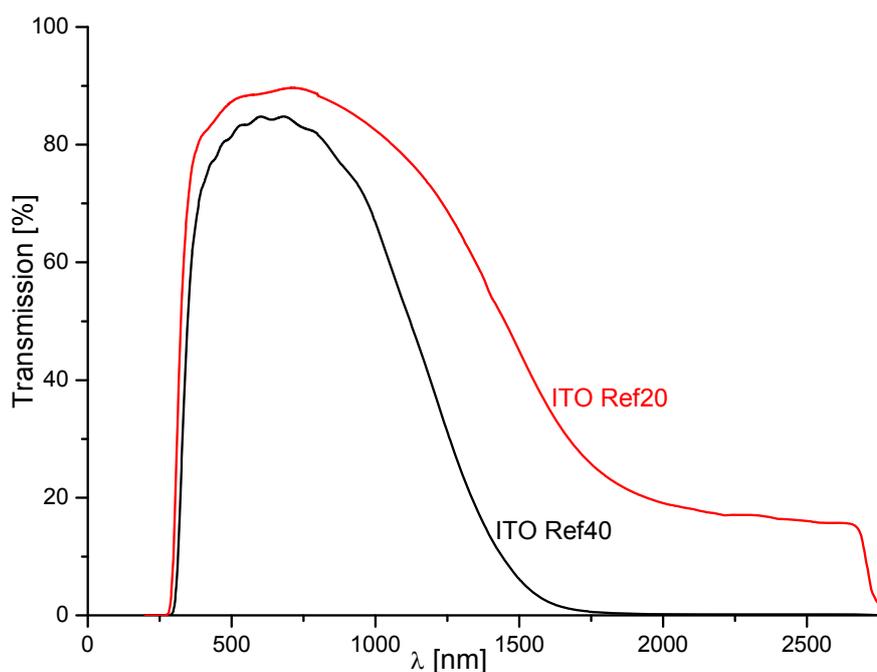
Die Bestimmung der Transmission der Schichten in einem größeren Spektralbereich wurde durch UV-vis-NIR-Transmissionsmessungen bestimmt. In Abbildung 77 sind die Transmissionskurven der Proben ITO Pro20 und ITO Ref20 mit gleichem Feststoffgehalt der Suspension dargestellt.

Durch die größere Schichtdicke und eine bessere elektrische Leitfähigkeit weisen die Referenzproben einen stärkeren Abfall an der Plasmakante in nahen Infrarotbereich auf. Bei den Schichten ITO Pro20 ist im Bereich von 420nm und 660nm eine leichte Abschwächung der Transmissionswerte zu beobachten.



**Abbildung 77: UV-vis-NIR-Transmissionspektrum von ITO Pro20 (schwarz) und ITO Ref20 (rot)**

Der Vergleich der Referenzschichten mit unterschiedlichem Feststoffgehalt der Suspension zeigt nochmals den Einfluss der Dicke und Dichte auf die Eigenschaften der fertigen Schichten. In Abbildung 78 sind die UV-vis-NIR-Transmissionskurven der beiden Probenarten dargestellt.



**Abbildung 78: UV-vis-NIR-Transmissionskurven der Referenzschichten aus Suspensions feststoffgehalten: 20gew% (ITO Ref20, rot), 40 gew% (ITO Ref40, schwarz)**

Man erkennt eine verringerte Transmission im sichtbaren Bereich, wie sie bereits bei den Transmissionsmessungen zuvor beschrieben wurde. Der wesentlich steilere Verlauf der Plasmakante von ITO Ref40 auf 0% belegt den entscheidenden Einfluss der Schichtdicken und damit der Anzahl der verfügbaren, freien Ladungsträger in der ITO-Schicht.

### 10.3. Zusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Herstellung von ITO-Nanopartikeln aus dem Precursorsystem (5\*) und deren Verwendung zur Herstellung von Indium-Zinnoxidschichten über redispergierte Beschichtungssole untersucht. Die aus dem Sol-Gel-Prozess von (5\*) mit einer Zinnkonzentration von 10 at% hergestellten und anschließend unter Stickstoff getemperten, kristallinen Pulverpartikel zeigen eine erschwerte Redispergierbarkeit nach der Zugabe eines Oberflächenmodifikators. Dies kann auf durch weitere Optimierungen in der Herstellung der Partikel entscheidend verbessert werden.

Die durch UV-Behandlung gehärteten Schichten über diesen Herstellungsprozess zeigen eine hohe optische Qualität mit geringer Trübung und einem hohen Brechungsindex auf, verglichen mit Referenzschichten aus einem kommerziell erhältlichen ITO-Nanopulver. Der spezifische Widerstand der Schichten liegt um den Faktor zwei höher, als der der Vergleichsschichten. Die Transmission der ITO-Schichten nimmt mit steigender Schichtdicke und höherer elektrischer Leitfähigkeit ab.

Durch die Herstellung von ITO-Schichten aus dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Precursorsystem können demnach Schichten mit sehr guten optischen Eigenschaften über redispergierte Beschichtungssuspensionen hergestellt werden. Mit dieser Technik können auch Polymersubstrate bei niedrigen Prozesstemperaturen beschichtet werden. Der elektrische Widerstand ist durch den geringen Feststoffanteil und eine breite Partikelgrößenverteilung zufriedenstellend. Durch weitere Optimierungen in der Partikelsynthese und eine Spezialisierung der Beschichtungstechnik auf dieses System können die Schichteigenschaften noch weiter verbessert werden.

## 11. Verwendung von (5\*) im CVD-Prozess

### 11.1. Einleitung

Eine Grundvoraussetzung für die Verwendung eines Precursors im CVD-Prozess ist dessen Fähigkeit, bei moderaten Temperatur- und Druckbedingungen und ohne Zersetzung in die Gasphase überführt werden zu können. In der energetisch angeregten Umgebung des Substrats bildet sich im Folgenden durch chemische Reaktionen und/oder Zersetzungsmechanismen eine Schicht aus den nicht flüchtigen Fragmenten. Da das Precursorsystem (5\*) bei geringen Temperaturen um 70°C unter reduziertem Druck destilliert werden kann, ist eine Verwendung als CVD-Precursor hinsichtlich der chemischen Beständigkeit gegeben. Die besondere Eigenschaft dieses Ansatzes liegt in der Verwendung einer einzigen Precursorquelle zur Abscheidung von ITO-CVD-Schichten. Die übliche Vorgehensweise besteht in der getrennten Zufuhr der Indium- und Zinnvorstufen über zwei getrennte Reservoirs oder der Zuführung bestimmter Mengen einer Zinnvorstufe zum Trägergas [20,151,152]. Durch die gezielte Vordotierung des Precursors bereits bei der Synthese entfallen die Schwierigkeiten, die Konzentration an Zinn im Abscheidungsprozess einzustellen.

In Abbildung 79 ist noch einmal der Aufbau des Precursorsystems (5\*) aus Abschnitt 6.4 dargestellt.

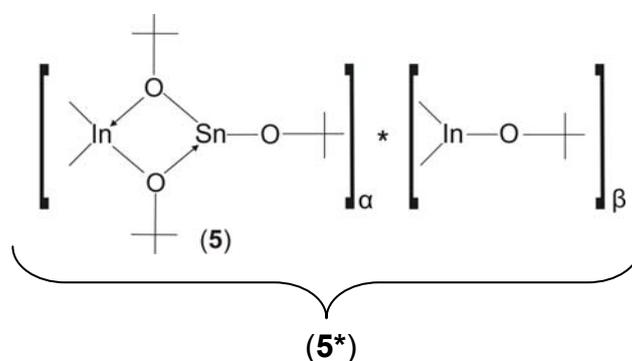


Abbildung 79: Schematischer Aufbau des Precursorsystems (5\*) aus Abschnitt 6.4

Die einzelnen Bestandteile (5) und  $\text{Me}_2\text{InO}^t\text{Bu}$  besitzen Destillationstemperaturen von  $75^\circ\text{C}$ , respektive  $35^\circ\text{C}$ . Bei einer Erwärmung von (5\*) auf über  $75^\circ\text{C}$  gehen beide Bestandteile in die Gasphase über. Die Gewährleistung der stöchiometrischen Ausgangsverhältnisse des Precursorsystems kann dabei durch die Bildung eines azeotropen Gemisches bestehen, das durch die starken Wechselwirkungen der Einzelkomponenten im Reaktionsgleichgewicht hervorgerufen wird. Die Analyse der Zusammensetzungen der entstehenden Schichten ist dabei von besonderem Interesse.

## 11.2. Experimenteller Aufbau und Durchführung

Zur Durchführung der CVD-Experimente wurde ein Cold-Wall-Reaktor verwendet, der am Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie von Prof. M. Veith an der Universität des Saarlandes entwickelt und konstruiert wurde [64,153]. Die Apparatur wurde speziell für die Verwendung metallorganischer Precursoren im CVD-Prozess (MOCVD) konzipiert und besteht aus mehreren Einheiten (Abbildung 80).

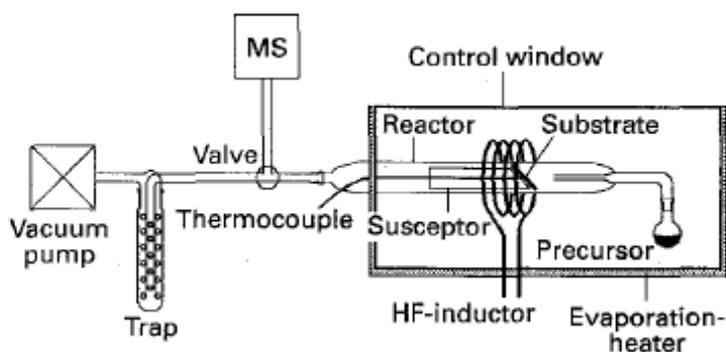


Abbildung 80: Schematischer Aufbau der verwendeten CVD-Anlage [153]

Über ein Precursorreservoir, welches durch ein Ventil zur Reaktionskammer hin geöffnet werden kann, gelangt der Precursor im gasförmigen Zustand in die Reaktionskammer. Eine Drehschieberpumpe sorgt im gesamten System für den für die Sublimation/Destillation notwendigen Unterdruck (Low Pressure CVD, LPCVD), der durch Drucksensoren kontrolliert werden kann. In der Reaktionskammer ist auf einem Probenhalter aus Graphit das zu beschichtende Substrat im Gasstrom des

Precursors platziert. Der gesamte Aufbau befindet sich weiterhin in einem Ofenkasten, um die notwendige Sublimationstemperatur des Precursormoleküls zu erreichen und eine frühzeitige Kondensation an der Reaktorwand zu verhindern. Durch eine außen um das Reaktionsrohr angelegte Hochfrequenzspule mit angeschlossenem HF-Generator wird der Graphitprobenhalter und somit das Substrat induktiv erhitzt. Die Temperatur im Abscheidebereich wird durch ein an den HF-Generator gekoppeltes Thermoelement kontrolliert. Die bei der Abscheidung auf dem Substrat entstehenden Pyrolysegase werden durch den Vakuumgradienten der Pumpe weiter in eine Kühlfalle befördert, wo sie kondensieren. Der ebenfalls installierte Quadrupolmassenspektrometer stand im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

## Durchführung

Es wurde 1g des Precursors (5\*) mit einer Dotierkonzentration an Zinn von 10 at% in ein Precursorreservoir gegeben, an die CVD-Anlage angeschlossen und über ein Ventil (Precursorventil) von der Reaktionskammer getrennt. Die Temperatur des Kastenofens wurde auf 80°C eingestellt. Als Substratmaterialien wurden Borosilikatscheiben mit 2mm Dicke zu 15x15mm- Scheiben zurechtgeschnitten. Zusätzlich wurden in einigen Versuchen Saphirscheiben (1mm Dicke) verwendet. Da diese Materialien eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, wurde die Zieltemperatur am Substrathalter vor der Beschichtung für 30 Minuten gehalten, um eine homogene Temperaturverteilung der Substrate zu erreichen. Bei einem Unterdruck von  $3 \times 10^{-3}$  mbar und der gewünschten Substrattemperatur von 450°C bis 600°C wurde das Precursorventil für die vorgesehene Zeitspanne langsam geöffnet, um zu große Druckschwankungen zu vermeiden. Es wurden keine Trägergase oder Reaktivgaszumischungen verwendet

Nach Beendigung des Prozesses wurden die Substrate langsam im Vakuum abgekühlt, damit mögliche Spannungen in der Schicht abgebaut werden können und es nicht zum Abplatzen der Schichten kommt.

Es wurden Versuchsreihen mit folgenden Parametern und Bezeichnungen durchgeführt (Tabelle 21).

Bezeichnung	CVD450	CVD550	CVD600
Substrattemperatur [°C]	450	550	600
Beschichtungsdauer [Minuten]	20	5	20
Substrat	Glas	Glas	Saphir

Tabelle 21: Parameter der CVD-Versuche

## 11.3. Ergebnisse und Diskussion

### 11.3.1. Allgemeine Beobachtungen

Durch die Erwärmung äußerliche der CVD-Apparatur auf 80°C durch den Kastenofen bildet sich in dem Precursorkolben eine homogene, klare Flüssigkeit aus. Das bei Raumtemperatur wachsartig vorliegende und im Überschuss vorhandene  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  in (5\*) verflüssigt sich bereits bei Temperaturen von über 25°C.

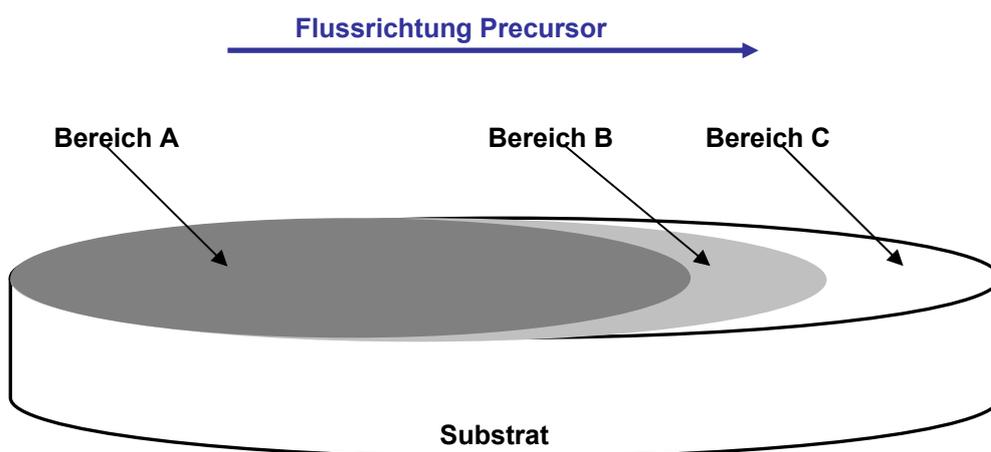
Nach dem Öffnen des Precursorventils bei CVD450 bildet sich rasch eine gelbfarbene Schicht auf dem Substrat und in der näheren Umgebung auf der Reaktorwand, die im weiteren Verlauf leicht eindunkelt. Gleichzeitig ist an der Innenseite des Reaktionsrohrs hinter dem Substrathalter die Bildung eines Metallspiegels zu erkennen, von dem am Ende eine ausreichende Menge für weitere Analysen entfernt werden konnten. Nach Beendigung des Versuchs ist eine leichte Goldfärbung auf dem Substrat ohne Trübungen oder Inhomogenitäten erkennbar.

Bei dem CVD-Versuch CVD550 ist ebenfalls die Bildung eines Metallspiegels am Reaktionsrohr zu beobachten. Die Färbung des Substrats und der umliegenden Reaktorwand ist jedoch wesentlich intensiver, wodurch sich nach wenigen Minuten eine schwarze Ablagerung am Rohr gebildet hat. Die fertige Schicht weist einen

starken Braunton auf, ebenfalls ohne Beeinträchtigung des allgemeinen optischen Zustandes des Glassubstrats.

Im CVD-Prozess bei der höchsten Temperatur, CVD600, wurde zur besseren XRD-Analyse der Schichten Saphirglas ( $\varnothing$  18mm) als Substrat verwendet, da somit der bei der Analyse sehr dünner Schichten auf Glas störende amorphe Bereich im Diffraktogramm verhindert wird. Unmittelbar nach dem Öffnen des Precursorventils bildet sich auf dem Substrat eine metallisch aussehende, dunkelgraue Ablagerung, deren Aussehen sich im weiteren Verlauf nicht weiter ändert.

Insgesamt können bei der Abscheidung bei 600°C drei Bereiche mit unterschiedlichem Aussehen auf dem Substrat beobachtet werden. In Abbildung 81 sind die Areale auf dem runden Saphirsubstrat schematisch dargestellt.

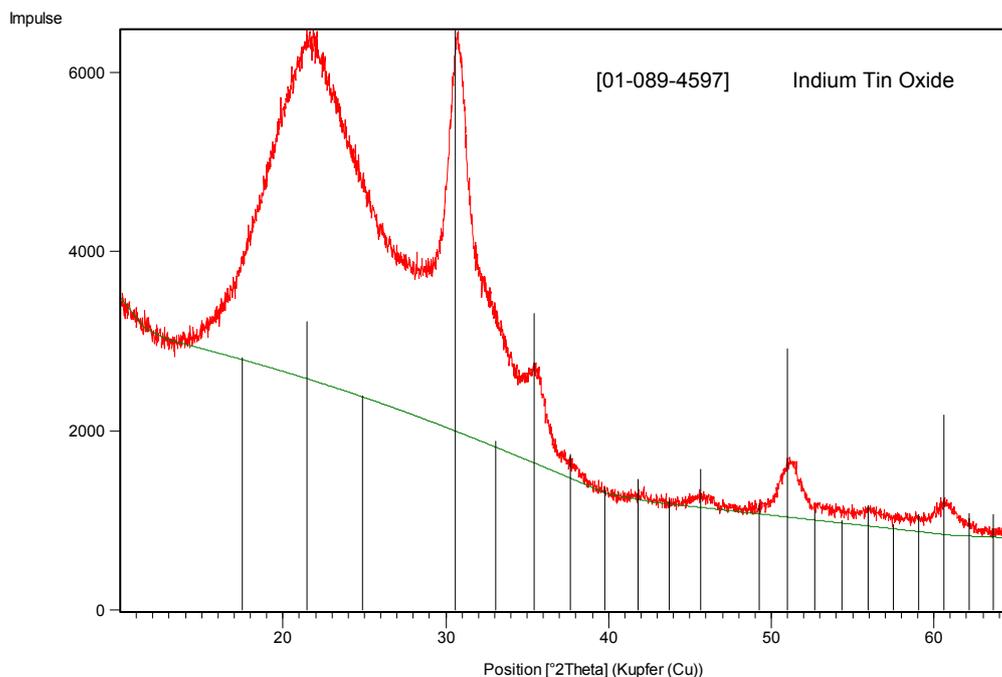


**Abbildung 81: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Schichtbereiche aus CVD600; Bereich A: dunkelgrau metallisch; Bereich B: hellgrau metallisch; Bereich C: farblos transparent**

Auf dem überwiegenden Teil der Substratfläche hat sich eine dunkelgraue, metallische Schicht abgelagert (Bereich A). Der Bereich geht entlang der Flussrichtung des Precursors in der CVD-Apparatur in einen hellgrauen Zwischenbereich B über. Im Bereich C am oberen Ende des Substrats ist keine metallische Färbung zu erkennen. Der Bereich erscheint transparent und ohne Färbung. Der in den vorangegangenen Versuchen erkennbare Metallspiegel am Reaktionsrohr ist bei CVD600 nicht feststellbar.

### 11.3.2. Morphologische Charakteristik

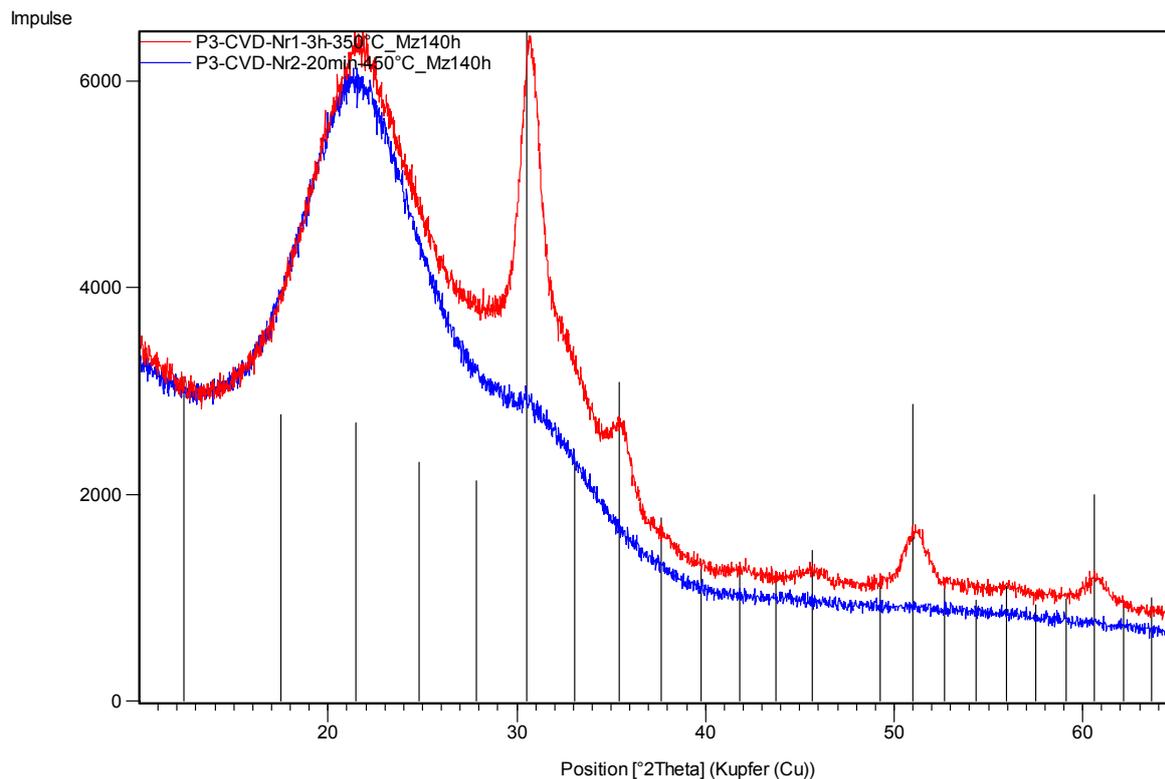
Die kristallinen Phasen der beiden transparenten Schichten CVD450 und CVD550 wurden mittels XRD-Messungen untersucht. In Abbildung 82 ist das Diffraktogramm von CVD550 abgebildet.



**Abbildung 82: Diffraktogramm von CVD550; Die Referenzlinien entsprechen Indium-Zinnoxid (PDF-Nr. 01-089-4597)**

Es treten nur schwache Reflexe auf, was auf eine sehr geringe Schichtdicke hindeutet. Der Anstieg im niedrigen  $2\theta$ -Bereich kommt von dem amorphen Untergrund, der durch das röntgenamorphe Glassubstrat hervorgerufen wird. Die gemessenen Reflexe entsprechen den Signalen von Indium-Zinnoxid.

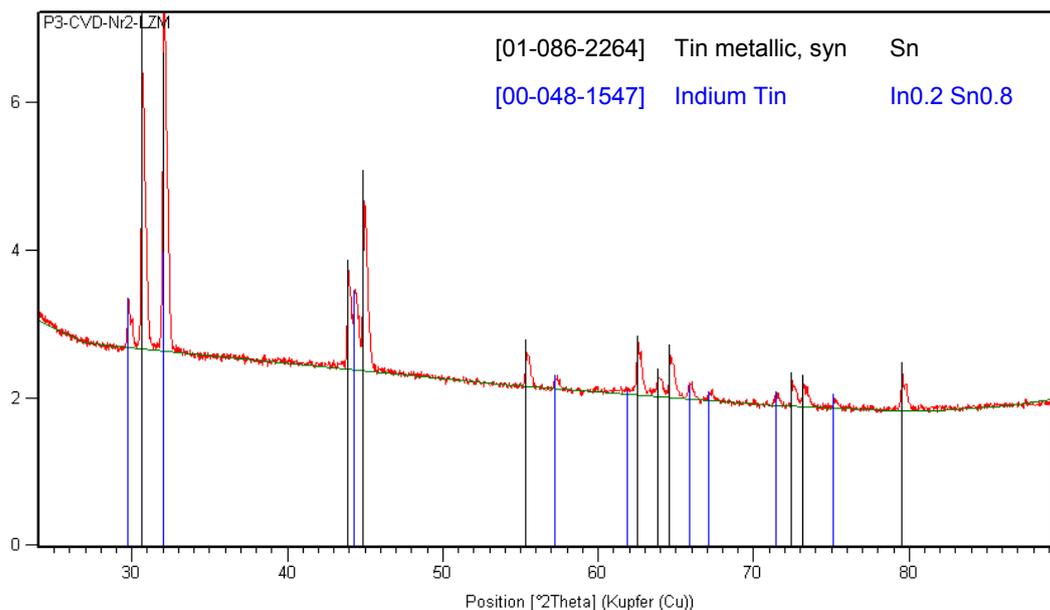
Im Diffraktogramm der Schicht CVD450 sind noch schwächere Röntgenreflexe erkennbar. In Abbildung 83 sind die Diffraktogramme von CVD450 und CVD550 übereinander gelegt.



**Abbildung 83: Diffraktogramm von CVD550 (rot) und CVD450 (blau); Die Referenzlinien entsprechen Indiumoxid (PDF-Nr. 01-076-0152)**

Die bei 450°C abgeschiedene Schicht CVD450 zeigt keine ausgeprägten, kristallinen Reflexe. Lediglich bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  im Bereich von 30,5° kann ein schwacher Reflex dem Indiumoxid zugeordnet werden. Da bei höheren Temperaturen eine deutliche Oxidschicht auszumachen ist (CVD550), kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei CVD450 ebenfalls um eine Sn-dotierte  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht handelt, die aufgrund ihrer sehr geringen Schichtdicke oder hoher amorpher Anteile keine Untersuchung durch die verwendete XRD-Technik zulässt. Die Braunfärbung der Schichten kann auf den Einbau von röntgenamorphem Kohlenstoff zurückgeführt werden, welcher bei der Zersetzung der organischen Liganden von (5\*) in der sauerstoffarmen Atmosphäre durch Nebenreaktionen entstanden sein kann.

Die Phasenzusammensetzung der bei CVD450 entnommenen Probe des Metallspiegels an der Innenseite des Reaktionsrohrs wurde ebenfalls mittels XRD untersucht (Abbildung 84).

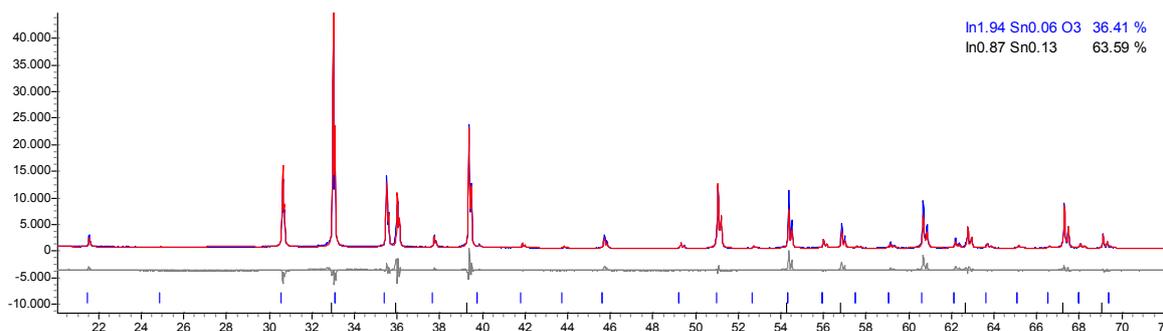


**Abbildung 84: Diffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung des Metallspiegels aus CVD450**

Es sind zwei unterschiedliche, kristalline Phasen zu erkennen (blaue, schwarze Referenzlinie). Durch einen Referenzdatenbankabgleich können diese Phasen als metallisches Zinn (schwarz) und eine metallische Indium-Zinn-Legierung identifiziert werden. Eine Abschätzung der Zusammensetzung der Legierung anhand der Lage der Reflexe ergibt, dass es sich um eine Legierung mit der ungefähren Zusammensetzung  $\text{In}_{0.2} \text{Sn}_{0.8}$  handelt. Es sind demnach beide Metalle über die Gasphase transportiert worden.

Durch eine vermehrte Ablagerung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit einer Dotierung an Zinn in unbestimmtem Umfang auf der Substratoberfläche hat sich ein Großteil der restlichen Zinnanteile mit metallischem Indium an der kalten Reaktorwand niedergeschlagen und eine Zinn-Indiumlegierung gebildet.

Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Schicht auf Saphirsubstrat aus CVD600 ist in die drei erkennbaren Schichtbereiche unterteilt (siehe Abbildung 81, S. 150). In Abbildung 85 ist das Diffraktogramm von Bereich A in einer zentralen Region wiedergegeben.

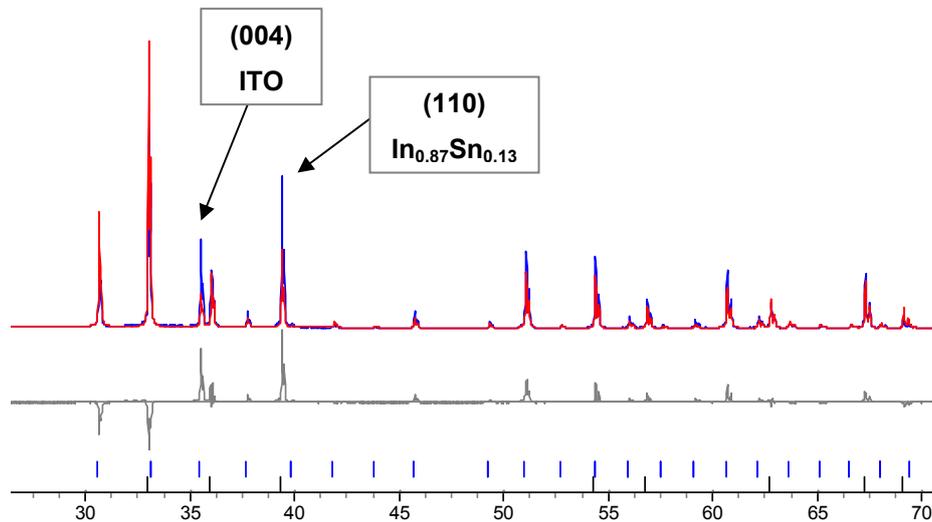


**Abbildung 85: Diffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung aus Bereich A (zentrale Region) mit identifizierten Reflexen und Phasenverhältnissen; blau:  $\text{In}_{1,94} \text{Sn}_{0,06} \text{O}_3$  (36,41%); schwarz:  $\text{In}_{0,87} \text{Sn}_{0,13}$  (63,59%)**

Es sind die Beugungsreflexe von zwei unterschiedlichen, kristallinen Phasen zu erkennen, die einer metallischen Indium-Zinn-Legierung im Verhältnis  $\text{In}_{0,87} \text{Sn}_{0,13}$  (schwarze Referenzlinien) und einem Zinndotierten Indiumoxid (ITO) mit ungefährer Zusammensetzung  $\text{In}_{1,94} \text{Sn}_{0,06} \text{O}_3$  (blaue Referenzlinien) zugeordnet werden können. Es handelt sich also um ein Zweiphasengemisch aus einer bimetallischen In-Sn-Legierung und dem dazugehörigen, dotierten Metalloxid ITO. Das Verhältnis der beiden Phasen InSn / ITO in diesem Bereich beträgt anhand der Signalintensitäten in etwa 3/1. Ein überwiegender Teil der Metalle liegt demnach elementar in der Schicht vor.

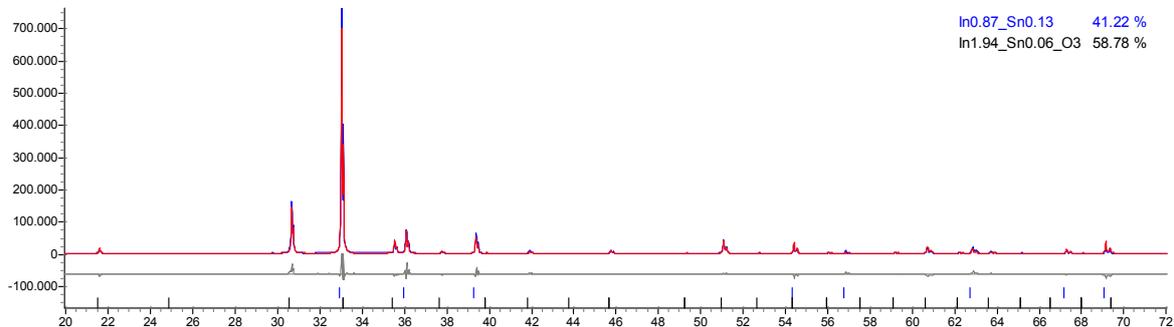
Vergleicht man die Intensitäten der gemessenen Beugungsreflexe mit den Werten der Referenzdatenbank, so kann man daraus Rückschlüsse auf Texturierungen in der Probe ziehen. In Abbildung 86 ist ein vergrößerter Bereich des Diffraktogramms aus Abbildung 85 mit den Standardintensitäten von texturfreien Phasen dargestellt.

Die Reflexe der (110)-Ebene der InSn-Legierung und die (004)-Ebene des Oxids sind deutlich erhöht und weisen demnach eine starke Vorzugsorientierung auf. Beide Phasen sind also stark texturiert.



**Abbildung 86: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm in Abbildung 85. Blaue Kurve: gemessene Reflexe, Rote Kurve: Referenzdaten ohne Texturvergleich, Blaue Signallagen: ITO, Schwache Signallagen:  $\text{In}_{0.87}\text{Sn}_{0.13}$ -Phase**

In einer Grenzregion in Bereich A zu Bereich B ist folgende Phasenzusammensetzung anteilig zu beobachten (Abbildung 87):  $\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.13}$  (41,22%) und  $\text{In}_{1.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$  (58,78%).

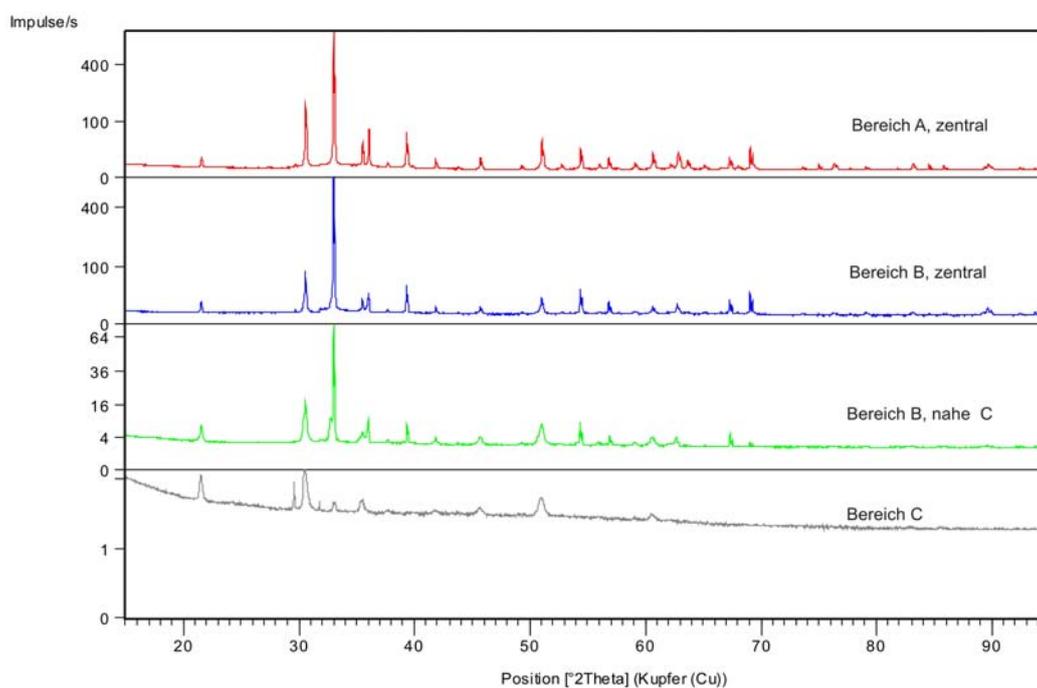


**Abbildung 87: Diffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung aus Bereich A (Grenzregion zu B) mit Rietveld-Verfeinerung und identifizierten Reflexen und Phasenverhältnissen; blau:  $\text{In}_{0.87}\text{Sn}_{0.13}$  (41,22%); schwarz:  $\text{In}_{1.94}\text{Sn}_{0.06}$  (63,59%)**

Bei Annäherung in Bereich A an den hellgrauen Grenzbereich B ist eine Verschiebung der Verhältnisse von Legierung und Oxid zu erkennen. Der Anteil der Oxidphase ITO hat sich auf 41% erhöht.

Der Anstieg des oxidischen Anteils verläuft über den gesamten Zwischenbereich B bis zum transparenten Bereich C. In Abbildung 88 sind die Diffraktogramme von dem

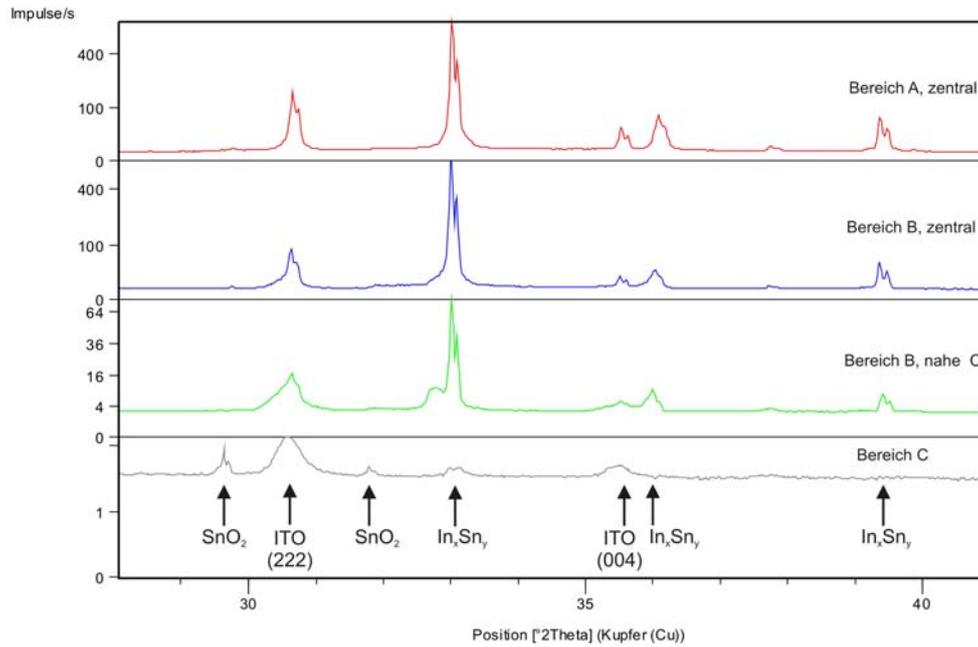
dunkelgrauen, metallischen Bereich A bis hin zum Transparenten Schichtbereich C übereinandergelegt.



**Abbildung 88: Diffraktogramme von verschiedenen Positionen auf dem Substrat**

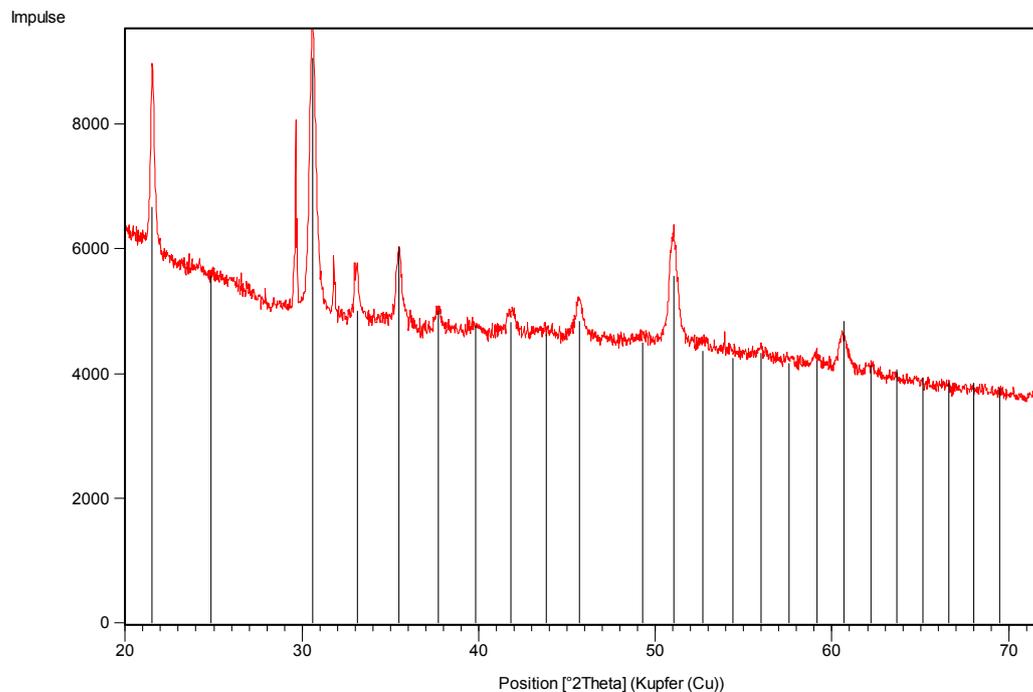
Bei Annäherung an den Transparenten Bereich C ist eine deutliche Verringerung der markanten Reflexe bei  $34^\circ$  und  $36^\circ$  zu beobachten. Diese Reflexe sind charakteristisch für die metallische Legierung, welche die graue Färbung der Bereiche A und B hervorrufen. Stattdessen nehmen die Intensitäten einer anderen Phase zu (siehe Vergrößerung des Diffraktogramms des Bereichs  $28^\circ$  bis  $41^\circ$  in Abbildung 89).

Die grau-metallischen Schichtbereiche A bis B zeigen neben den Peaks für ITO intensive Reflexe einer Indium-Zinn-Legierung  $\text{In}_x\text{Sn}_y$ , deren Zusammensetzung wie bereits beschrieben über die Probenfläche hinweg leicht variiert. Diese nehmen mit zunehmender Annäherung an den transparenten Bereich C ab, bis sie schließlich im Bereich C komplett verschwunden sind. Es verbleibt Zinndotiertes Indiumoxid als Schichtmaterial, welches geringe Mengen einer weiteren, kristallinen Phase enthält, die mit nicht genau zugeordnet werden konnte. Es handelt sich hierbei aber wahrscheinlich um Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ).



**Abbildung 89: Ausschnitt aus Diffraktogramm in Abbildung 88 zwischen  $2\theta$   $28^\circ$  und  $41^\circ$  mit Zuordnung der Signale: Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ), dotiertes Indiumoxid (ITO) und eine Indium-Zinn-Legierung ( $\text{In}_x\text{Sn}_y$ )**

Im Diffraktogramm des vollständig transparenten Bereich C des Substrats sind demnach keine metallischen Anteile mehr detektierbar (Abbildung 90).

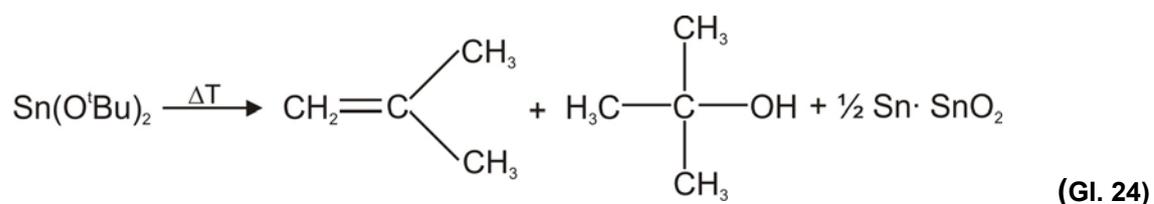


**Abbildung 90: Diffraktogramm der transparenten Bereichs C; Die Referenzlinien entsprechen  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; die beiden nicht referenzierten Reflexe entsprechen vermutlich  $\text{SnO}_2$**

Die transparente Schicht besteht zum größten Teil aus Zinndotiertem Indiumoxid mit einer Vorzugsorientierung in (004)-Richtung. Des Weiteren sind bei 29° und 32° die Signale von Zinnoxid zu erkennen, welches aus einem Überschuss an Zinn als separierte Phase kristallisiert sein kann.

Aus den XRD-Messungen von CVD600 kann der metallische Anteil der Schicht als eine Legierung mit großen Mengen an Indium identifiziert werden. Sie ist mit einer Vorzugsorientierung der (110)-Ebene der tetragonalen Indiumphase aufgewachsen. Die Messungen bestätigen somit die Vermutung, dass die Bestandteile des Precursorsystems (5\*) im CVD-Prozess eine Abscheidung mit gleicher Stöchiometrie wie in der Ausgangsverbindung ermöglichen. Der Anteil an ITO im Schichtmaterial steigt kontinuierlich bis zum transparenten Bereich C an. Über dieses Oxid lagern sich bei weiterer Beschichtung hauptsächlich die metallischen Lagen der Bereiche A und B ab. Es handelt sich um ein Kompositmaterial aus metallischen und oxidischen Anteilen der Elemente Indium und Zinn.

Bei allen drei Abscheidungstemperaturen ist die Bildung einer metallischen und einer oxidischen Phase zu beobachten. Bei niedrigen Temperaturen (450°C und 550°C) bildet sich ein geringer Metallspiegel an der Reaktorwand, während es bei 600°C zur Abscheidung einer Metall-Metalloxidschicht mit hohem metallischem Anteil auf dem Substrat kommt. Diese kommen durch Thermolyseprozesse der Precursorbestandteile zustande. Die Bildung der Metalle und deren Oxide durch einen Thermolyseprozess bei der CVD ist für  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  bereits mit Hilfe eines Massenspektrometers zur Analyse der Pyrolysegase untersucht und ein möglicher Zersetzungsprozess beschrieben worden [30]. In Gleichung 10 ist schematisch die Umwandlung des Alkoxids in eine Metall-Metalloxidschicht abgebildet.

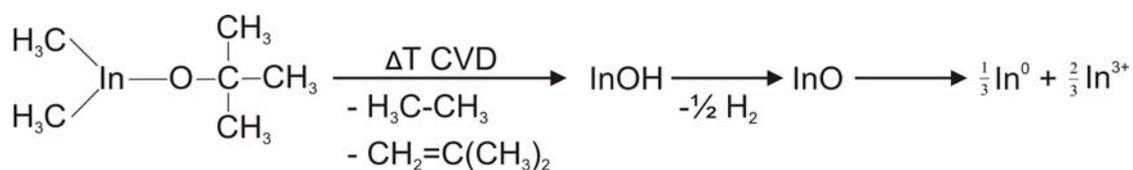


Durch die Einwirkung thermischer Energie und unter Luftausschluss spaltet sich aus einer tert-Butoxygruppe Isobuten ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ab mit der anschließenden Abspaltung von tert-Butanol ( $\text{HO}(\text{CH}_3)_3$ ). Durch eine Disproportionierungsreaktion

des zweiwertigen Zinn (SnII) scheidet sich metallischen Zinn und Zinnoxid (SnO<sub>2</sub>) als feste Metall-Metalloxidschicht ab.

Durch eine Betrachtung der Einzelbestandteile des Precursorsystems (5\*) kann der beschriebene Prozess auch auf die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen CVD-Schichten übertragen werden. Somit kann die Bildung der metallischen und oxidischen Zinnphasen in der Schicht CVD600 und der Metallspiegel bei CVD450 und CVD550 erklärt werden.

Die (primäre) Zersetzungsreaktion der Indiumkomponente Me<sub>2</sub>In(O<sup>t</sup>Bu) kann in Analogie zum Thermolyseprozess des Precursors [H<sub>2</sub>Al(O<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub> bei der CVD-Herstellung von Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kompositschichten interpretiert werden [154].



(Gl. 25)

Die beiden Methylgruppen spalten sich vom Metallzentrum ab und bilden Radikale ( $\cdot\text{CH}_3$ ), welche in der Gasphase zu Ethan (H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>) rekombinieren. Durch die Abspaltung von Isobuten kann sich eine metastabile Übergangsphase InOH bilden, welche sich durch die Freisetzung von Wasserstoff zum zweiwertigen Indiumoxid InO umwandelt. Das metastabile, zweiwertige Indiumoxid InO disproportioniert zu dem In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komposit.

### 11.3.3. Elektrische Charakteristik

Der Flächenwiderstand der bei 450°C und 550°C abgeschiedenen, transparenten Schichten wurde mit einem 4-Punkt-Messgerät bestimmt. In Tabelle 22 sind die ermittelten Werte angegeben.

Bezeichnung	CVD450	CVD550
Beschreibung	Gold, transparent	Hellbraun, transparent
Flächenwiderstand	-:-	1,640 kΩ <sub>sq</sub>

**Tabelle 22: Äußerliche Beschreibung und Flächenwiderstände der hergestellten CVD-Schichten; bei CVD450 keine el. Leitfähigkeit detektierbar**

Bei CVD450 war trotz mehrfacher Versuche keine Widerstandsmessung möglich. Die sehr dünne Indiumoxidschicht auf dem Substrat besitzt somit keine ausreichende elektrische Leitfähigkeit für diese Messmethode. Der Flächenwiderstand der bei höheren Temperaturen abgeschiedenen Schicht CVD550 beträgt 1,640 kΩ<sub>sq</sub>.

Durch eine Temperaturbehandlung der beiden transparenten Schichten bei 300°C unter reduzierender Atmosphäre (Formiergas 95/5) verringert sich der Flächenwiderstand der Schicht CVD550 leicht. Bei der Schicht CVD450 ist nach der Reduktionsbehandlung ein Widerstand messbar. In Tabelle 23 sind die entsprechenden Widerstandswerte der beiden Schichten, sowie die durch Ellipsometrie ermittelten Schichtdicken aufgelistet.

Bezeichnung	CVD450	CVD550
Flächenwiderstand nach Reduzierung [kΩ <sub>sq</sub> ]	13,367	1,542
Schichtdicke [nm]	38	23
Spez. Schichtwiderstand [Ωcm]	$5,08 \times 10^{-2}$	$3,55 \times 10^{-3}$

**Tabelle 23: Widerstandswerte und Schichtdicken der Schichten CVD450 und CVD550 nach Reduzierungsbehandlung**

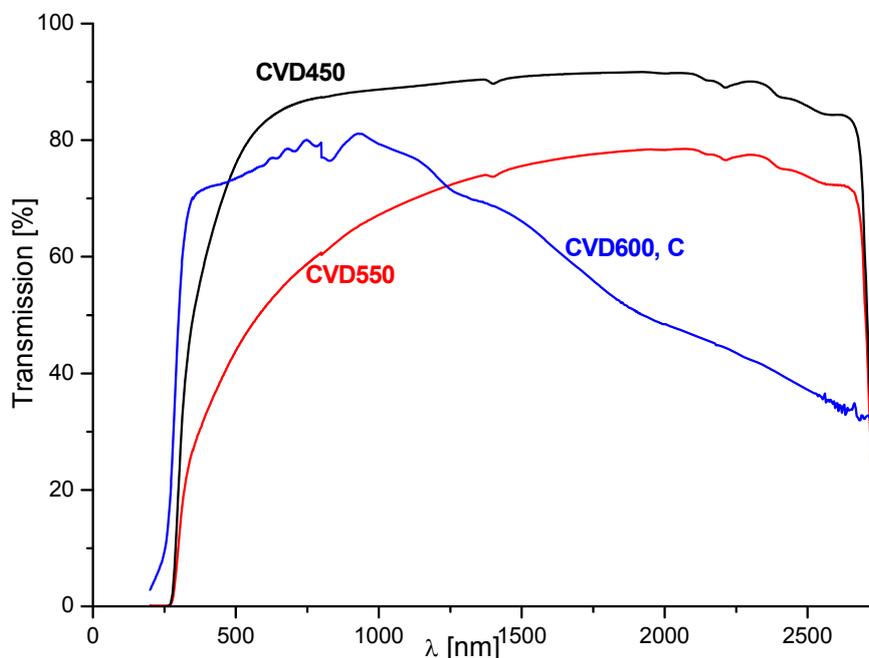
Für CVD450 beträgt der spezifische Widerstand der Schicht nach der Formiergasbehandlung  $5,08 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , während der Flächenwiderstand der Schicht CVD550 um  $100 \Omega_{\text{sq}}$  gesunken ist und mit einer Schichtdicke von 23 nm einen spezifischen Widerstand von  $3,55 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  aufweist. Die Erhöhung der Beschichtungstemperatur führt demzufolge zu einer verbesserten Leitfähigkeit der Schichten, welche nach einer Reduktionsbehandlung entsprechend literaturbekannter Erfahrungen noch weiter gesteigert werden kann.

Bei der Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit der bei  $600^\circ\text{C}$  abgeschiedenen Schicht CVD600 ist ein deutlicher Gradient im Flächenwiderstand zwischen den unterschiedlichen Bereichen zu erkennen. Im Bereich A mit einem hohen metallischen Anteil liegen die Widerstandswerte im Bereich von 800 bis  $1000 \text{ m}\Omega_{\text{sq}}$ , was einer typischen Leitfähigkeit von metallischen Schichten entspricht. Geht man weiter entlang der Flussrichtung des Precursors bei der Abscheidung Richtung Bereich B und schließlich Bereich C (transparent), so steigen die Werte kontinuierlich an. In Bereich B wird ein Flächenwiderstand von 1 bis  $50 \Omega_{\text{sq}}$  detektiert, während in Bereich C Widerstände zwischen  $80 \Omega_{\text{sq}}$  (nahe Bereich B) und  $22 \text{ k}\Omega_{\text{sq}}$  (Randzone) gemessen werden. Dieser Gradient in der elektrischen Leitfähigkeit ist zum einen bedingt durch die stetige Abnahme des metallischen Anteils in den grauen Bereichen A und B, sowie einer Abnahme der Schichtdicke von ITO in Bereich C. An den Randzonen des transparenten Bereichs ist nur noch eine dünne Oxidschicht abgelagert, wodurch der Flächenwiderstand der Schicht zunimmt. Aus diesen Gründen wurde auch auf eine Bestimmung des spezifischen Schichtwiderstandes verzichtet, da eine Schichtdicken- und Widerstandsmessung an ein und demselben Punkt nicht realisierbar war. Die Messungen der Flächenwiderstände im transparenten Bereich belegen jedoch die Bildung von Indium-Zinnoxidschichten durch den CVD-Prozess mit (5\*).

#### **11.3.4. Optische Charakteristik**

Die bei  $450^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$  abgeschiedenen ITO-Schichten sind sehr dünn und weisen eine leichte Braunfärbung auf, die bei CVD550 stärker ausgeprägt ist. Eine UV-vis-NIR-Transmissionsmessung gestaltete sich aufgrund der geringen Größe der

Substrate als schwierig. In Abbildung 91 sind die UV-vis-NIR-Transmissionskurven der Proben CVD450, CVD550 und des transparenten Bereichs C von CVD600 abgebildet.



**Abbildung 91: UV-vis-NIR-Diagramme von CVD450 (schwarz), CVD550 (rot) und Bereich C von CVD600 (blau)**

In den Kurven der bei 450°C und 550°C abgeschiedenen Schichten ist ein Abfall der Transmission zu kurzen Wellenlängen hin zu beobachten. Dieser ist bei CVD550 stärker ausgeprägt und liegt in der verstärkten Braunfärbung der Schicht begründet. Die Transmission im sichtbaren Bereich beträgt bei 546nm 80% (CVD450) bzw. 48% (CVD550). Auffallend ist, dass im nahen Infrarotbereich kein Abfall der Transmission zu beobachten ist, wie er für ITO-Schichten üblich ist (Plasmakante). Wie die XRD-Messungen belegt haben, handelt es sich in beiden Fällen um sehr dünne und wenig kristalline ITO-Schichten. Durch den ebenfalls hohen Flächenwiderstand scheint es zu keiner Ausbildung einer markanten Plasmakante zu kommen, welche eine vermehrte Reflexion der IR-Strahlung hervorrufen würde.

Im UV-vis-NIR-Diagramm des transparenten Bereichs C der bei 600°C auf Saphir abgeschiedenen Schicht ist die für ITO typische Abnahme der Transmission im IR-Bereich deutlich erkennbar. Die Abnahme um 50% deutet auf eine ausgeprägte

Kristallinität der ITO-Schicht und die Bildung freier Ladungsträger in großer Anzahl hin. Die Transmission bei 546nm beträgt 75%. Beachtet man, dass das unbeschichtete Saphirsubstrat eine entsprechende Transmission von 85,7% aufweist, so ist der Wert um lediglich 10% durch die ITO-Beschichtung gesunken. Zwischen 500 und 900nm ist der Kurvenverlauf durch schwach ausgeprägte Maxima gekennzeichnet, die ebenfalls von Absorptionsprozessen des Substrats herrühren.

Aufgrund der geringen Dicke der Schichten CVD450 und CVD550 ergab die Betrachtung der Schichten im Rasterelektronenmikroskop keine befriedigende Auflösung. Die optische Charakterisierung beschränkt sich demnach auf die beschriebenen Eigenschaften.

Bei der Betrachtung des mikroskopischen Schichtaufbaus von CVD600 wird wiederum zwischen verschiedenen Schichtbereichen unterschieden (Bereich A: Dunkelgrau-metallisch, Bereich B: hellgrau-metallisch, Bereich C: transparent).

Untersucht man den grau-metallischen Bereich A der Schicht im REM, so erkennt man überraschenderweise folgende Strukturen (Abbildung 92).

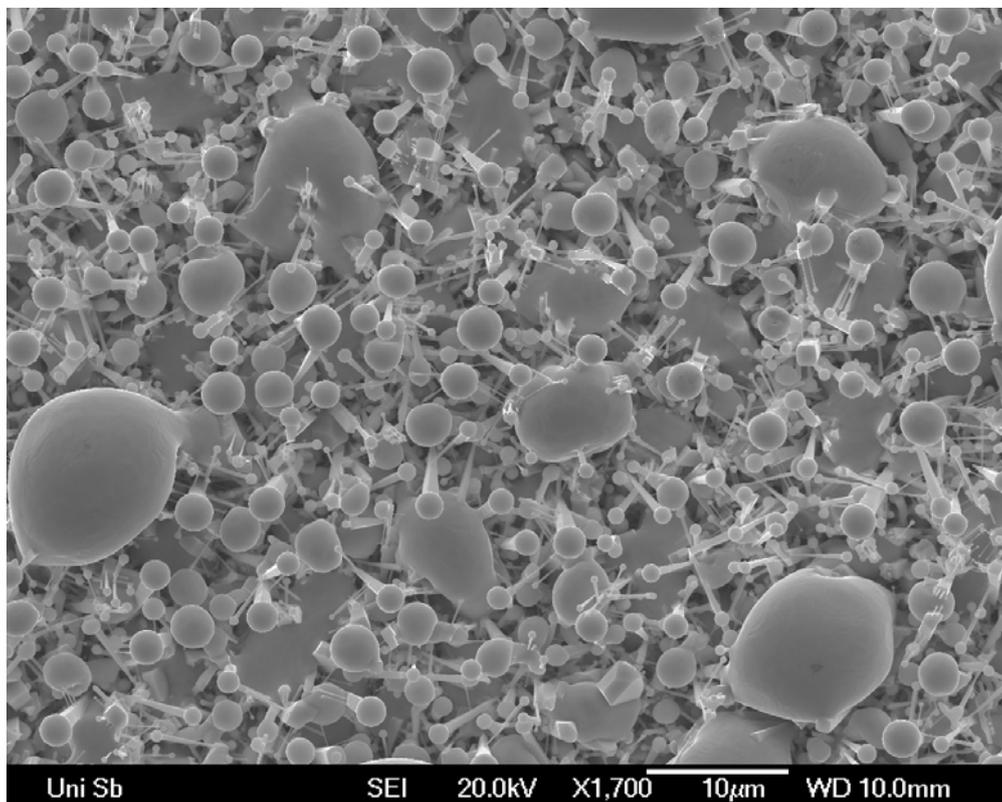
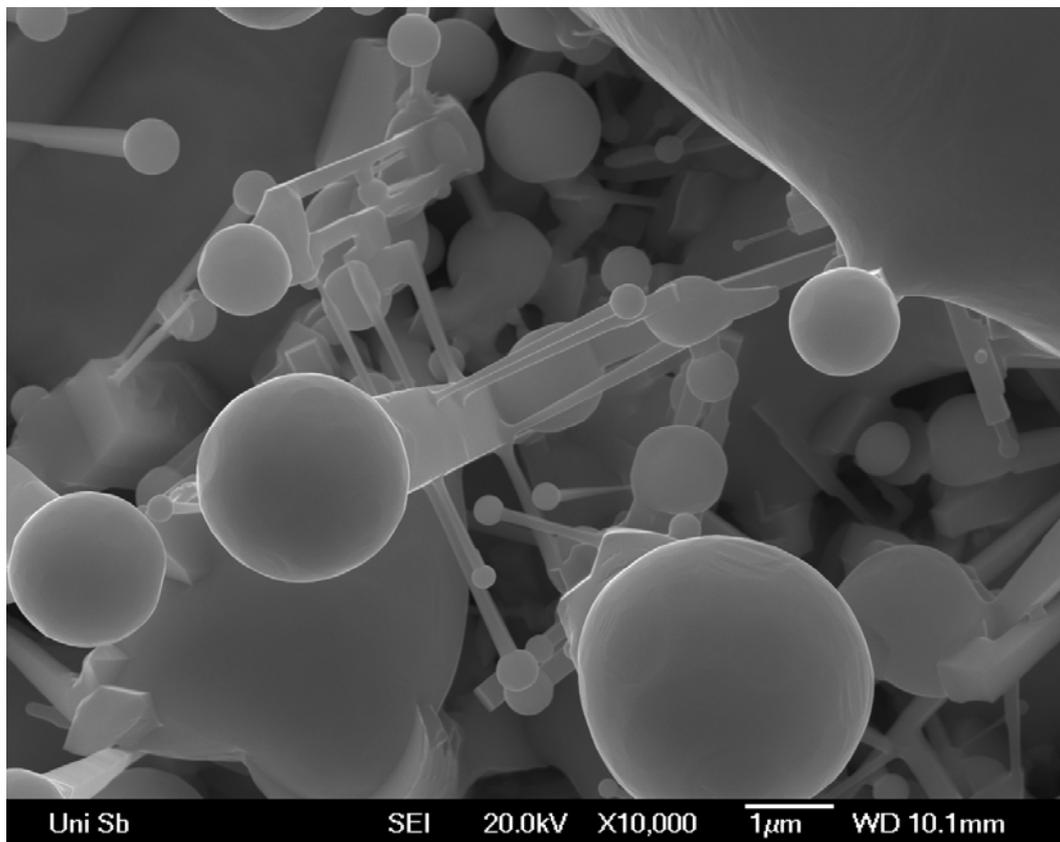


Abbildung 92: REM-Aufnahme von CVD600, Bereich A (zentral); Vergrößerung: 1700x

Man erkennt kugelförmige Bereiche unterschiedlicher Größe, sowie nadelförmige Strukturen mit quadratischer Grundfläche. In den meisten Fällen schließen diese Stäbchenstrukturen mit einem kugelförmigen Kopf ab („Stecknadeln“). Da es sich in diesem Bereich A entsprechend den XRD-Messungen hauptsächlich um eine Indium-Zinnlegierung handelt, stammen die Kugelformen aus Schmelzprozessen der Legierung, welche sich beim Abkühlen der Schmelztropfen verfestigt haben.

Eine Detailansicht der Strukturen ist in Abbildung 93 dargestellt.

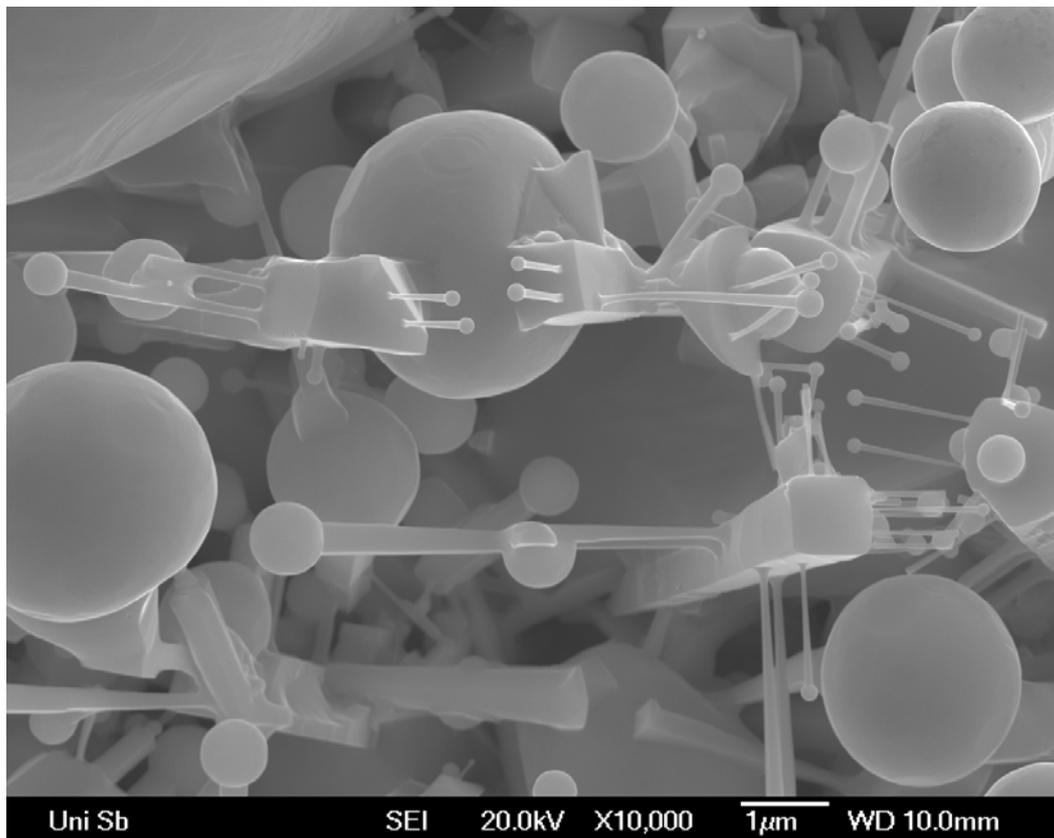


**Abbildung 93: Detailansicht der Strukturen in CVD600; Vergrößerung: 10000x**

Ausgehend von den Seitenflächen der großen stäbchenförmigen Strukturen mit einer Kantenlänge von wenigen hundert Nanometern haben sich kleinere, isotype Nadeln ausgebildet (Nanodrähte), welche ebenfalls in den meisten Fällen ein kugelförmiges Ende besitzen. Weiterhin fällt auf, dass alle abzweigenden Nadeln einen Basiswinkel von  $90^\circ$  besitzen, wie auch in einer weiteren Abbildung 94 zu erkennen ist.

Ausgehend von Nanodrähten ohne Schmelzkopf wachsen mehrere kleinere Strukturen rechtwinklig an deren Flanken. Man erkennt einen fraktalen Aufbau der

Struktur der Legierung, bestehend aus der Stäbchen- und der Kugelform. In den Zwischenbereichen der vorderen Bildebene sind weitere solcher Gebilde in den tieferen Bereichen der Schicht zu erkennen. Es handelt sich also um einen Aufbau, der nahezu die gesamte Metallschicht durchzieht und nicht nur oberflächengebunden ist.

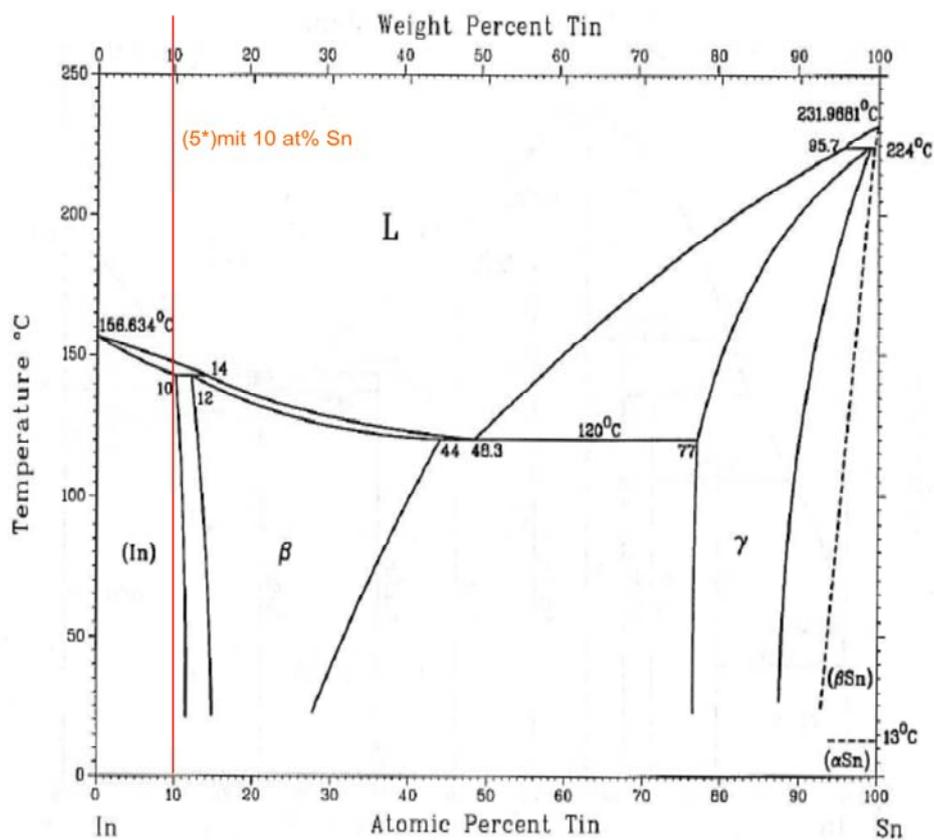


**Abbildung 94: Zweite Detailansicht der Strukturen in CVD600; Vergrößerung: 10000x**

Der Aufbau dieser Strukturen aus dem CVD-Prozess kann mit dem Vapour-Liquid-Solid-Mechanismus (VLS) erklärt werden [155], mit dem bereits kristalline, metallische und oxidische Nanostrukturen verschiedenster Elemente hergestellt werden konnten [156,157,158]. Aus dem gasförmigen Zustand kommend legt sich die metallische Legierung als Flüssigkeit auf dem Substrat nieder und bildet einzelne Tropfen. Diese stellen durch ihre hohe Oberflächenkrümmung und einen Haftkoeffizienten von 1 eine ideale Andockoberfläche für zuströmende Atome dar. Durch die weitere Zufuhr von Legierungsanteilen aus der Gasphase in den Tropfen wächst demnach der Tropfen. Variiert die Zusammensetzung des Ausgangstropfens in geringem Umfang zu der Stöchiometrie der zuströmenden Anteile, so kann die

Legierung eines Tropfens an eine Phasengrenze gelangen. Weiter zuströmende In-Sn-Anteile kristallisieren dabei aus in Form eines Nanodrahts und schieben den flüssigen Tropfen vor sich her.

Durch EDX-Messungen konnte gezeigt werden, dass in der Kugel ein leicht erhöhter Indiumanteil vorliegt, als es im anliegenden Nanodraht der Fall ist. Entsprechend den XRD-Messungen liegt in der gesamten Schicht ein ungefähres Metallverhältnis In/Sn 90/10 vor. In Abbildung 95 ist das In-Sn-Phasendiagramm dargestellt.



**Abbildung 95: In-Sn-Phasendiagramm mit ausgewählten Temperatur- und Konzentrationsangaben, sowie der Zinnkonzentration des Precursors (rote Linie) [159]**

Man erkennt bei einem 10 %igen Anteil an Zinn einen Phasenübergang von einer tetragonal flächenzentrierten, Zinn-Angereicherten Indiumphase zu einem heterogenen (In)+β Phasengebiet bei 142°C. Die β-Phase ist ein Mischkristall mit einer ebenfalls tetragonal flächenzentrierter Struktur, die mit steigendem Zinnanteil eine Verringerung des  $c/a$ -Achsenverhältnisses aufweist ( $c/a < 1$ ), während die (In)-Phase eine tetragonal flächenzentrierte Struktur mit einem Achsenverhältnis  $c/a > 1$  bildet [160]. Beim Abkühlen der Oberfläche bildet sich demnach aus der Schmelze L

bei  $T=147^{\circ}\text{C}$  zuerst die Indium-Phase (In) mit einer Konzentration an gelöstem Zinn im Bereich von 6 bis 7 at% in Form der sphärischen Gebilde. Dadurch kommt es zu einer Verarmung an Indium in der restlichen Schmelze, welche bei weiterer Abkühlung auf unter  $143^{\circ}\text{C}$  vermehrt als  $\beta$ -Phase in Form von Nanodrähten auskristallisiert.

Wie die XRD-Messungen in 11.3.2 gezeigt haben, weist die metallische Legierung eine starke Vorzugsorientierung entlang der (110)-Ebene des tetragonal-flächenzentrierten Indiumkristalls auf. Demnach entspricht die Wachstumsrichtung der metallischen Nanodrähte dem Orthonormalenvektor der (110)-Ebene im tetragonalen Kristall.

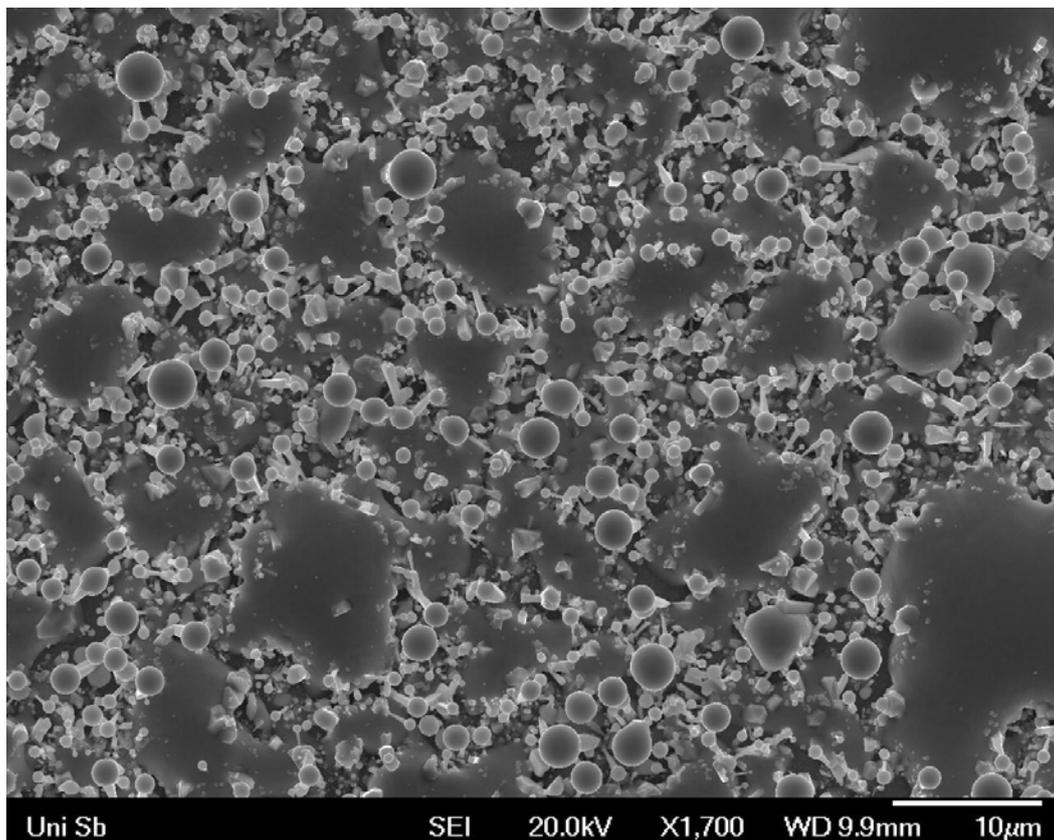
In Abbildung 96 die REM-Aufnahme eines einzelnen Nanodrahts mit Schmelzkopf in Falschfarben dargestellt.



**Abbildung 96: REM-Aufnahme eines einzelnen Nanodrahts von CVD600 in Falschfarben; Vergrößerung 43000 x**

Aus dieser Perspektive ist zu erkennen, dass die auf dem Nanodraht aufsitzende Kugel nicht vollkommen sphärisch ist, sondern ebenfalls Kristallisationsflächen besitzt, die die Form eines regelmäßigen Polyeders bilden. Der Nanodraht besitzt ein mittleres Aspektverhältnis von 1:3. Bei anderen Stecknadeln liegt das Aspektverhältnis noch weit höher.

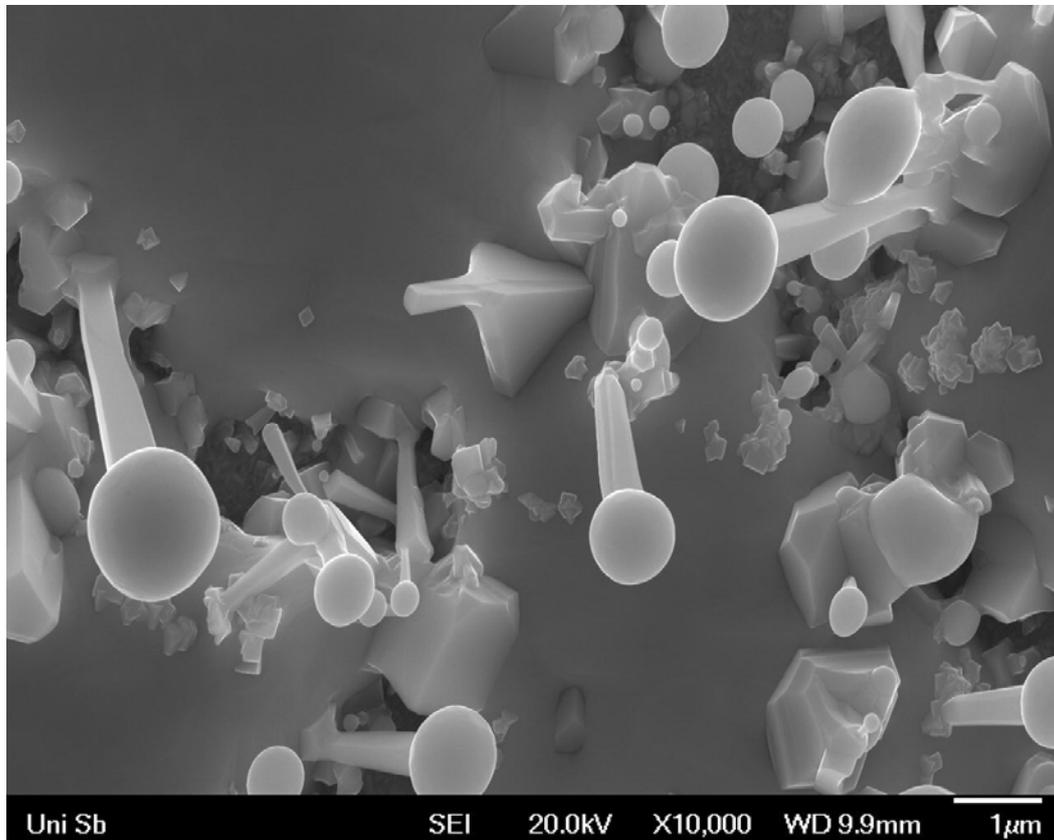
Die äußerlichen Änderungen der unterschiedlichen Schichtbereiche von CVD600 können auch in Unterschieden im mikroskopischen Aufbau ausgemacht werden. Die beschriebenen Strukturen aus dem dunkelgrauen, metallischen Bereich A bilden hochsymmetrische, metallische Nanostrukturen auf einer Oxidschicht. In dem hellgrauen Übergangsbereich B verringert sich der Anteil dieser Strukturen, wie in Abbildung 97 zu erkennen ist.



**Abbildung 97: REM-Aufnahme von CVD600, Bereich B (zentral); Vergrößerung: 1700x**

Die stäbchenförmigen Nanostrukturen liegen vereinzelt zwischen großen, flachen Bereichen, die aus der gleichen Legierungszusammensetzung bestehen. Hierbei handelt es sich um erstarrte Schmelzzonen, in denen die Strukturbildung durch thermische Einflüsse nicht stattgefunden hat.

In einer vergrößerten Darstellung (Abbildung 98) ist zu erkennen, dass die kristallinen Nanostrukturen an den Rändern der flachen Schmelzzonen herauswachsen.

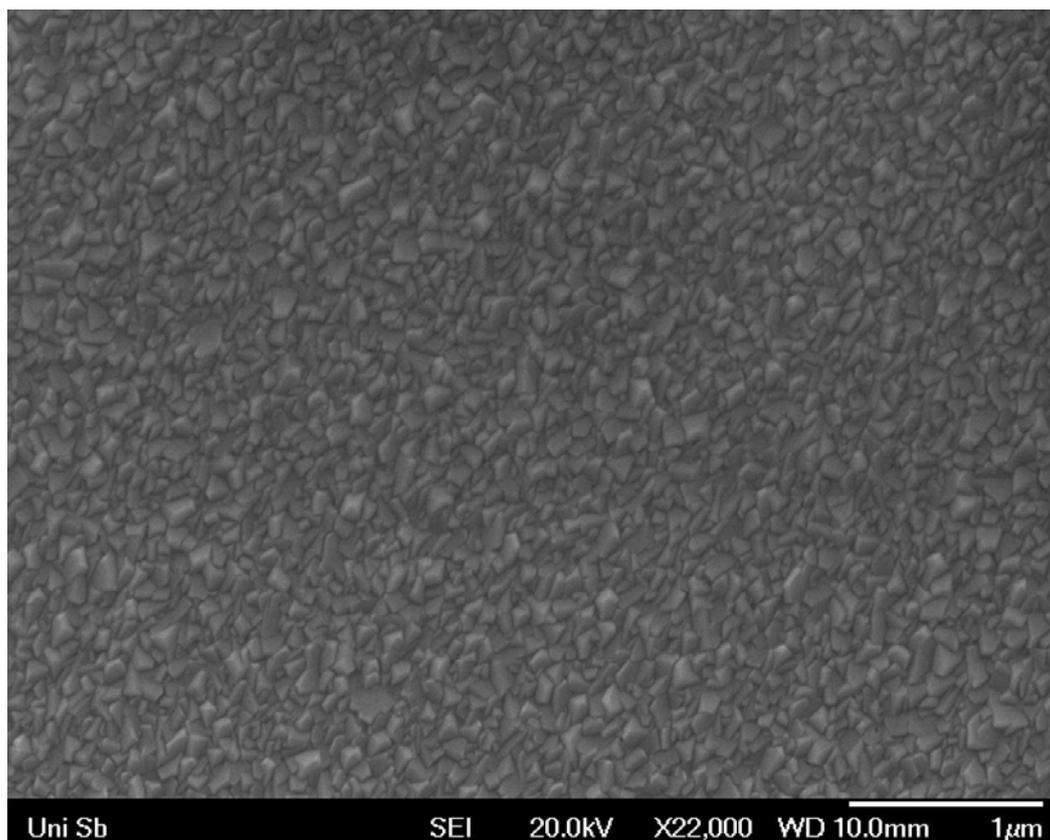


**Abbildung 98: Detailansicht der Strukturen in Bereich B; Vergrößerung: 10000x**

Zwischen den Legierungsanteilen ist in den Zwischenräumen eine Basisschicht auszumachen, die der Oxidschicht (ITO) entspricht. Auf dieser bilden sich keine solcher Strukturen.

Mit zunehmender Annäherung an den transparenten Bereich C der Schicht nimmt die Dichte der metallischen Anteile ab und es zeigt sich die kristalline ITO-Schicht, die durch den CVD-Prozess zuerst aufgewachsen ist.

Die Schicht ist polykristallin aus kubischen Kristalliten aus Indium-Zinnoxid aufgebaut, die ohne Vorzugsorientierung dicht zusammengelagert sind. Die Kristallite haben einen Durchmesser von 50 bis 150nm und sind entsprechend der Texturmessung mittels XRD mit einer Vorzugsorientierung der (004)-Ebene des kubischen Indiumoxids gewachsen.



**Abbildung 99: REM-Aufnahme des transparenten Bereich C von CVD600; Vergrößerung: 22000x**

Diese Orientierung in ITO-Kristallite ist ein literaturbekanntes Phänomen und entspricht einem bevorzugten Wachstum von Körnern mit  $\langle 100 \rangle$  Orientierung gegenüber Körnern mit einer  $\langle 111 \rangle$  Orientierung, wie es bereits bei unterschiedlichen Auftragstechniken gemessen wurde [128,161,162,163].

Es wurde zusätzlich die Einwirkung von Laserpulsen unterschiedlicher Energie auf die metallischen Schichtbereiche untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse können im Anhang der Arbeit nachgeschlagen werden.

## 11.4. Zusammenfassung

Bei der Verwendung des entwickelten Precursorsystems (5\*) mit einer Dotierung von 10 at% Zinn im CVD-Prozess konnten Schichten unterschiedlicher Art hergestellt werden. Bei Temperaturen von 450°C und 550°C konnten erfolgreich dünne, transparente Schichten aus Indium-Zinnoxid (ITO) mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von  $3,55 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  hergestellt werden. Das Metallverhältnis In/Sn der Schicht entspricht dabei der eingestellten Stöchiometrie bei der Precursorsynthese von (5\*) und bestätigt damit die Vermutung, dass sich die Precursorbestandteile als azeotrope Mischung verhalten und dadurch gleichmäßig verdampfen.

Bei Temperaturen von 600°C scheiden sich auf dem Substrat unterschiedliche Schichtarten ab. Dabei bildet sich auch eine transparente, elektrische leitfähige ITO-Schicht. Die Schicht besteht aus dicht gepackten, nanokristallinen ITO-Körnern mit einer (004)-Vorzugsorientierung. Der dominierende Teil der Schicht besteht aus hochkristallinen, metallischen Nanostrukturen (Nanodrähte, Nano-Stecknadeln) mit einer (110)-Textur, die aus einer Indium-Zinn-Legierung der Zusammensetzung  $\text{In}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$  aufgebaut sind. Ihre Entstehung kann durch den VLS-Mechanismus erklärt werden. Ihre Zusammensetzung entspricht ebenfalls der Ausgangskonzentration der Metalle in (5\*).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit demselben Single-Source-Precursorsystem (5\*) nicht nur Sol-Gel-Schichten hergestellt werden können, sondern auch hochkristallinen ITO-Schichten über den CVD-Prozess. Dies eröffnet weitere Möglichkeiten in der weiteren Anwendung dieser Technik, indem die bestehenden Nachteile von zwei getrennten Precursorzugaben bei der CVD-Abscheidung von ITO vermieden werden können.

Durch die Zuführung von Sauerstoff als Trägergas kann die Schichtgröße und – Dicke, sowie die Qualität hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit noch entscheidend gesteigert werden.

Des Weiteren können bei höheren Temperaturen hochkristalline Indium-Zinn-Nanostrukturen gebildet werden, die durch ihre Oberflächenbeschaffenheit und Größe Anwendung in der Elektrotechnik oder Optoelektronik finden können.

## 12. Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, ein neuartiges Konzept zur Herstellung von Indium-Zinnoxidschichten zu verwirklichen. Basierend auf den Erfahrungen vorangegangener Arbeiten sollte die Herstellungsmethode bereits bei der Synthese der molekularen Bausteine beginnen (Molecular Design), welche im Nachfolgenden durch gezielte Behandlungsschritte eine Alternative zur konventionellen Technik darstellt. Ein entscheidender Unterschied zu der üblichen Herstellung des Halbleitermaterials ITO liegt in der Einbindung von zweiwertigem Zinn im Precursor. Dadurch vollzieht sich unter Inertgastemperatur eine Disproportionierung des Metalls zu metallischem Zinn und  $\text{SnO}_2$ , was einem reduzierten Zustand des Systems entspricht. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen durch eine üblicherweise notwendige, nachgeschaltete Reduktionsbehandlung entfällt somit.

Im molekülchemischen Teil der Arbeit konnten durch unterschiedliche Synthesewege mehrere Molekülstrukturen isoliert und erstmals dargestellt werden. Bei Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Cl})\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$  (**3**) handelt es sich um ein Lithiumindat mit zwei verbrückenden Alkoxygruppen zwischen dem Indium- und Lithiumzentrum. Die Koordination des Indiums ist zusätzlich durch eine Silazangruppe und ein Chloratom erhöht. Bei der Salzeliminierungsreaktion zwischen dem Natrium-tert-butoxistannat und einem Chloro-Methyl-Indium-tert-Butoxid bildete sich das Indium-Zinn-Oxo-Alkoxocluster  $\text{Me}(\text{Cl})\text{In}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6\text{Sn}_2$  (**4**), welches je zwei Indium- und Zinnzentren in einem polyedrischen Organometallcluster kombiniert. Vergleichbare Strukturen wurden bereits im Arbeitskreis von M. Veith dargestellt und charakterisiert. Durch eine partielle Hydrolyse der entwickelten Precursorsystems (**5\***) bildet sich das Indium-Alkoxocluster  $\text{Me}_5\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$  (**6**) mit einem  $\text{In}_5\text{O}_9$ -Käfiggerüst um ein zentrales Sauerstoffatom und Methylgruppen an jedem Indiumatom.

Der entscheidende Fortschritt in der Realisierung des ITO-Herstellungskonzepts gelang mit der Synthese des quasi-Single-Source-Precursors (**5\***) durch die Reaktion der Dimethylindiumalkoxids  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  und dem Zinn(II)-di-tert-butoxid  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ . Dabei bildet sich das ebenfalls erstmals dargestellten Indium-Zinn-Alkoxids  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (**5**). Die Reaktion bildet ein dynamisches Gleichgewicht, wodurch ein ständiger Austausch zwischen Edukten und dem Produkt (**5**) erfolgt.

Durch die Einstellung der gewünschten Stöchiometrie der Edukte bildet sich somit ein zusammenhängendes Precursorsystem, bestehend aus  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (**5**) und einem beliebigen Verhältnis der Edukte, die durch das dynamische Gleichgewicht miteinander in Kontakt stehen. Dieses Metallverhältnis kann der gewünschten Dotierkonzentration von Zinn im Indiumoxid angepasst werden. Es ist somit erstmalig gelungen, ein Precursorsystem zur Herstellung von ITO-Materialien zu entwickeln, die den Vorstellungen und Voraussetzungen eines typischen Single-Source-Precursors weitgehend entsprechen, weshalb die Bezeichnung ITO-quasi-Single-Source-Precursor geeignet erscheint.

Das Precursorsystem (**5\***) wurde im Weiteren intensiv auf sein Verhalten im Sol-Gel-Prozess untersucht. Es zeigte sich, dass die prognostizierten Effekte während der einstufigen Inertgastemperung eintreten und sich ein homogenes, nanokristallines Indium-Zinnoxid bildet.

Die Auftragung von ITO-Schichten aus (**5\***) wurde mit unterschiedlichen Techniken durchgeführt. Die Dotierung der jeweiligen Schicht kann durch das Precursorkonzept bereits in dessen Synthese eingestellt werden, wodurch sich Entmischungseffekte und Schichtinhomogenitäten vermeiden lassen. Es wurde hauptsächlich die direkte Sol-Gel-Beschichtung aus einer alkoholischen Precursorlösung untersucht, um die Eigenschaften der Schichten in hohem Durchsatz ermitteln zu können. Es zeigte sich, dass aus dem quasi-Single-Source-Precursor qualitativ hochwertige ITO-Schichten mit guter elektrischer Leitfähigkeit und sehr guten optischen Eigenschaften produziert werden können. Ein Vergleich mit dem konventionellen, zweistufigen Temperaturbehandlungsverfahren hat gezeigt, dass sich basierend auf der Disproportionierung des Zinns unter Stickstoff, ITO-Schichten mit verbesserten Eigenschaften herstellen lassen.

Eine Variation der traditionellen ITO-Sol-Gel-Technik bietet die Verwendung von redispergierten, kristallinen Nanopartikeln als Ausgangssubstanz. Diese werden in eine UV-härtbare Polymermatrix eingebettet, wodurch ITO-Schichten mit hoher Schichtdicke bei niedrigen Temperaturen produziert werden können. Es wurden daher Nanopartikel aus dem entwickelten Precursorsystem nach dem erwähnten Prozess hergestellt und zur Beschichtung entsprechend aufbereitet. Die so

erhaltenen Schichten zeigen wiederum eine hohe optische Qualität. Durch eine Optimierung in der Partikelsynthese und einer Anpassung des Beschichtungsprozesses an dieses neue System wird es auch möglich sein, die elektrische Leitfähigkeit dieser redispergierter Schichten noch weiter zu steigern.

Da es sich bei dem ITO-Precursor (**5\***) um eine destillierbare Flüssigkeit handelt, kann er neben dem Sol-Gel-Prozess ebenso zur Abscheidung von Schichten im CVD-Prozess verwendet werden. Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass sich je nach Prozessbedingungen unterschiedliche Schichtarten herstellen lassen. Somit können homogene und kristalline ITO-CVD-Schichten mit guten Eigenschaften hergestellt werden. Durch eine anschließende Behandlung unter reduzierender Atmosphäre konnten diese Werte noch gesteigert werden. In weiterführenden Arbeiten kann durch die Zuführung von Sauerstoff zu einem Trägergas das Wachstum der Oxidschichten noch gesteigert werden. Zusätzlich zu den ITO-Schichten ist es möglich, bei bestimmten Parametern einkristalline und hochorientierte Nanostrukturen aus einer Indium-Zinnlegierung wachsen zu lassen.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwirklichte Konzept zur Herstellung von Indium-Zinnoxid zeichnet sich abschließend durch die unkonventionelle Strategie und die daraus entstehenden, qualitativ hochwertigen Materialien aus. Sowohl die chemische Synthese, als auch die nachfolgende Herstellungsmethode wurde daher zum Patent eingereicht. Durch stetige Weiterentwicklung können die Eigenschaften dieser „neuen“ ITO-Schichten noch gesteigert und die Verwendung dieses Konzepts auf weitere Anwendungsbereiche ausgeweitet werden.



## 13. Experimenteller Teil

### 13.1. Chemische Synthesearbeiten

Aufgrund der hohen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Verbindungen wurden alle Darstellungsarbeiten in einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur unter getrocknetem, nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt [Trockenkolonnen: Sicapent<sup>TM</sup> und CaCl<sub>2</sub>]. Zur Erzeugung des Vakuums diente eine Drehschieberpumpe der Fa. Vacuumbrand Typ RD4 mit einem Saugvermögen von 4.3 m<sup>3</sup>/h

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturbekannten Verfahren [164] durch Refluxieren über Natrium getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre über Natriumdraht gelagert. Die verwendeten Alkohole wurden über einem Molekularsieb gelagert.

#### 13.1.1. Ausgangsverbindungen

Folgende Edukte wurden über den Chemikalienhandel bezogen:

Name	Details	Quelle
Indium	Granulat, 99,999%	Aldrich
Zinn-(II)-Chlorid	Wasserfrei, 99,99%	Aldrich
Methylithium	1.6M in Diethylether	Aldrich
Tert-Butyllithium	2.5M in Hexan	Aldrich
Hexamethyldisilazan	1,1,1,3,3,3 – Hexamethyldisilazan	Aldrich

**Tabelle 24: Im Handel bezogene Ausgangsverbindungen**

Bis auf SnCl<sub>2</sub> wurden alle Chemikalien ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Das Zinnchlorid wurde in Essigsäureanhydrid gewaschen und nach Entfernen der löslichen Bestandteile mehrmals mit Diethylether gespült.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Arbeitsvorschriften synthetisiert:

Verbindung	Literatur	Verbindung	Literatur
$\text{InCl}_3$	[167]	$[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$	[173]
$\text{Me}_2\text{InCl}$	[168]	$[\text{ClMeIn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$	[90]
$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu})$	[169]	$\text{Na}_2\text{Sn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$	[87]
$\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})^*$	[170]	$\text{In}(\text{OtBu})_3\text{Sn}$	[82]
$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	[171]	$\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$	[83]
$\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	[172]		

**Tabelle 25: Verwendete, literaturbekannte Verbindungen**

\* Entgegen der Darstellungsvorschrift für  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})$  in der Literatur wurde folgender Syntheseweg eingeschlagen:

Zu einer Lösung von  $\text{Me}_2\text{InCl}$  (1g, 5,55mmol) in Diethylether tropft man unter ständigem rühren eine äquimolare Lösung von  $\text{LiOtBu}$  (0,44g, 5,55mmol) in Diethylether und rührt das Reaktionsgemisch für 12 Stunden. Nach Abfiltrieren des  $\text{LiCl}$ -Niederschlags wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der verbleibende, wachsartige Feststoff bei  $35^\circ\text{C}$  durch Sublimation direkt in einen Auffangkolben überführt („Flask-to-Flask-Sublimation“).

### 13.1.2. Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Cl})\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ (**3**)

Zu einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (**2**) (1,01g, 1,70mmol) in 50ml THF tropft man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0,17 g, 3,39mmol) in 10ml THF und erhitzt die Reaktionslösung 24h unter Rückfluss. Anschließend filtriert man vom  $\text{LiCl}$ -Niederschlag, entfernt das Lösungsmittel unter reduziertem Druck und nimmt den Rückstand in Toluol auf. Eine Lagerung bei  $-30^\circ\text{C}$  ergibt innerhalb weniger Tage Kristalle an (**3**) mit einer Ausbeute von 2,21%.

#### Charakterisierung

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$	1,41 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
	0,54 ppm	$\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$
$^{13}\text{C-NMR}$	5,53	$\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$
	34,45 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
	69,66 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$
$^7\text{Li-NMR}$	19,16 ppm	

Molekülmasse: 608,044 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	Cl	In	Li
<b>Berechnet [%]</b>	43,46	8,62	5,83	18,88	1,14
<b>Gefunden [%]</b>	42,14	9,01	5,74	18,03	1,35

### 13.1.3. Synthese von $\text{Me}(\text{Cl})\text{In}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6\text{Sn}$ (**4**)

Zu einer Lösung von  $[\text{ClMeIn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  (0,5g, 1,05mmol) in 25ml THF tropft man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{Sn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$  (0,76g, 1,05mmol) in 25ml THF und erhitzt die Reaktionslösung 24h unter Rückfluss. Anschließend filtriert man vom NaCl-Niederschlag, entfernt das Lösungsmittel unter reduziertem Druck und nimmt den Rückstand in Toluol auf. Eine Lagerung bei  $-30^\circ\text{C}$  ergibt innerhalb weniger Tage Kristalle an (**4**) mit einer Ausbeute von 10,38%.

#### Charakterisierung

NMR-Spektroskopie:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	0,30 ppm	$\text{In}(\text{CH}_3)$	<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	4,81 ppm	$\text{In}(\text{CH}_3)$
	1,46 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		33,54 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
	1,40 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		33,68 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
	1,31 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		33,89 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
				72,26 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<b><math>^{119}\text{Sn-NMR}</math></b>	-332,27 ppm			72,47 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Molekülmasse: 972,24 g/mol

Elementaranalyse:

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>Cl</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>
<b>Berechnet [%]</b>	30,88	5,91	3,65	23,62	24,42
<b>Gefunden [%]</b>	29,56	6,10	3,69	24,53	24,53

### 13.1.4. Synthese von $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (5)

Zu einer Lösung von  $\text{Me}_2\text{InO}^t\text{Bu}$  (3,8g, 17,43mmol) in 25ml Toluol wird eine Lösung von  $[\text{Sn}(\text{OtBu})_2]_2$  (4,6g, 8,72mmol) in 25ml Toluol zugetropft und die Reaktionslösung 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wird das verbleibende Produkt bei 70°C im Vakuum destilliert.

#### Charakterisierung

NMR-Spektroskopie:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	0,08 ppm	$\text{In}(\text{CH}_3)$
	1,33 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	0,4 ppm	$\text{In}(\text{CH}_3)$
	33,57 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$
	71,73 ppm	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$
<b><math>^{119}\text{Sn-NMR}</math></b>	-168,25 ppm	

Molekülmasse: 482,94 g/mol

Elementaranalyse:

	In	Sn
<b>Berechnet [%]</b>	23,78	24,58
<b>Gefunden [%]</b>	23,14	24,09

### 13.1.5. Synthese von $\text{Me}_5\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (**6**)

Zu einer Lösung von  $[\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}] \cdot [\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})]_8$  (**5\***) (1,50g, 6,74mmol) in 8,5ml Isopropanol gibt man unter ständigem Rühren 10ml wasserhaltiges, nicht vorgetrocknetes Isopropanol. Eine Lagerung bei 5°C ergibt innerhalb von 24 Stunden Kristalle an (**6**) mit einer Ausbeute von 58%.

#### Charakterisierung

NMR-Spektroskopie:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	0,44 ppm	In(CH <sub>3</sub> )
	1,42 ppm	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	4,98	In(CH <sub>3</sub> )
	27,06	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	64,96	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Molekülmasse: 1685,53 g/mol

Elementaranalyse:

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>In</b>
<b>Berechnet [%]</b>	52,73	4,66	34,06
<b>Gefunden [%]</b>	49,44	3,78	36,72

## 13.2. Verwendete Analysemethoden und Geräte

### Elementaranalyse

- **CHN**

Die Bestimmung der Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (C,H,N) wurden an einem voll automatischen Analysegerät CHN Elemental Analysator der Firma LECO™ Cooperation St. Joseph MI. USA durchgeführt.

- **Titration**

Die nasschemische Bestimmung der Halogen- und Metallgehalte erfolgte über literaturbekannte komplexometrische und titrimetrische Verfahren [165,166].

- **GF-AAS**

Der Gehalt an Zinn der chemischen Ausgangsstoffe wurde an einem GF-AAS-Gerät (Graphite Furnace-Atomabsorptionsspektrometrie) vom Typ Perkin Elmer 1100 mit einem HGA-400 Steuergerät und einem AS40 Probenautomat durchgeführt. Die Konzentration der Messlösungen betrug zwischen 100 und 300 µg/l. Die Temperatur wurde in mehreren Schritten auf maximal 2650°C erhöht.

- **ICP-AES**

Die Bestimmung der Gehalte an Zinn und Indium wurde zusätzlich an einem ICP-AES der Firma Jobin Yvon, Ultima 2 durchgeführt.

Probenpräparation:

Es wurden ca. 30 mg der Probe in Glaskolben eingewogen und mit 4 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) versetzt. Der Kolben wurde im Aufschlussgerät (Firma Hach, Digeriergerät) auf 250°C erhitzt und ca.4 min auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend erfolgte die Zugabe von 4 \* 1ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(> 30%) und eine Temperaturerhöhung auf 300°C. Die Probe wurde solange auf dieser Temperatur gehalten, bis die Lösung klar wurde. Nach Beendigung des Aufschlusses wurde die Probe mit zweifach destilliertem Wasser auf 100 ml

aufgefüllt. Um Matrixeffekte zu vermeiden, wurden die Standards dem Säuregehalt der Probe angepasst.

## NMR-Spektroskopie in Lösung

Verwendete Spektrometer: AC 200 F, Fa. Bruker ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR)  
AC 200 P, Fa. Bruker ( $^{119}\text{Sn}$ -NMR)  
Avance 400, Bruker (Tieftemp. NMR)  
MSL 200, Bruker (Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -NMR)

Die NMR-Messungen bei Raumtemperatur erfolgten in einer 5% igen Lösung von  $\text{C}_6\text{D}_6$  in Benzol als Locksubstanz. Bei temperaturabhängigen Messungen wurde stattdessen  $\text{D}_8$ -Toluol verwendet.

Die zur Bestimmung der chemischen Verschiebung benutzten Standards sind in der folgenden Tabelle aufgelistet (Tab. 7-1):

Messung	Standard
$^1\text{H}$ (200,13MHz)	$\text{SiMe}_4$ (intern)
$^{13}\text{C}$ (50,3 MHz)	$\text{SiMe}_4$ (extern)
$^{119}\text{Sn}$ (74,6 MHz)	$\text{SiMe}_4$ (extern)

Tabelle 26: Verwendete Standards bei NMR-Messungen

## Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden mit einer in [174] eingehend beschriebenen Apparatur aus dem Reaktionskolben übertragen und unter ständigem Stickstoffstrom bei niedrigen Temperaturen in den Kaltgasstrom des Diffraktometers überführt. Die Datensammlung für die Strukturanalysen erfolgte auf einem Stoe IPDS Image Plate Diffractometer mit einer  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlungsquelle. Die Raumgruppe wurde mit dem Programm SHELXS-86,97 [175,176] bestimmt. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-93,97 [177]. Die

graphische Aufarbeitung der Strukturen erfolgte mit dem Softwareprogramm Diamond 3 [178].

## Röntgendiffraktometrie

Diffraktogramme der Pulver und Schichten erfolgte auf verschiedenen Messgeräten:

- Pulverdiffraktogramme: Ein Stoe STADI P Transmissionsdiffraktometer unter Verwendung einer CuK $\alpha$ -Strahlungsquelle ( $\lambda = 1,540598\text{nm}$ ) und einem linearen PDS-Detektor; zur Vermessung wurde die Pulverprobe in ein Markröhrchen gegeben
- Schichtdiffraktogramme: Ein Siemens D500 mit einer CuK $\alpha$ -Strahlungsquelle ( $\lambda = 1,540598\text{nm}$ ). Die Reflexe wurden (sofern nicht anders angegeben) in einem Winkelbereich von  $10^\circ$  bis  $90^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  und einer Scangeschwindigkeit von  $3^\circ/\text{min}$  aufgenommen

Die Bestimmung der erhaltenen Phasen erfolgte mit der Referenzdatenbank der Joint Commission of Power Diffraction Standard (JCPDS).

Zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße wurde anhand der Signalverbreiterung die Scherrer-Formel [179] angewendet:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

$d$  entspricht der mittleren Kristallitgröße,  $k$  ist eine Konstante ( $\sim 0,94$ ),  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung,  $\beta$  die Halbwertsbreite der Signale und  $\theta$  der Beugungswinkel.

## **Röntgenreflektometrie**

Die Messungen wurden an einem Philips X'Pert-MRD-Diffraktometer (mittlere PANalytical) mit einer CuK $\alpha$ -Strahlungsquelle (15406 Å) durchgeführt. Zur Verfeinerung der Diffraktogramme wurde ein Bruker AXS D8 power Diffraktometer verwendet. Die Messungen wurden in einem Winkelbereich von 0° bis 3° mit einer Schrittweite von 0,004° durchgeführt. Von den aufgenommenen Reflektivitätskurven wurde mit dem Programm WIN-REFSIM<sup>3</sup> (Bruker) eine Fitkurve mit den entsprechenden Parametern angepasst.

## **Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analysen**

Die Pulverproben wurden zur Präparation auf einen Kohlestofffilm übertragen. Bei Schichtproben wurden zugeschnittene Stücke von 6x6mm auf den Kohlestofffilm geklebt und mit Silberleitlack kontaktiert. Um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit bei einigen Proben zu gewährleisten, wurden diese mit einer Goldschicht bedampft (JEOL JFC-1300).

Die REM-Aufnahmen und EDX-Analysen wurden zwei Geräten durchgeführt:

- JEOL JSM-6400 F
- JEOL JSM-7000 F

## **Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)**

Es wurden ausschließlich Aufnahmen von Pulvern per Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angefertigt. Zur Probenpräparation wurden die Pulver in Alkohol dispergiert und auf ein Metallnetz aufgetragen. Das verwendete TEM ist vom Typ CM 200 FEG von Philips.

## Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichten wurden mit einem digitalen Mikroskop vom Typ Keyence VHX 600 durchgeführt.

## 4-Punkt-Messungen

Zur Messung zerstörungsfreier Messung des elektrischen Flächenwiderstandes  $R_{sq}$  der Schichten wurde ein 4-Punkt-Messgerät vom Typ 34401-A Multimeter von Hewlett-Packard verwendet.

Zwischen zwei Goldspitzen, welche pneumatisch auf das Substrat gesetzt werden, wird ein Strom  $I$  angelegt. An zwei weiteren, äquidistant in der Mitte gelegenen Goldspitzen wird die hervorgerufene Spannung  $U$  gemessen. Unter der Voraussetzung, dass der Abstand der Goldkontakte  $s$  wesentlich größer als die Dicke der Schicht ist ( $s \gg d$ ), und einer großen Probenfläche  $A$  ergibt sich folgende Beziehung:

$$R_{sq} = 4.53 \cdot R_0 \quad [\Omega_{sq}]$$

$R_0$  entspricht dem durch die vier Goldspitzen ermittelten Widerstand  $R_0 = U/I$  in  $\Omega$ . Die Einheit des Flächenwiderstandes wird zur Verdeutlichung mit  $\Omega_{sq}$  angegeben.

Ist die Dicke  $d$  der Schicht bekannt, so kann daraus der spezifische Widerstand  $\rho$  der Schicht in der Einheit  $\Omega\text{cm}$  ermittelt werden:

$$\rho = R_{sq} \cdot d \quad [\Omega\text{cm}]$$

## Ellipsometrie

Zur Bestimmung der Schichtdicke  $d$  und des Brechungsindex  $n$  der optisch transparenten Schichten wurde ein spektroskopischer Ellipsometer vom Typ M-

2000 / A-SE, J.A. Woollam Co. Inc. Verwendet. Man bedient sich der Änderung des Polarisationszustandes eines Lichtstrahls bei Reflektion an einer Oberfläche/Schicht. Die Rückseite der beschichteten Glassubstrate wurde geschwärzt, um störende Reflexionen der Probenrückseite und der Messfläche zu vermeiden. Der Brechungsindex wurde standardmäßig für die Wellenlänge der grünen Quecksilberlinie ( $\lambda=546,04\text{nm}$ ) bestimmt.

### **UV-vis-NIR**

UV-vis-NIR-Spektren wurden mit einem UV-vis-NIR-Spektrophotometer des Typs Cary 5000 von Varian angefertigt. Der gemessene Spektralbereich liegt bei 300 bis 3000 nm Wellenlänge. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor jeder Messreihe wurde eine neue Referenzmessung gegen Luft angefertigt.

### **FT-IR**

FT-IR-Spektren wurden an einem IR-Spektrometer vom Typ Varian 2000 FT-IR, Scimitar Series mit Golden Gate-Aufsatz aufgenommen. Hierzu wurde eine geringe Probenmenge (Pulver) auf den ATR-Kristall des Golden Gate- Aufsatzes gegeben das Spektrum automatisch aufgenommen. Die Untergrundmessung erfolgte jeweils vor der Messung gegen Luft.

### **Trübungsmessung**

Durch morphologische Unregelmäßigkeiten wie z.B. Streuzentren (intrinsische Trübung) und raue Oberflächen (Rauheitstrübung) zeigt eine ansonsten optisch transparente Schicht eine deutlich sichtbare Eintrübung. Physikalisch gesehen wird die Trübung eines Mediums definiert als den Prozentsatz des transmittierten Lichts, das nach Durchlaufen der Probe vom einfallenden Lichtstrahl aufgrund von Vorwärtsstreuung gemäß ASTM D 1003 eine Abweichung von mehr als  $2,5^\circ$

aufweist. Durch diese sogenannte Großwinkelstreuung erscheint die Schicht milchig-trüb.

Es wurde ein Gerät vom Typ BYK-Gardner Haze-Gard Plus verwendet, mit dem zusätzlich zur Trübung (Haze, in %) die Gesamttransmission (T, %) und die Bildschärfe (clarity,%) gemessen. Letztere bezieht sich auf die Kleinwinkelstreuung.

## **DSC-TG**

Das Gerät ist vom Typ Netzsch STA 449 C mit einer Bruker Tensor 27 TGA-IR-Einheit. Zur Messung wurden 15mg der Probe in ein Tigel gegeben. Als Referenzmaterial wurde Korund verwendet. Die Erhöhung der Temperatur erfolgte mit einer Rate von 10K/min auf maximal 600°C.

## **XPS**

Zur Bestimmung der Oxidationszustände der Metalle in den Schichten und der Metallverhältnisse wurde die Technik der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) angewendet [180]. Die Messungen wurden an der Fakultät für Experimentalphysik der Universität des Saarlandes am Lehrstuhl von Prof. Dr. Karin Jacobs von Dr. Frank Müller durchgeführt. Das Gerät ist vom Typ ESCA Mk II der Firma Vacum Generators mit einer Al-K<sub>α</sub>-MgK<sub>α</sub>-Zwillingsanode. In der Probenkammer wird ein Unterdruck von  $5 \times 10^{-11}$  bar. Das Spektrometer ist mit einem XPD-Manipulator ausgestattet zur Untersuchung einer großen Probenoberfläche. Zur Erstellung von Tiefenprofilen wurden die Proben mit Argonionen besputtert und so lagenweise abgetragen und vermessen. Da kein Monochromator für die Strahlenquelle verwendet wurde, sind in den Spektren auch Seitenbanden zu erkennen, die zu detektierende Signale überlagern können.

**UPA**

Das Gerät ist vom Typ Microtrac Nanotrack™ ULTRA. Zur Bestimmung der Partikelgröße wurde eine hochverdünnte Suspension im entsprechenden Lösungsmittel in einen Glasbehälter und vermessen. Die optimale Verdünnung wurde durch Vormessungen des Geräts eingestellt.

**13.3. Verwendete Apparaturen**

Spin-Coater	Modell 1001, CPS II Steuerung, Convac
Spülautomat	Professional IR, 6100, Miele
Trockenschrank	LHT 6/30, Carbolite
Kammerofen	N7, Program Controller S19, Nabertherm
Rohrofen	GERO, Spezialanfertigung
ICP-AES	Ultima 2, Jobin-Yvon
TG-DTA, gekoppelt mit MS und FT-IR	SSC/5200 Seiko Instr., STA 449 Jupiter, Netzsch Gerätebau, MS: QMS 403 Aeolos, IPI, FT-IR: Tensor, Bruker
REM	JSM-6400 F, Jeol
TEM	CM200 FEG, Philips
CHN	CHN Elemental Analysator, Leco
GF-AAS	Perkin Elmer
NMR	AC200 F, Bruker ( <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C-NMR) AC200 P, Bruker ( <sup>119</sup> Sn-NMR) MSL 200, Bruker (MAS- <sup>119</sup> Sn-NMR) Avance 400, Bruker (Temperaturabh. NMR)
FT-IR	Varian 2000 FT-IR, Scimitar Series
XRD	D 500, Siemens
Trübungsmessgerät	Haze-Gard Plus, BYK-Gardner
UV-vis-NIR Spectralphotometer	Cary 5000, Varian
UV-Bestrahlung	UV/IR Trockner, TYP 20/III, Beltron GmbH

## Literaturverzeichnis

- 1 K. Bädeker, *Ann. Phys.* **22** (1907), 749
- 2 C.G. Granqvist, *Thin Solid Films* **194** (1990), 730 – 741
- 3 K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* **102** (1983), 1 – 46
- 4 I. Hamberg, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60** (1986), 123
- 5 J.I. Pankove, *Display Devices, Topics in Applied Physics Vol. 40*, 1980, Springer-Verlag, Berlin
- 6 T. Omata, M. Kita, H. Ikawa, *Thin Solid Films* **503** (2006), 22 – 28
- 7 A. Cipran, F.E. Karasz, *J. Appl. Polymer Sci.* **99** (2006), 3125 – 3129
- 8 J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* **347** (1990), 539 - 541
- 9 M. Anwar, I.M. Ghauri, S.A. Siddiqi, *Czech. J. Phys.* **55** (2005), 1013 - 1021
- 10 D.M. Mattox, *Thin Solid Films* **204** (1991), 25 – 32
- 11 Y. Yang, X.W. Sun, B.J. Chen, *Thin Solid Films* **510** (2006), 95 – 101
- 12 M.J. Alam, D.C. Cameron, *Thin Solid Films* **377** (2000), 455 – 459
- 13 G. Frank, H. Köstlin, *Appl. Phys. A* **27** (1982), 197 – 206
- 14 K. Kim, S. Park, *Mater. Chem. Phys.* **86** (2004), 210 - 221
- 15 S. Yong, *Nature* **449** (2007), 131
- 16 Y. Shigesato, D.C. Paine, *Thin Solid Films* **238** (1994), 44
- 17 T. Suzuki, *J. Mater. Sci. Lett.* **7** (1988), 79
- 18 M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition* **1** (1995), 8 – 23
- 19 K.L. Choy, *Progr. in Mater. Sci* **48** (2003), 57 – 170
- 20 T. Muruyama, K. Fukui, *Thin Solid Films* **203** (1991), 297 – 302
- 21 C.H. Lee, C.S. Huang, *Mater. Sci. Eng.* **B22** (1994), 223
- 22 M. Rami, E. Benamar, C. Messaoudi, D. Sayah, A. Ennaoui, *Eur. J. Solid State Inrg. Chem.* **35** (1998), 211
- 23 M.J. Alam, D.C. Cameron, *Thin Solid Films* **420** (2002), 76 – 82
- 24 R. B. Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **83** (1998), 2631 – 2645
- 25 S.R. Ramanan, *Thin Solid Films* **389** (2001), 207 – 212
- 26 H. Tomonaga, T. Morimoto, *Thin Solid Films* **392** (2001), 243 - 248
- 27 M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**2002**), 2405 – 2412
- 28 M. Kakihana, *J. Sol-Gel-Sci. Techn.* **6** (1996), 7 – 55

- 29 L.G. Hubert-Pfalzgraf, J. Mater. Chem. **14** (2004), 3113 – 3123
- 30 M. Veith, S.J. Kneip, A. Jungmann, S. Hufner, Z. Anorg. Allg. Chem. **623** (1997), 1507 – 1517
- 31 C. Goebbert, R. Nonninger, M.A. Aegerter, H. Schmidt, Thin Solid Films **351** (1999), 79 – 84
- 32 C. Goebbert, R. Nonninger, H. Schmidt, Erfinder; Verfahren zur Herstellung von Suspensionen, Pulvern und Formkörpern von Indium-Zinn-Oxid, Patent DE 198 40 527 A1
- 33 N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter, Thin Solid Films **502** (2006), 193 – 197
- 34 R. Narayanan, R.M. Laine, Appl. Organomet. Chem. **11** (1997), 919 – 927
- 35 V.G. Kessler, J. Chem. Commun. **2003**, 1213 – 1222
- 36 M. Veith, M. Ehses, V. Huch, New. J. Chem. **29** (2005), 154 – 164
- 37 J.G. Na, Y.R. Cho, Y.H. Kim, T.D. Lee, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989), 698 – 701
- 38 H. Morikawa, H. Kurata, M. Fujita, J. Electron Microsc. **49** (2000), 67 - 72
- 39 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 14. Auflage **2005**, R. Oldenbourg-Verlag
- 40 P.A. Tipler, Physik, **1998**, Spektrum-Verlag
- 41 W. Schatt, H. Worch, Werkstoffwissenschaft, 9. Auflage **2002**, Wiley-VCH Verlag
- 42 D. Mergel, Z. Qiao, J. Phys. D: Appl. Phys. **35** (2002), 794 – 801
- 43 P. Drude, Ann. Phys. **3** (1900), 369
- 44 D. Mergel, Vak. in Forschung u. Praxis **16** (2004), 58-61
- 45 T. Schuler, Verdichtung und Kristallisation von leitfähigen oxidischen Sol-Gel-Schichten am Beispiel des Zirkonoxids, Dissertation, **2003**, Universität des Saarlandes
- 46 T. Minami, Semicond. Sci. Technol. **20** (2005), 35 – 44
- 47 T. Minami, T. Miyata, Thin Solid Films **516** (2008), 1474 – 1477
- 48 T. Minami, K. Oohashi, S. Takata, T. Mouri, N. Ogawa, Thin Solid Films **193 – 194** (1990), 751
- 49 T. Minami, J. Vac. Sci. Technol. A **17** (1999), 1765
- 50 C.H. Bates, W.B. White, Science **137** (1962), 993

- 51 G. Neumann, Zinc Oxide: Non-Stoichiometry and Defect Structure in Current Topics in Materials Science, **1981**, North-Holland Publishing Company, Amsterdam
- 52 S. Takata, T. Minami, H. Nanto, Thin Solid Films **135** (1986), 183 – 187
- 53 G. Guzman, B. Dahmani, J. Puetz, M.A. Aegerter, Thin Solid Films **502** (2006), 281-285
- 54 H. Bisht, Spray Pyrolysis and Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition of ITO and FTO conducting coatings, Dissertation **2005**, Universität des Saarlandes
- 55 K. Ishiguro, T. Sasaki, T. Arai, J. Phys. Soc. Jp. **13** (1958), 296 – 304
- 56 A. Cirpan, F.E. Karasz, J. appl. Polymer Sci. **99** (2006), 3125-3129
- 57 H. Schaumbrug, Werkstoffe der Elektronik 3: Sensoren, **1992**, B.G. Teubner, Stuttgart
- 58 C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, Inorg. Chem. **8** (1969), 1985 – 1993
- 59 L. Pauling, M.D. Shappell, Zeitschr. f. Krist. **75** (1930), 128 – 142
- 60 M. Marezio, Acta Cryst. **20** (1966), 723 - 728
- 61 Y. Gassenhauer, R. Schafrank, A. Klein, Phys. Rev. B **73** (2006), 245312-1
- 62 Y. Shigesato, Y. Hayashi, T. Haranoh, Appl. Phys. Lett. **61** (1992b) 73
- 63 P. Lippens, A. Segers, J. Haemers, R. De Gryse, Thin Solid Films **317** (1998), 405 – 408
- 64 S. Hill, Synthese und Charakterisierung neuer homo- und heterometallischer Indium(III)alkoxide, Dissertation **2001**, Universität des Saarlandes
- 65 D.E. Bornside, C.W. Masosko, L.E. Scriven, J. Imaging Technol. **13** (1987), 122 - 130
- 66 J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, Thin Solid Films **475** (2005), 208 - 218
- 67 J.H. Lee, B.O. Park, Thin Solid Films **426** (2003), 94 – 99
- 68 J.-H. Wang, D.D. Edwards, D.R. Kammler, T.O. Mason, Solid State Ionics **129** (2000), 135 – 144
- 69 Y. Gassenhauer, R. Schafrank, A. Klein, Phys. Rev. B **73** (2006), 245312
- 70 Y. Takahashi, S. Okada, R.B. Hadj Tahar, K. Nakano, T. Ban, Y. Ohya, J. Non-Cryst. Solids **218** (1997) 129-134
- 71 R. Ota, S. Seki, M. Ogawa, T. Nishide, A. Shida, M. Ide, Y. Sawada, Thin Solid Films **411** (2002), 42 – 45

- 72 C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing, **1990**, Academic Pres, Inc., San Diego
- 73 L.C. Klein, Sol-Gel Coatings, in: Thin film Processes II, **1991**, Academic Press
- 74 D.C. Bradley, Chem. Rev. **89** (1989), 1317-1322
- 75 G.M. Whitesides, Science **295** (2002), 2418
- 76 P. K. Biswas, A. De, L.K. Dua, L. Chkoda, Bull. Mater. Sci. **29** (2006), 323 – 330
- 77 A. Beaurain, D. Luxembourg, C. Dufour, V. Koncar, B. Capeon, M. Bouazaoui, Thin Solid Films **416** (2008), 4102 – 4106
- 78 A. Prodi-Schwab, T. Lütthge, R. Jahm, B. Herbig, P. Löbmann, J, Sol-Gel. Sci. Technol. **47** (2008), 68 - 73
- 79 L. G. Hubert-Pfalzgraf, H. Guillon, Appl. Organomet. Chem. **12** (1998), 221 – 236
- 80 S. Suh, D. M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. **122** (2000), 9396 – 9404
- 81 V. D. Kessler, Chem. Commun. **2003**, 1213 - 1222
- 82 M. Veith, K. Kunze, Angew. Chemie **103** (1991), 92-94
- 83 M. Veith, S. Hill, V. Huch, Z. An. Allg. Chem. **627** (2001), 1495-1504
- 84 M. Veith, S. Weidner, K. Kunze, D. Käfer, J. Hans, V. Huch, Coordination Chemistry Reviews, **137** (1994) 297-322
- 85 U. Wannagat, H. Niederprüm, Chem. Ber. **94** (1961), 1540
- 86 G. Brauer: Handbuch der Präoarativen und Anorganischen Chemie, Band II, F. Enke Verlag, Stuttgart, **1978**
- 87 M. Veith, R. Rösler, Z. Naturforsch. **41B** (1986), 1071-1080
- 88 D.C. Bradley , R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal Alkoxides; Academic Press; London, **1978**
- 89 M. Veith, O. Recktenwald, J. Organomet. Chem. **264** (1984), 19
- 90 M. Veith, S. Hill, V. Huch, Eur. J. Inorg. Chem. **1999**, 1343 – 1350
- 91 M. Veith, Chem. Rev. **90** (1990), 3 -16
- 92 K.G. Caulton, L.G. Hubert-Pfalzgraf, Chem. Rev. **90** (1990), 969 – 995
- 93 M. Veith, R. Rösler, Z. Naturforsch. **41B** (1986), 1071-1080
- 94 M. Veith, F. Töllner, J. Organomet. Chem. **246** (1983), 219 - 226
- 95 H. Schmidbaur, F. Schindler, F. Chem. Ber. **99** (1966), 2178 - 2186
- 96 O.T. Beachley Jr., D.J. MacRae, M.R. Churchill, A.Y. Kovalevski, E.S. Robirds, Organometallics, **2003**, 22, 3991 – 4000

- 97 H.C. Clark, A.L. Pickard, *J. Organometal. Chem.*, **1967**, 8, 427 – 434
- 98 A. Ditte, *Ann. Chim. Phys.* **27** (1882), 145
- 99 Y. Wang, J.Y. Lee, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), 17832 – 17837
- 100 N. Nami Chamazi, M. M. Heravi, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632** (2006), 2043 – 2048
- 101 C. Bubel, M. Veith, 107. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Saarbrücken, **2008**, Posterbeitrag
- 102 L. Schaffner, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **51** (1844), 168 - 183
- 103 F.W. Bury, J.R. Partington, *J. Chem. Soc. London* **121** (1923), 1998
- 104 W.D. Honnick, J.J. Zuckermann, *Inorg. Chem.* **15** (1976), 3034 – 3037
- 105 W. Fraenkel, K. Snipischki, *Z. anorg. Allgem. Chem.* **125** (1933), 235
- 106 H.B. Weiser, W.O. Milligan, *J. Phys. Chem.* **38** (1934), 513 - 519
- 107 J.D. Donaldson, W. Moser, *J. Chem. Soc.* **835** (1961)
- 108 W. Moser, R. A Howie, *Nature* **219** (1968), 372
- 109 W.W. du Mont, B. Neudert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980), 553 – 554
- 110 N.J. Clayden, C.M. Dobson, A. Fern, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 843
- 111 A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, **1985**, Walter de Gruyter, Berlin, New York
- 112 D.M. Price, S.P. Church, *Thermochim. Acta* **294** (1997), 107 – 112
- 113 R. Bhargava, I.W. Levin, *Appl. Spectrosc.* **58** (2004), 995 – 1000
- 114 G. Murken, M. Trömmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **397** (1973), 117 – 126
- 115 C. Mallika, A.M. Suresh Raj, K.S. Nagaraja, O.M. Sreedharan, *Thermochim. Acta* **371** (2001), 95 - 101
- 116 H. Günzler, H.U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4. Auflage, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim
- 117 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 6. Auflage, **2002**, Thieme, Stuttgart
- 118 N.C. Pramanik, S. Das, P.K. Biswas, *Mater. Lett.* **56** (2002), 671 – 679
- 119 J.C. Giuntini, W. Granier, J.V. Zanchetta, A. Taha, *J. Mater. Sci. Lett.* **9** (1990), 1383
- 120 M. Epifani, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001), 48
- 121 W.B. White, V.G. Keramida, *Spectrochim. Acta* **28A** (1972), 501
- 122 N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Solid State Physics*, 1976, Saunders, Philadelphia

- 123 J.H.W. de Wit, *J. Sol. State Chem.* **20** (1977), 143 – 148
- 124 T. Omata, M. Kita, H. Okada, S. Matsuo, N. Ono, H. Ikawa, *Thin Solid Films* **503** (2006), 22 – 28
- 125 S.M. Kim, K.H. Seo, J.H. Lee, J.J. Kim, H.Y. Lee, J.S. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006), 73 – 80
- 126 Y. Shigesato, S. Takaki, T. Haranoh, *J. Appl. Phys.* **71** (1992), 3356 – 3364
- 127 L. Vegard, *Zietschr. F. Phys.* **5** (1921), 17 – 26
- 128 Y. Shigesato, S. Takaki, T. Haranoh, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992), 73 – 75
- 129 C.W. Mays, J.S. Vermaak, D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Surf. Sci.* **12** (1968), 134 - 140
- 130 Y. Shigesato, S. Takaki, T. Haranou, *Appl. Surf. Sci.* **48/49** (1991), 269 – 275
- 131 N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové, T. Roisnel, *J. Solid State Chem.* **135** (1998), 140 - 148
- 132 F. Fuchs, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **77** (2008), 155107
- 133 M. Sorescu, L. Diamandescu, *J. Mater. Sci.* **39** (2004), 675 – 677
- 134 B. Yaglioglu, H.-Y. Yeom, D. Paine, *Appl. Phys. Lett.* **86** (1999), 261908
- 135 C.Y. Wang, V. Cimalla, H. Romanus, T. Kups, G. Ecke, T. Stauden, M. Ali, V. Lebedev, J. Pezoldt, O. Ambacher, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006), 011904
- 136 S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T.G. Finstad, H. Fjellvåg, *Phys. Rev. B* **76** (2007), 1 – 13
- 137 C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, A.W. Sleight, *Inorg. Chem.* **8** (1969), 1985 – 1993
- 138 T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, M. Kikuchi, *J. Sol. State Chem.* **89** (1990), 378 – 384
- 139 Y. Takahashi, S.Okada, R.B.H. Tahar, K. Nakano, T. Ban, Y. Ohya, *J. Non-Ctyst. Solids* **218** (1997), 127 - 134
- 140 H.J. Gläser, *Dünnschichttechnologie auf Flachglas*, **1999**, Verlag Karl Hoffmann, Schondorf
- 141 A. Kaller, *Glastech. Ber.* **71** (1998), 174-183
- 142 O. Knacke, O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, **1991**, Springer Verlag, Berlin
- 143 B. Pujilaksono, U. Klement, L. Nyborg, U. Jelvestam, S. Hill, D. Burgard, *Mater. Char.* **54** (2005), 1 – 7

- 144 S.K. So, W.K. Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung, C.F. Kwong, Appl. Phys. A **68** (1999), 447 – 450
- 145 J.C.C. Fan, J.B. Goodenough, J. Appl. Phys. **48** (1977), 3524 – 3531
- 146 W.-F. Wu, B.-S. Chiou, S.-T. Hsieh, Semicond. Sci. Technol. **9** (1994), 1242 – 1249
- 147 J.A. Taylor, G.N. Lancaster, J.W. Rabalais, J. El. Spectr. Relat. Phen. **13** (1978), 435 – 444
- 148 N. Al-Dahoudi, Wet chemical deposition of transparent conductive coatings made of redispersable crystalline ITO nanoparticles on glass and polymeric substrates, Dissertation **2003**, Universität des Saarlandes
- 149 D. Shuttleworth, J. Phys. Chem. **84** (1980), 1629 – 1634
- 150 S. Takaki, K. Matsumoto, K. Suzuki, Appl. Surf. Sci. **33/34** (1988), 919 - 925
- 151 R.B. Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, J. Appl. Phys. **83** (1998), 2631 – 2645
- 152 J. Kane, H.P. Schweizer, Thin Solid Films **29** (1975), 155 – 163
- 153 M. Veith, S. Kneip, J. Mater. Sci. Lett. **13** (1994), 335 – 337
- 154 M. Veith, Z. Phys. Chem. **222** (2008), 287 - 305
- 155 R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4** (1964), 89 – 90
- 156 M.K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E.C. Dickey, Appl. Phys. Lett. **79** (2001), 1546 – 1548
- 157 Y. Wu, P. Yang, J. Amer. Chem. Soc. **123** (2001), 3165 – 3166
- 158 M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, Adv. Mater. **13** (2001), 113 – 116
- 159 T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, American Society for Metals, Ohio, **1986**, Seite 1401
- 160 O. Nittono, H. Iwasaki, Y. Koayma, J. Jap. Inst. Met. **44** (1980), 899 - 891
- 161 H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, Appl. Phys. Lett. **76** (2000), 2740 – 2742
- 162 Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Seki, H. Funakubo, Thin Solid Films **409** (2002), 46 – 50
- 163 T. Maruyama, K. Fukui, Thin Solid Films **203** (1991), 297 - 302
- 164 Autorenkollektiv, Organikum 19. Auflage, Dt. Verl. D. Wiss., Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**, 659 – 681
- 165 Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Merck, 3. Auflage
- 166 E. Gerdes, qualitative Anorganische Analyse, **1995**, Verlag Vieweg

- 167 G. Brauer, Handbuch der Präparativen und Anorganischen Chemie, Band II, F. Enke Verlag, Stuttgart, **1978**, Seite 867
- 168 H.C. Clark, A.L. Pickard, J. Organometal. Chem. **8** (1967), 427 – 434
- 169 H. Nekola, F. Olbrich, U. Behrens, Z. Anorg. Allg. Chem. **628** (2002), 2067 – 2070
- 170 O.T. Beachley Jr., D.J. MacRae, M.R. Churchill, A.Y. Kovalevski, E.S. Robirds, Organometallics **22** (2003), 3991 – 4000
- 171 U. Wannagat, H. Niederprüm, Chem. Ber. **94** (1961), 1540
- 172 D. Harris, M.F. Lappert, T. Chem. Soc., Chem. Comm. (**1974**), 895 - 896
- 173 M. Veith, F. Töllner, J. Organomet. Chem. **246** (1983), 219
- 174 M. Veith, H. Bärninghausen, Acta Cryst. B **30** (1974), 1806 – 1813
- 175 G. Sheldrick, Programm for Crystal Structure Determination, Version SHELXL86, Göttingen **1990**
- 176 G. Sheldrick, Programm for Crystal Structure Determination, Version SHELXL97, Göttingen **1990**
- 177 G. Sheldrick, Programm for Crystal Structure Determination, Version SHELXL93, Göttingen **1990**
- 178 K. Brandenburg, Diamond Version 3.1d, Crystal and Molecular Structure Visualization, Copyright Crystal Impact GbR, **1997 – 2006**
- 179 P. Debye, P. Scherrer, Kgl. Ges. d. Wiss., Math.-phys. Klasse **1** (1916), 1 – 7
- 180 F. Müller, K. Stöwe, Z. anorg. Allg. Chem. **629** (2003), 1805 - 1811

## Anhang

### Laserbehandlung der metallischen Nanostrukturen

Es wurde abschließend untersucht, inwiefern sich die gebildeten, metallischen Nanostrukturen bei der Einwirkung von Laserstrahlung verändern. Hierfür wurde ein NdYAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532nm verwendet. Es wurden drei unterschiedliche Laserintensitäten für eine Dauer von 3 Nanosekunden auf eine Kreisfläche von  $d=1\text{mm}$  auf den Bereich A der Schicht CVD600 einwirken gelassen (Tabelle 27). Die Bestrahlung erfolgte an Luft.

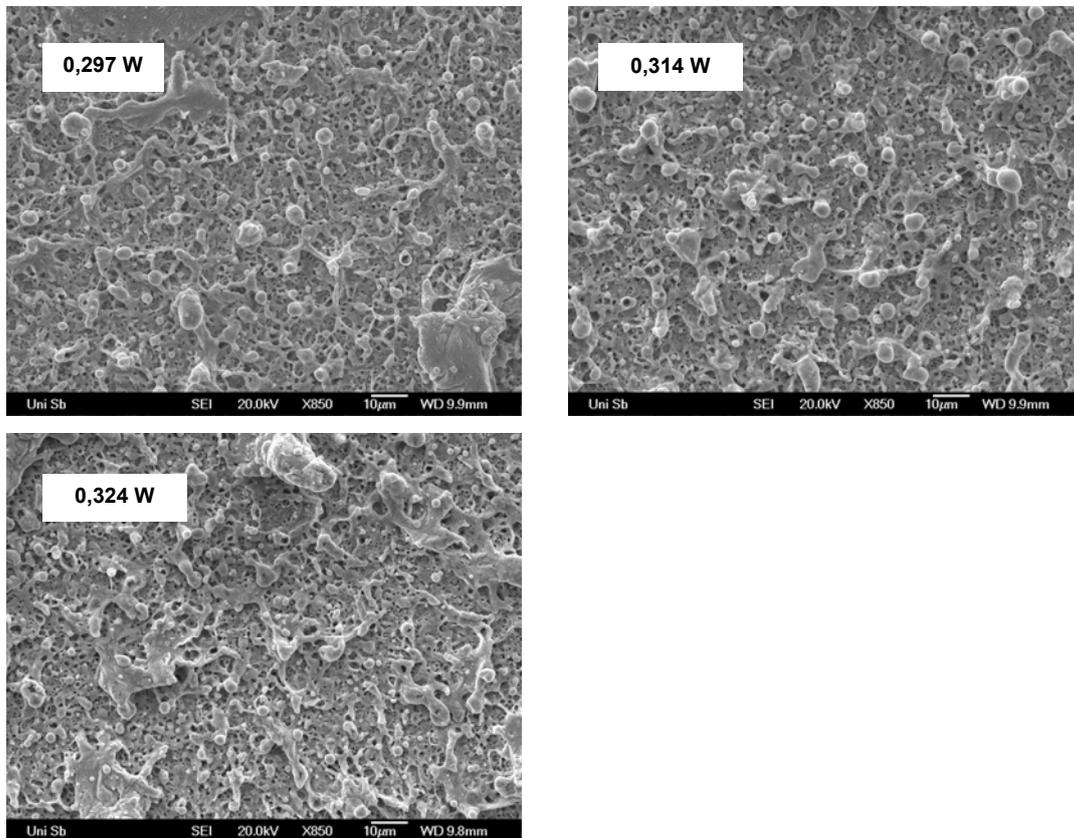
Durchmesser $\varnothing$ [mm]	Beschussdauer [ns]	Leistung [W]
1	10	0,297
1	10	0,314
1	10	0,324

Tabelle 27: Parameter der Laserbestrahlung

Die laserbehandelten Stellen von Bereich A in CVD600 sind als dunkle Flecken auf dem sonst metallisch scheinenden Bereich erkennbar, was durch die Oxidation der Legierung hervorgerufen wird. Abbildung 100 sind REM-Aufnahmen der mit unterschiedlicher Laserleistung behandelten Schichtregionen wiedergegeben.

In allen drei Regionen ist eine hochporöse Struktur zu erkennen, deren Porendurchmesser mit steigender Leistung des eingesetzten Laserstrahls abnimmt. Ebenso erkennt man sphärische Gebilde auf der Schichtoberfläche. Dabei handelt es sich um erstarrte Schmelztropfen, die sich bei der Laserbehandlung verflüssigt haben. Bei steigender Laserleistung nimmt die Anzahl der Kugeln zu, während ihr Durchmesser abnimmt. Durch den plötzlichen Eintrag von Energie durch den Laser wurde also die zuvor geordnete Struktur der Nanodrähte zerstört und sich durch die schnelle Abkühlung nach dem Ausschalten der Strahlung in eine ungeordnete, porös erstarrte Schicht umgewandelt. Dabei gilt, dass ein höherer, plötzlicher

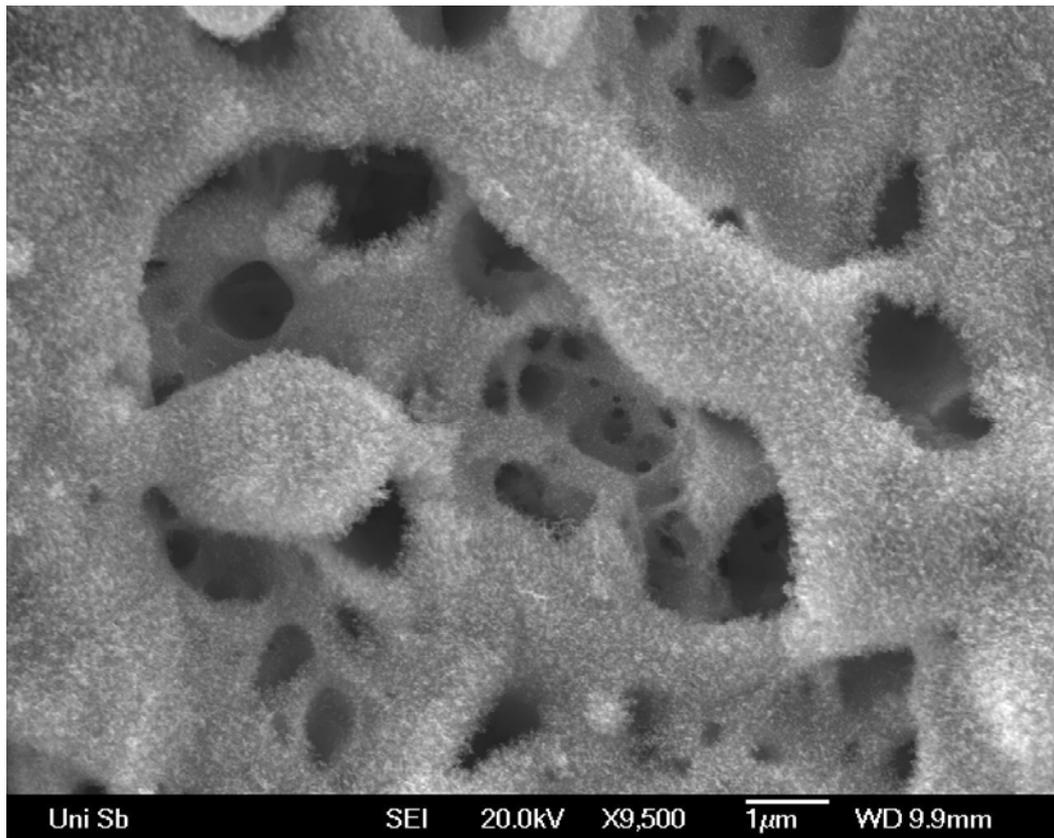
Energieeintrag einen größeren thermischen Schock induziert, der zu feineren und kleineren Strukturen führt.



**Abbildung 100: REM-Aufnahmen von CVD600, Bereich 1 nach Laserbehandlung mit unterschiedlichen Laserleistungen; Vergrößerung: 850 x**

Bei höheren Vergrößerungen der Schichtareale ist zudem eine Belegung der gesamten Oberflächen mit noch kleineren, fadenförmigen Strukturen zu erkennen. Deren Größe und Form variiert dabei nicht zwischen den unterschiedlichen Leistungen des eingestrahlt Laserlichts.

In Abbildung 101 ist exemplarisch eine Vergrößerte Abbildung einer Schicht nach 0,314 Watt Laserleistung wiedergegeben. Die pelzähnliche Oberfläche auf den Poren und Kugeln der Schicht bildet sich durch die sprunghaften Energieunterschiede im Material, die durch die Laserbehandlung hervorgerufen werden. Dadurch bleibt dem Metall keine Zeit zur Ausbildung einer homogenen Schmelze mit geordnetem Flüssigkeitsfilms oder von Tropfen, welche beim Abkühlen gleichmäßig erstarren können.



**Abbildung 101: REM-Aufnahme von CVD600, Bereich 1 nach Laserbehandlung mit  $P=0,314W$ ; Vergrößerung 9500 x**

Durch die Bildung der Poren und der Feinstruktur wird somit ein Großteil der eingebrachten Energie des Laserstrahls für eine Vergrößerung der Oberfläche verwendet.

## Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Cl})\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ (3)

Tabelle 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (3)

Identification code	sh2844	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>52</sub> Cl In Li N O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	
Formula weight	608.04	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 11.4541(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.3997(8) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 17.1673(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3224.8(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.252 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.914 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1280	
Crystal size	0.29 x 0.24 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.72 to 28.38°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	59577	
Independent reflections	8080 [R(int) = 0.0324]	
Completeness to theta = 28.38°	100.0 %	
Absorption correction	Multiscan	
Max. and min. transmission	0.8874 and 0.7763	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8080 / 0 / 328	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.863	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0221, wR2 = 0.0562	
R indices (all data)	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0584	
Absolute structure parameter	0.00	
Largest diff. peak and hole	0.413 and -0.195 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 29: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ) für (3). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U<sup>ij</sup>-Tensors

	x	y	z	U(eq)
--	---	---	---	-------

In(1)	7248(1)	4917(1)	1079(1)	27(1)
Cl(1)	7877(1)	5594(1)	-86(1)	40(1)
Si(1)	9751(1)	3988(1)	986(1)	32(1)
Si(2)	7969(1)	3381(1)	2175(1)	34(1)
N(1)	8428(1)	4053(1)	1464(1)	30(1)
O(1)	6599(1)	5740(1)	1869(1)	31(1)
O(2)	5509(1)	4663(1)	908(1)	32(1)
O(3)	4260(2)	6428(1)	1098(1)	52(1)
C(1)	7274(2)	6304(1)	2314(1)	32(1)
C(2)	6429(3)	6900(2)	2699(2)	52(1)
C(3)	8101(2)	6765(2)	1789(2)	49(1)
C(4)	7957(3)	5852(2)	2936(2)	56(1)
C(5)	5057(2)	4194(2)	276(1)	36(1)
C(6)	5912(2)	3525(2)	54(2)	48(1)
C(7)	3912(2)	3816(2)	548(2)	53(1)
C(8)	4842(3)	4749(2)	-424(2)	55(1)
C(9)	9556(2)	3621(2)	-34(2)	46(1)
C(10)	10504(2)	5001(2)	958(2)	48(1)
C(11)	10796(2)	3275(2)	1474(2)	43(1)
C(12)	6462(2)	3640(2)	2513(2)	50(1)
C(13)	7915(3)	2308(2)	1798(2)	55(1)
C(14)	8933(2)	3411(2)	3058(1)	49(1)
C(15)	3072(2)	6558(2)	931(2)	68(1)
C(16)	2978(3)	7097(2)	247(2)	74(1)
C(17)	4178(3)	7179(2)	-55(2)	72(1)
C(18)	4946(3)	6941(2)	604(2)	62(1)
C(19)	4263(3)	5279(2)	3308(2)	58(1)
C(20A)	3706(9)	4521(7)	3711(5)	76(3)
C(21A)	2745(14)	4238(7)	3172(8)	84(4)
C(22A)	3167(6)	4485(5)	2452(4)	61(2)
C(20B)	3352(12)	4886(9)	3771(7)	81(4)
C(21B)	2639(17)	4482(13)	3210(10)	157(10)
C(22B)	2790(7)	4895(5)	2523(4)	51(2)
O(4)	3977(2)	5167(1)	2508(1)	47(1)
Li(1)	4987(3)	5502(2)	1638(2)	33(1)

Tabelle 30: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für (3)

In(1)-O(1)	2.0531(14)		In(1)-O(2)	2.0555(14)
------------	------------	--	------------	------------

In(1)-N(1)	2.0676(18)	O(1)-In(1)-N(1)	118.43(6)
In(1)-Cl(1)	2.3972(5)	O(2)-In(1)-N(1)	122.66(6)
In(1)-Li(1)	2.923(4)	O(1)-In(1)-Cl(1)	110.82(4)
Si(1)-N(1)	1.7256(18)	O(2)-In(1)-Cl(1)	105.46(4)
Si(1)-C(9)	1.865(3)	N(1)-In(1)-Cl(1)	112.80(5)
Si(1)-C(10)	1.872(2)	O(1)-In(1)-Li(1)	41.13(8)
Si(1)-C(11)	1.872(3)	O(2)-In(1)-Li(1)	41.88(8)
Si(2)-N(1)	1.7275(18)	N(1)-In(1)-Li(1)	134.35(9)
Si(2)-C(12)	1.869(3)	Cl(1)-In(1)-Li(1)	112.85(7)
Si(2)-C(13)	1.876(3)	N(1)-Si(1)-C(9)	111.13(11)
Si(2)-C(14)	1.876(3)	N(1)-Si(1)-C(10)	111.27(10)
O(1)-C(1)	1.427(2)	C(9)-Si(1)-C(10)	108.51(13)
O(1)-Li(1)	1.928(4)	N(1)-Si(1)-C(11)	112.78(10)
O(2)-C(5)	1.428(2)	C(9)-Si(1)-C(11)	107.14(12)
O(2)-Li(1)	1.955(4)	C(10)-Si(1)-C(11)	105.73(11)
O(3)-C(15)	1.407(3)	N(1)-Si(2)-C(12)	110.83(11)
O(3)-C(18)	1.431(3)	N(1)-Si(2)-C(13)	111.35(11)
O(3)-Li(1)	1.965(4)	C(12)-Si(2)-C(13)	106.87(14)
C(1)-C(3)	1.510(3)	N(1)-Si(2)-C(14)	112.03(11)
C(1)-C(4)	1.517(3)	C(12)-Si(2)-C(14)	106.67(13)
C(1)-C(2)	1.526(3)	C(13)-Si(2)-C(14)	108.84(13)
C(5)-C(6)	1.518(3)	Si(1)-N(1)-Si(2)	124.36(11)
C(5)-C(7)	1.524(3)	Si(1)-N(1)-In(1)	117.66(9)
C(5)-C(8)	1.527(4)	Si(2)-N(1)-In(1)	117.66(9)
C(15)-C(16)	1.473(4)	C(1)-O(1)-Li(1)	139.46(17)
C(16)-C(17)	1.475(5)	C(1)-O(1)-In(1)	125.74(13)
C(17)-C(18)	1.486(5)	Li(1)-O(1)-In(1)	94.42(12)
C(19)-O(4)	1.425(3)	C(5)-O(2)-Li(1)	139.08(16)
C(19)-C(20B)	1.462(14)	C(5)-O(2)-In(1)	124.68(13)
C(19)-C(20A)	1.559(12)	Li(1)-O(2)-In(1)	93.55(12)
C(20A)-C(21A)	1.511(19)	C(15)-O(3)-C(18)	108.7(2)
C(21A)-C(22A)	1.388(14)	C(15)-O(3)-Li(1)	128.6(2)
C(22A)-O(4)	1.456(6)	C(18)-O(3)-Li(1)	120.09(19)
C(20B)-C(21B)	1.43(2)	O(1)-C(1)-C(3)	110.12(17)
C(21B)-C(22B)	1.371(19)	O(1)-C(1)-C(4)	109.86(17)
C(22B)-O(4)	1.430(7)	C(3)-C(1)-C(4)	109.9(2)
O(4)-Li(1)	1.967(4)	O(1)-C(1)-C(2)	107.7(2)
O(1)-In(1)-O(2)	82.95(6)	C(3)-C(1)-C(2)	109.6(2)
		C(4)-C(1)-C(2)	109.6(2)

O(2)-C(5)-C(6)	110.20(18)	C(21B)-C(22B)-O(4)	106.9(9)
O(2)-C(5)-C(7)	107.31(18)	C(19)-O(4)-C(22B)	103.9(3)
C(6)-C(5)-C(7)	109.8(2)	C(19)-O(4)-C(22A)	108.0(3)
O(2)-C(5)-C(8)	109.63(19)	C(22B)-O(4)-C(22A)	32.5(3)
C(6)-C(5)-C(8)	109.8(2)	C(19)-O(4)-Li(1)	124.06(19)
C(7)-C(5)-C(8)	110.1(2)	C(22B)-O(4)-Li(1)	131.3(3)
O(3)-C(15)-C(16)	108.9(3)	C(22A)-O(4)-Li(1)	122.7(3)
C(15)-C(16)-C(17)	105.5(3)	O(1)-Li(1)-O(2)	88.96(16)
C(16)-C(17)-C(18)	105.1(3)	O(1)-Li(1)-O(3)	110.27(19)
O(3)-C(18)-C(17)	106.3(2)	O(2)-Li(1)-O(3)	111.80(19)
O(4)-C(19)-C(20B)	107.6(5)	O(1)-Li(1)-O(4)	117.66(19)
O(4)-C(19)-C(20A)	103.3(4)	O(2)-Li(1)-O(4)	118.0(2)
C(20B)-C(19)-C(20A)	27.8(6)	O(3)-Li(1)-O(4)	108.92(19)
C(21A)-C(20A)-C(19)	105.8(7)	O(1)-Li(1)-In(1)	44.45(9)
C(22A)-C(21A)-C(20A)	101.6(10)	O(2)-Li(1)-In(1)	44.58(8)
C(21A)-C(22A)-O(4)	112.8(7)	O(3)-Li(1)-In(1)	118.31(16)
C(19)-C(20B)-C(21B)	104.3(9)	O(4)-Li(1)-In(1)	132.76(17)
C(22B)-C(21B)-C(20B)	106.2(11)		

**Tabelle 31:  $U^{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors für (3)  
 $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
In(1)	27(1)	28(1)	26(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
Cl(1)	46(1)	41(1)	32(1)	8(1)	0(1)	-1(1)
Si(1)	29(1)	34(1)	33(1)	3(1)	2(1)	3(1)
Si(2)	38(1)	35(1)	31(1)	6(1)	1(1)	1(1)
N(1)	28(1)	33(1)	29(1)	2(1)	-2(1)	2(1)
O(1)	31(1)	32(1)	29(1)	-7(1)	-4(1)	-3(1)
O(2)	29(1)	36(1)	30(1)	-8(1)	-5(1)	-3(1)
O(3)	42(1)	60(1)	55(1)	24(1)	-3(1)	4(1)
C(1)	38(1)	30(1)	28(1)	-3(1)	-6(1)	-7(1)
C(2)	59(2)	43(1)	54(2)	-20(1)	3(1)	-6(1)
C(3)	56(2)	48(1)	42(1)	-7(1)	2(1)	-22(1)
C(4)	71(2)	52(1)	45(1)	0(1)	-28(1)	-7(1)
C(5)	34(1)	42(1)	32(1)	-11(1)	-5(1)	-4(1)
C(6)	49(1)	46(1)	47(2)	-18(1)	-2(1)	-2(1)
C(7)	37(1)	66(2)	55(2)	-20(1)	2(1)	-15(1)

---

C(8)	62(2)	61(2)	41(1)	-4(1)	-19(1)	-1(1)
C(9)	53(1)	50(2)	35(1)	1(1)	6(1)	9(1)
C(10)	33(1)	48(1)	62(2)	9(1)	1(1)	-4(1)
C(11)	37(1)	46(1)	46(1)	2(1)	-1(1)	8(1)
C(12)	43(1)	57(2)	51(2)	15(1)	12(1)	0(1)
C(13)	71(2)	37(1)	56(2)	5(1)	3(2)	-3(1)
C(14)	52(1)	61(2)	32(1)	9(1)	-4(1)	6(1)
C(15)	40(1)	84(2)	79(2)	23(2)	-1(1)	10(1)
C(16)	61(2)	85(2)	75(2)	22(2)	-15(2)	10(2)
C(17)	75(2)	78(2)	64(2)	24(2)	13(2)	21(2)
C(18)	53(2)	71(2)	63(2)	26(2)	1(1)	-6(1)
C(19)	51(1)	84(2)	40(1)	-18(1)	1(1)	-14(2)
C(20A)	84(6)	103(8)	41(4)	19(5)	7(4)	-20(5)
C(21A)	126(9)	66(4)	59(7)	8(4)	-11(5)	-35(5)
C(22A)	53(4)	85(5)	45(3)	-7(3)	5(3)	-32(3)
C(20B)	79(8)	128(13)	36(4)	-24(7)	19(5)	-42(8)
C(21B)	180(15)	230(20)	58(8)	-61(10)	64(9)	-183(15)
C(22B)	43(3)	60(4)	49(3)	-8(3)	-10(3)	-16(4)
O(4)	45(1)	62(1)	34(1)	2(1)	3(1)	-13(1)
Li(1)	30(2)	38(2)	30(2)	0(2)	-2(1)	0(1)

---

## Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von Me(Cl)In<sub>2</sub>O(OtBu)<sub>6</sub>Sn (4)

Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (4)

Identification code	sh2708		
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>57</sub> Cl In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>		
Formula weight	972.18		
Temperature	130(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/n		
Unit cell dimensions	a = 10.4026(2) Å	α = 90°	
	b = 20.8321(4) Å	β = 91.899°	
	c = 16.8288(3) Å	γ = 90°	
Volume	3644.93(12) Å <sup>3</sup>		
Z	4		
Density (calculated)	1.772 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	2.712 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1912		
Crystal size	0.41 x 0.19 x 0.08 mm <sup>3</sup>		
Theta range for data collection	1.56 to 35.18°.		
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -33 ≤ k ≤ 33, -27 ≤ l ≤ 24		
Reflections collected	64605		
Independent reflections	16256 [R(int) = 0.0290]		
Completeness to theta = 35.18°	99.9 %		
Absorption correction	None		
Max. and min. transmission	0.8042 and 0.4064		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	16256 / 0 / 353		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0513		
R indices (all data)	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0554		
Largest diff. peak and hole	3.487 and -1.829 e.Å <sup>-3</sup>		

Tabelle 33: Atomkoordinaten (x10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für (4). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U<sup>ij</sup>-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	-1192(1)	1045(1)	2016(1)	21(1)

---

Sn(2)	1557(1)	1229(1)	942(1)	20(1)
In(1)	1329(1)	-66(1)	2343(1)	14(1)
In(2)	1605(1)	1503(1)	2909(1)	16(1)
Cl(1)	1938(1)	-1123(1)	2780(1)	30(1)
O(1)	778(1)	894(1)	1994(1)	13(1)
O(2)	2188(1)	545(1)	3259(1)	17(1)
O(3)	2815(1)	1610(1)	1836(1)	21(1)
O(4)	-515(1)	1399(1)	3127(1)	22(1)
O(5)	-23(1)	1878(1)	1362(1)	23(1)
O(6)	-695(1)	-57(1)	2363(1)	19(1)
O(7)	2170(1)	65(1)	1250(1)	20(1)
C(1)	3005(2)	356(1)	3932(1)	22(1)
C(2)	2262(3)	-93(1)	4461(1)	34(1)
C(3)	4209(2)	37(1)	3624(2)	35(1)
C(4)	3385(3)	957(1)	4404(1)	35(1)
C(5)	4124(2)	1796(1)	1697(1)	22(1)
C(6)	4875(2)	1207(1)	1476(2)	49(1)
C(7)	4711(2)	2101(1)	2453(2)	38(1)
C(8)	4119(3)	2305(1)	1049(2)	45(1)
C(9)	2664(2)	-412(1)	725(1)	25(1)
C(10)	3911(2)	-689(1)	1084(2)	39(1)
C(11)	2929(3)	-88(1)	-66(1)	36(1)
C(12)	1660(3)	-938(1)	587(2)	40(1)
C(13)	-1569(2)	-573(1)	2527(1)	23(1)
C(14)	-1342(2)	-1134(1)	1967(2)	36(1)
C(15)	-2946(2)	-329(1)	2384(2)	31(1)
C(16)	-1372(3)	-777(1)	3396(2)	37(1)
C(17)	-421(2)	2488(1)	1052(1)	25(1)
C(18)	13(3)	3007(1)	1639(2)	46(1)
C(19)	167(3)	2593(1)	241(2)	47(1)
C(20)	-1879(2)	2503(1)	951(2)	29(1)
C(21)	-1279(2)	1592(1)	3787(1)	24(1)
C(22)	-2544(2)	1217(1)	3759(1)	32(1)
C(23)	-1556(3)	2311(1)	3721(2)	37(1)
C(24)	-534(2)	1429(1)	4556(1)	30(1)
C(25)	2056(2)	2363(1)	3559(1)	29(1)

---

Tabelle 34: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für (4)

Sn(1)-O(1)	2.0743(12)	C(17)-C(18)	1.523(3)
Sn(1)-O(4)	2.1095(14)	C(17)-C(19)	1.529(3)
Sn(1)-O(5)	2.4059(14)	C(21)-C(24)	1.524(3)
Sn(1)-O(6)	2.4201(12)	C(21)-C(22)	1.529(3)
Sn(2)-O(1)	2.0919(12)	C(21)-C(23)	1.529(3)
Sn(2)-O(3)	2.1167(14)		
Sn(2)-O(5)	2.2605(14)	O(1)-Sn(1)-O(4)	76.55(5)
Sn(2)-O(7)	2.5554(13)	O(1)-Sn(1)-O(5)	65.60(4)
In(1)-O(7)	2.0810(14)	O(4)-Sn(1)-O(5)	89.67(5)
In(1)-O(6)	2.1069(13)	O(1)-Sn(1)-O(6)	69.95(4)
In(1)-O(1)	2.1563(11)	O(4)-Sn(1)-O(6)	93.14(5)
In(1)-O(2)	2.1686(12)	O(5)-Sn(1)-O(6)	133.41(4)
In(1)-Cl(1)	2.3996(5)	O(1)-Sn(2)-O(3)	76.73(5)
In(2)-C(25)	2.1430(19)	O(1)-Sn(2)-O(5)	68.16(5)
In(2)-O(1)	2.1519(12)	O(3)-Sn(2)-O(5)	89.52(6)
In(2)-O(2)	2.1609(12)	O(1)-Sn(2)-O(7)	67.26(4)
In(2)-O(3)	2.2462(14)	O(3)-Sn(2)-O(7)	93.87(5)
In(2)-O(4)	2.2579(14)	O(5)-Sn(2)-O(7)	133.11(5)
O(2)-C(1)	1.448(2)	O(7)-In(1)-O(6)	117.55(5)
O(3)-C(5)	1.442(2)	O(7)-In(1)-O(1)	75.76(5)
O(4)-C(21)	1.444(2)	O(6)-In(1)-O(1)	74.87(5)
O(5)-C(17)	1.430(2)	O(7)-In(1)-O(2)	112.12(5)
O(6)-C(13)	1.442(2)	O(6)-In(1)-O(2)	111.83(5)
O(7)-C(9)	1.436(2)	O(1)-In(1)-O(2)	75.47(5)
C(1)-C(2)	1.520(3)	O(7)-In(1)-Cl(1)	106.05(4)
C(1)-C(3)	1.524(3)	O(6)-In(1)-Cl(1)	104.87(4)
C(1)-C(4)	1.528(3)	O(1)-In(1)-Cl(1)	177.96(4)
C(5)-C(6)	1.507(3)	O(2)-In(1)-Cl(1)	102.85(3)
C(5)-C(8)	1.522(3)	C(25)-In(2)-O(1)	158.93(7)
C(5)-C(7)	1.532(3)	C(25)-In(2)-O(2)	125.32(7)
C(9)-C(10)	1.526(3)	O(1)-In(2)-O(2)	75.72(4)
C(9)-C(11)	1.527(3)	C(25)-In(2)-O(3)	101.98(7)
C(9)-C(12)	1.527(3)	O(1)-In(2)-O(3)	72.84(5)
C(13)-C(14)	1.524(3)	O(2)-In(2)-O(3)	98.69(5)
C(13)-C(16)	1.529(3)	C(25)-In(2)-O(4)	101.29(7)
C(13)-C(15)	1.532(3)	O(1)-In(2)-O(4)	71.95(5)
C(17)-C(20)	1.521(3)	O(2)-In(2)-O(4)	97.73(5)

O(3)-In(2)-O(4)	135.75(5)	O(3)-C(5)-C(6)	108.79(17)
Sn(1)-O(1)-Sn(2)	112.02(5)	O(3)-C(5)-C(8)	108.81(17)
Sn(1)-O(1)-In(2)	105.68(5)	C(6)-C(5)-C(8)	112.3(2)
Sn(2)-O(1)-In(2)	104.64(5)	O(3)-C(5)-C(7)	109.20(17)
Sn(1)-O(1)-In(1)	112.95(5)	C(6)-C(5)-C(7)	110.3(2)
Sn(2)-O(1)-In(1)	115.60(5)	C(8)-C(5)-C(7)	107.3(2)
In(2)-O(1)-In(1)	104.77(5)	O(7)-C(9)-C(10)	109.55(18)
C(1)-O(2)-In(2)	128.09(10)	O(7)-C(9)-C(11)	107.99(17)
C(1)-O(2)-In(1)	127.83(10)	C(10)-C(9)-C(11)	109.65(19)
In(2)-O(2)-In(1)	104.04(5)	O(7)-C(9)-C(12)	109.48(17)
C(5)-O(3)-Sn(2)	123.36(12)	C(10)-C(9)-C(12)	111.0(2)
C(5)-O(3)-In(2)	135.62(12)	C(11)-C(9)-C(12)	109.16(19)
Sn(2)-O(3)-In(2)	100.64(5)	O(6)-C(13)-C(14)	110.01(17)
C(21)-O(4)-Sn(1)	127.08(12)	O(6)-C(13)-C(16)	108.91(17)
C(21)-O(4)-In(2)	131.59(12)	C(14)-C(13)-C(16)	111.09(19)
Sn(1)-O(4)-In(2)	100.88(5)	O(6)-C(13)-C(15)	108.33(15)
C(17)-O(5)-Sn(2)	128.50(12)	C(14)-C(13)-C(15)	108.69(18)
C(17)-O(5)-Sn(1)	131.57(12)	C(16)-C(13)-C(15)	109.77(18)
Sn(2)-O(5)-Sn(1)	95.46(5)	O(5)-C(17)-C(20)	109.53(16)
C(13)-O(6)-In(1)	129.32(11)	O(5)-C(17)-C(18)	108.55(18)
C(13)-O(6)-Sn(1)	128.53(11)	C(20)-C(17)-C(18)	109.37(19)
In(1)-O(6)-Sn(1)	102.14(5)	O(5)-C(17)-C(19)	109.45(17)
C(9)-O(7)-In(1)	128.53(12)	C(20)-C(17)-C(19)	108.9(2)
C(9)-O(7)-Sn(2)	128.58(12)	C(18)-C(17)-C(19)	111.0(2)
In(1)-O(7)-Sn(2)	101.19(5)	O(4)-C(21)-C(24)	108.30(16)
O(2)-C(1)-C(2)	109.23(17)	O(4)-C(21)-C(22)	109.21(17)
O(2)-C(1)-C(3)	108.71(17)	C(24)-C(21)-C(22)	109.02(18)
C(2)-C(1)-C(3)	111.71(18)	O(4)-C(21)-C(23)	108.90(17)
O(2)-C(1)-C(4)	108.54(15)	C(24)-C(21)-C(23)	111.58(19)
C(2)-C(1)-C(4)	109.11(18)	C(22)-C(21)-C(23)	109.78(19)
C(3)-C(1)-C(4)	109.48(19)		

**Tabelle 35:  $U^{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors für (4)**  
 $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Sn(1)	11(1)	33(1)	19(1)	-4(1)	0(1)	3(1)
Sn(2)	17(1)	31(1)	13(1)	2(1)	2(1)	-4(1)

---

In(1)	16(1)	11(1)	15(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
In(2)	19(1)	13(1)	18(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
Cl(1)	36(1)	15(1)	37(1)	2(1)	-7(1)	5(1)
O(1)	13(1)	12(1)	13(1)	1(1)	1(1)	1(1)
O(2)	20(1)	15(1)	16(1)	0(1)	-5(1)	0(1)
O(3)	14(1)	29(1)	20(1)	5(1)	0(1)	-7(1)
O(4)	19(1)	29(1)	17(1)	-5(1)	4(1)	4(1)
O(5)	21(1)	21(1)	29(1)	10(1)	5(1)	7(1)
O(6)	14(1)	15(1)	26(1)	3(1)	1(1)	-3(1)
O(7)	23(1)	20(1)	18(1)	-4(1)	4(1)	4(1)
C(1)	27(1)	21(1)	18(1)	3(1)	-7(1)	-2(1)
C(2)	55(2)	29(1)	20(1)	7(1)	2(1)	-6(1)
C(3)	22(1)	38(1)	43(1)	3(1)	-9(1)	6(1)
C(4)	51(2)	26(1)	27(1)	0(1)	-20(1)	-7(1)
C(5)	14(1)	24(1)	27(1)	6(1)	1(1)	-5(1)
C(6)	20(1)	41(1)	84(2)	-20(1)	-1(1)	5(1)
C(7)	24(1)	48(1)	41(1)	-2(1)	-3(1)	-14(1)
C(8)	33(1)	52(2)	50(2)	26(1)	-2(1)	-16(1)
C(9)	25(1)	27(1)	24(1)	-11(1)	5(1)	3(1)
C(10)	28(1)	43(1)	46(2)	-2(1)	8(1)	15(1)
C(11)	41(1)	42(1)	25(1)	-10(1)	11(1)	5(1)
C(12)	46(2)	37(1)	37(1)	-20(1)	6(1)	-10(1)
C(13)	20(1)	19(1)	29(1)	3(1)	3(1)	-8(1)
C(14)	33(1)	23(1)	52(2)	-10(1)	-2(1)	-8(1)
C(15)	17(1)	31(1)	44(1)	4(1)	3(1)	-8(1)
C(16)	38(1)	41(1)	33(1)	16(1)	7(1)	-5(1)
C(17)	23(1)	21(1)	31(1)	10(1)	2(1)	5(1)
C(18)	46(2)	24(1)	66(2)	6(1)	-23(1)	-7(1)
C(19)	42(1)	48(2)	51(2)	31(1)	17(1)	20(1)
C(20)	25(1)	23(1)	38(1)	2(1)	-4(1)	6(1)
C(21)	28(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	9(1)	8(1)
C(22)	27(1)	43(1)	26(1)	-1(1)	11(1)	4(1)
C(23)	49(2)	25(1)	38(1)	2(1)	15(1)	15(1)
C(24)	41(1)	32(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	3(1)
C(25)	40(1)	17(1)	30(1)	-7(1)	-1(1)	-6(1)

---

## Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $\text{Me}_5\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (6)

Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (6)

Identification code	sh2841		
Empirical formula	C74 H78 In5 O9		
Formula weight	1685.46		
Temperature	153(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Cubic		
Space group	Pa-3		
Unit cell dimensions	a = 16.1576(4) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 16.1576(4) Å	$\beta = 90^\circ$	
	c = 16.1576(4) Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volume	4218.23(18) Å <sup>3</sup>		
Z	4		
Density (calculated)	2.654 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	2.782 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	3356		
Crystal size	0.69 x 0.30 x 0.19 mm <sup>3</sup>		
Theta range for data collection	2.82 to 27.30°.		
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20		
Reflections collected	64476		
Independent reflections	1585 [R(int) = 0.0264]		
Completeness to theta = 27.30°	99.3 %		
Absorption correction	Multiscan		
Max. and min. transmission	0.6171 and 0.2505		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	1585 / 0 / 42		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	6.357		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1578, wR2 = 0.4927		
R indices (all data)	R1 = 0.1841, wR2 = 0.5240		
Largest diff. peak and hole	4.863 and -1.711 e.Å <sup>-3</sup>		

Tabelle 37: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ) für (6). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U<sup>ij</sup>-Tensors

	x	y	z	U(eq)
In(1)	4008(1)	855(1)	484(1)	86(1)

O(1)	5000	0	0	48(4)
O(2)	4594(9)	204(9)	1588(6)	89(3)
O(3)	4066(8)	934(8)	-934(8)	145(12)
C(1)	3040(30)	1810(40)	1090(40)	250(20)
C(3)	4330(30)	1230(30)	2700(30)	181(13)
C(2)	4230(20)	230(20)	2300(20)	153(11)
C(4)	4840(40)	-250(40)	3010(30)	270(30)
C(5)	3540(20)	1460(20)	-1460(20)	152(19)

Tabelle 38: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für (6)

In(1)-O(1)	2.2564(13)	O(1)-In(1)-O(2)#1	71.7(3)
In(1)-O(2)	2.277(11)	O(2)-In(1)-O(2)#1	85.3(3)
In(1)-O(2)#1	2.298(13)	O(1)-In(1)-O(2)#2	72.2(3)
In(1)-O(2)#2	2.270(14)	O(2)-In(1)-O(2)#2	86.0(3)
In(1)-O(3)	2.293(13)	O(2)#1-In(1)-O(2)#2	143.9(4)
In(1)-C(1)	2.40(5)	O(1)-In(1)-O(3)	70.0(4)
In(1)-In(1)#2	3.154(2)	O(2)-In(1)-O(3)	142.1(6)
In(1)-In(1)#1	3.154(2)	O(2)#1-In(1)-O(3)	82.5(4)
In(1)-In(1)#3	3.228(2)	O(2)#2-In(1)-O(3)	83.2(4)
In(1)-In(1)#4	3.228(2)	O(1)-In(1)-C(1)	174.7(15)
O(1)-In(1)#3	2.2564(13)	O(2)-In(1)-C(1)	104.1(16)
O(1)-In(1)#2	2.2564(13)	O(2)#1-In(1)-C(1)	112.1(15)
O(1)-In(1)#4	2.2565(13)	O(2)#2-In(1)-C(1)	104.0(15)
O(1)-In(1)#1	2.2565(13)	O(3)-In(1)-C(1)	113.7(16)
O(1)-In(1)#5	2.2565(13)	O(1)-In(1)-In(1)#2	45.66(3)
O(2)-C(2)	1.30(4)	O(2)-In(1)-In(1)#2	46.7(3)
O(2)-In(1)#2	2.298(13)	O(2)#1-In(1)-In(1)#2	106.2(3)
O(2)-In(1)#1	2.270(14)	O(2)#2-In(1)-In(1)#2	46.2(3)
O(3)-C(5)	1.49(6)	O(3)-In(1)-In(1)#2	103.4(4)
O(3)-In(1)#3	2.295(13)	C(1)-In(1)-In(1)#2	129.0(15)
O(3)-In(1)#4	2.294(13)	O(1)-In(1)-In(1)#1	45.66(3)
C(3)-C(2)	1.73(5)	O(2)-In(1)-In(1)#1	46.0(3)
C(2)-C(4)	1.70(6)	O(2)#1-In(1)-In(1)#1	46.1(3)
		O(2)#2-In(1)-In(1)#1	106.4(3)
O(1)-In(1)-O(2)	72.1(3)	O(3)-In(1)-In(1)#1	103.3(4)

C(1)-In(1)-In(1)#1	134.2(16)	In(1)#3-O(1)-In(1)#1	180.0
In(1)#2-In(1)-In(1)#1	61.55(7)	In(1)#2-O(1)-In(1)#1	91.32(6)
O(1)-In(1)-In(1)#3	44.34(3)	In(1)-O(1)-In(1)#1	88.68(6)
O(2)-In(1)-In(1)#3	104.4(3)	In(1)#4-O(1)-In(1)#1	88.68(6)
O(2)#1-In(1)-In(1)#3	103.8(3)	In(1)#3-O(1)-In(1)#5	88.68(6)
O(2)#2-In(1)-In(1)#3	45.4(3)	In(1)#2-O(1)-In(1)#5	91.32(6)
O(3)-In(1)-In(1)#3	45.3(3)	In(1)-O(1)-In(1)#5	180.0
C(1)-In(1)-In(1)#3	135.3(16)	In(1)#4-O(1)-In(1)#5	88.68(6)
In(1)#2-In(1)-In(1)#3	59.23(4)	In(1)#1-O(1)-In(1)#5	91.32(6)
In(1)#1-In(1)-In(1)#3	90.000(1)	C(2)-O(2)-In(1)	119.5(18)
O(1)-In(1)-In(1)#4	44.34(3)	C(2)-O(2)-In(1)#2	140.2(17)
O(2)-In(1)-In(1)#4	103.9(3)	In(1)-O(2)-In(1)#2	87.2(4)
O(2)#1-In(1)-In(1)#4	44.7(3)	C(2)-O(2)-In(1)#1	118.0(18)
O(2)#2-In(1)-In(1)#4	104.5(3)	In(1)-O(2)-In(1)#1	87.8(4)
O(3)-In(1)-In(1)#4	45.3(3)	In(1)#2-O(2)-In(1)#1	89.9(4)
C(1)-In(1)-In(1)#4	141.0(15)	C(5)-O(3)-In(1)	125.8(4)
In(1)#2-In(1)-In(1)#4	90.0	C(5)-O(3)-In(1)#3	125.4(4)
In(1)#1-In(1)-In(1)#4	59.23(4)	In(1)-O(3)-In(1)#3	89.4(6)
In(1)#3-In(1)-In(1)#4	60.0	C(5)-O(3)-In(1)#4	125.8(4)
In(1)#3-O(1)-In(1)#2	88.68(6)	In(1)-O(3)-In(1)#4	89.4(6)
In(1)#3-O(1)-In(1)	91.32(6)	In(1)#3-O(3)-In(1)#4	89.4(6)
In(1)#2-O(1)-In(1)	88.68(6)	O(2)-C(2)-C(4)	109(4)
In(1)#3-O(1)-In(1)#4	91.32(6)	O(2)-C(2)-C(3)	109(3)
In(1)#2-O(1)-In(1)#4	180.0	C(4)-C(2)-C(3)	97(4)
In(1)-O(1)-In(1)#4	91.32(6)		

**Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome:**

#1 -z+1/2,x-1/2,y #2 y+1/2,z,-x+1/2 #3 z+1/2,-x+1/2,-y  
 #4 -y+1/2,-z,x-1/2 #5 -x+1,-y,-z

**Tabelle 39:  $U^{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors für (6)  
 $\exp(-2\pi^2[h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ])$**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
In(1)	77(1)	89(1)	92(1)	-15(1)	7(1)	22(1)
O(1)	48(4)	48(4)	48(4)	5(4)	-5(4)	5(4)
O(2)	115(9)	113(9)	40(5)	2(5)	-1(5)	9(7)
O(3)	145(12)	145(12)	145(12)	54(8)	-54(8)	54(8)

