

Synthese, Charakterisierung und Modellierung von klassischen Sol-Gel- und Nanopartikel-Funktionsschichten auf der Basis von Zinn-dotiertem Indiumoxid und Aluminium-dotiertem Zinkoxid

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Nadine Wolf

aus Bad Brückenau



Würzburg, Februar 2015

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Gutachter: Prof. Dr. Jochen Fricke
3. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Kinzel
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Prüfer: Prof. Dr. Jochen Fricke
3. Prüfer: Prof. Dr. Wolfgang Kinzel
im Promotionskolloquium.

Tag des Promotionskolloquiums: 27.04.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für die Vergangenheit und insbesondere die Zukunft

Die reinste Form des Wahnsinns ist es,
alles beim Alten zu lassen und
gleichzeitig zu hoffen, dass sich etwas ändert.

- *Albert Einstein*

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist neben der Synthese von Sol-Gel-Funktionsschichten auf der Basis von transparent leitfähigen Oxiden (transparent conducting oxides, TCOs) die umfassende infrarot-optische und elektrische Charakterisierung sowie Modellierung dieser Schichten. Es wurden sowohl über klassische Sol-Gel-Prozesse als auch über redispersierte Nanopartikel-Sole spektralselektive Funktionsschichten auf Glas- und Polycarbonat-Substraten appliziert, die einen möglichst hohen Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich und damit einhergehend einen möglichst geringen Gesamtemissionsgrad sowie einen niedrigen elektrischen Flächenwiderstand aufweisen. Zu diesem Zweck wurden dotierte Metalloxide, nämlich einerseits Zinn-dotiertes Indiumoxid (tin doped indium oxide, ITO) und andererseits Aluminium-dotiertes Zinkoxid (aluminum doped zinc oxide, AZO) verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vertieft verschiedene Parameter untersucht, die bei der Präparation von niedrigemittierenden ITO- und AZO-Funktionsschichten im Hinblick auf die Optimierung ihrer infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften sowie ihrer Transmission im sichtbaren Spektralbereich von Bedeutung sind.

Neben der Sol-Zusammensetzung von klassischen Sol-Gel-ITO-Beschichtungslösungen wurden auch die Beschichtungs- und Ausheizparameter bei der Herstellung von klassischen Sol-Gel-ITO- sowie -AZO-Funktionsschichten charakterisiert und optimiert.

Bei den klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten konnte als ein wesentliches Ergebnis der Arbeit der Gesamtemissionsgrad um 0.18 auf 0.17, bei in etwa gleichbleibenden visuellen Transmissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen, reduziert werden, wenn anstelle von (optimierten) Mehrfach-Beschichtungen Einfach-Beschichtungen mit einer schnelleren Ziehgeschwindigkeit anhand des Dip-Coating-Verfahrens hergestellt wurden. Mit einer klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtung, die mit einer deutlich erhöhten Ziehgeschwindigkeit von 600 mm/min gedippt wurde, konnte mit $\varepsilon_{\text{ges}}(300\text{ K}) = 0.17$ der kleinste Gesamtemissionsgrad dieser Arbeit erzielt werden.

Die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände von klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten konnten mit dem in dieser Arbeit optimierten Endheizprozess deutlich gesenkt werden. Bei Neunfach-AZO-Beschichtungen konnten der Gesamtemissionsgrad um 0.34 auf 0.50 und der elektrische Flächenwiderstand um knapp 89 % auf $65\ \Omega/\text{sq}$ verringert werden. Anhand von Hall-Messungen konnte darüber hinaus nachgewiesen werden, dass mit dem optimierten Endheizprozess, der eine erhöhte Temperatur während der Reduzierung der Schichten aufweist, mit $N = 4.3 \cdot 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ eine etwa doppelt so hohe Ladungsträgerdichte und mit $\mu = 18.7\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ eine etwa drei Mal so große Beweglichkeit in den Schichten generiert wurden, im Vergleich zu jenen Schichten, die nach dem alten Endheizprozess ausgehärtet wurden. Das deutet darauf hin, dass bei dem optimierten Heizschema sowohl mehr Sauerstofffehlstellen und damit eine höhere Ladungsträgerdichte als auch Funktionsschichten mit einem höheren Kristallisationsgrad und damit einhergehend einer höheren Beweglichkeit ausgebildet werden.

Ein Großteil der vorliegenden Arbeit behandelt die Optimierung und Charakterisierung von ITO-Nanopartikel-Solen bzw. -Funktionsschichten. Neben den verwendeten Nanopartikeln, dem Dispergierungsprozess, der Beschichtungsart sowie der jeweiligen Beschichtungsparameter und der Nachbehandlung der Funktionsschichten, wurde erstmals in einer ausführlichen Parameterstudie die Sol-Zusammensetzung im Hinblick auf die Optimierung der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Funktionsschichten untersucht. Dabei wurde insbesondere der Einfluss der verwendeten Stabilisatoren sowie der verwendeten Lösungsmittel auf die Schichteigenschaften charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wird dargelegt, dass die exakte Zusammensetzung der

Nanopartikel-Sole einen große Rolle spielt und die Wahl des verwendeten Lösungsmittels im Sol einen größeren Einfluss auf den Gesamtemissionsgrad und die elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Schichten hat als die Wahl des verwendeten Stabilisators. Allerdings wird auch gezeigt, dass keine pauschalen Aussagen darüber getroffen werden können, welcher Stabilisator oder welches Lösungsmittel in den Nanopartikel-Solen zu Funktionsschichten mit kleinen Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führt. Stattdessen muss jede einzelne Kombination von verwendetem Stabilisator und Lösungsmittel empirisch getestet werden, da jede Kombination zu Funktionsschichten mit anderen Eigenschaften führt. Zudem konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals stabile AZO-Nanopartikel-Sole über verschiedene Rezepte hergestellt werden.

Neben der Optimierung und Charakterisierung von ITO- und AZO- klassischen Sol-Gel- sowie Nanopartikel-Solen und -Funktionsschichten wurden auch die infrarot-optischen Eigenschaften dieser Schichten modelliert, um die optischen Konstanten sowie die Schichtdicken zu bestimmen. Darüber hinaus wurden auch kommerziell erhältliche, gesputterte ITO- und AZO-Funktionsschichten modelliert. Die Reflexionsgrade dieser drei Funktionsschicht-Typen wurden einerseits ausschließlich mit dem Drude-Modell anhand eines selbstgeschriebenen Programmes in Sage modelliert, und andererseits mit einem komplexeren Fit-Modell, welches in der kommerziellen Software SCOUT aus dem erweiterten Drude-Modell, einem Kim-Oszillator sowie dem OJL-Modell aufgebaut wurde. In diesem Fit-Modell werden auch die Einflüsse der Glas-Substrate auf die Reflexionsgrade der applizierten Funktionsschichten berücksichtigt und es können die optischen Konstanten sowie die Dicken der Schichten ermittelt werden. Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Ellipsometer installiert und geeignete Fit-Modelle entwickelt, anhand derer die Ellipsometer-Messungen ausgewertet und die optischen Konstanten sowie Schichtdicken der präparierten Schichten bestimmt werden können.

Summary

The aim of this thesis is on the one hand the synthesis of sol-gel functional layers on the basis of transparent conducting oxides (TCOs) and on the other hand a comprehensive infrared-optical and electrical characterization as well as modeling of these layers. Spectrally selective coatings have been prepared with the classical sol-gel route as well as with redispersed nanoparticle sols on glass and polycarbonate substrates and these coatings should have a reflectance in the infrared spectral range which is as high as possible and therefore a total emittance and an electrical sheet resistance which are as small as possible. For this purpose tin doped indium oxide (ITO) and aluminum doped zinc oxide (AZO) have been used as doped metal oxides.

Within this thesis several parameters have been investigated in-depth which play a decisive role in the preparation of ITO and AZO low emissivity coatings, in order to prepare such coatings with optimized infrared-optical and electrical properties as well as visual transmittances.

Besides the composition of the classical sol-gel ITO coating solutions, also the parameters of the coating as well as the heating processes have been characterized and optimized in the manufacture of classical sol-gel ITO and AZO functional layers.

As a significant result the total emittance of classical sol-gel ITO functional layers could be reduced by 0.18 to 0.17 while the visual transmittance and electrical sheet resistances stay approximately the same, if just one-layered coatings are applied with a higher withdrawal speed with the dip coating technique instead of (optimized) multi-layered coatings. With a classical sol-gel ITO single coating, which has been produced with a withdrawal speed of 600 mm/min, the smallest total emittance of this work could be realized with $\varepsilon_{\text{tot}}(300\text{ K}) = 0.17$.

The total emittances and electrical sheet resistances of classical sol-gel AZO functional layers were reduced drastically in this work by using the optimized final heating process. The total emittance could be reduced by 0.34 to 0.50 and the electrical sheet resistance by 89 % to 65 Ω/sq with a coating which consists of nine single layers. On the basis of Hall measurements it has been shown that coatings which were treated with the optimized heating process (which exhibits a higher temperature during the reducing treatment of the coatings) show a higher charge carrier density as well as a higher mobility than those coatings treated with the old heating process. With the optimized heating process the nine-layered coatings exhibit a charge carrier density of $N = 4.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ which is approximately twice as high and a mobility of $\mu = 18.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ which is about three times higher than the values of coatings which have been heated with the old process. This indicates that with the optimized heating process more oxygen vacancies and, associated therewith a higher charge carrier density as well as a higher crystallinity of the layer and thus a higher mobility are generated.

One focus of the presented work lies on the optimization and characterization of ITO redispersed nanoparticle sols and functional layers respectively. In addition to the used nanoparticles, the dispersion process, the coating type with the respective coating parameters and post-treatments of the functional layers also a detailed parameter study has been done. This parameter study examined the composition of the nanoparticle sols with a view to the optimization of the infrared-optical and electrical properties of the applied coatings. The coating properties have been studied in particular with regard to the influence of the used stabilizers and solvents respectively. In this work it will be shown, that the accurate composition of the nanoparticle sols plays a decisive role and the choice of the used solvents has a bigger impact on the coating properties than the choice of the used stabilizers. However, it will also be shown, that no general statements can be made which stabilizers or which solvents within the sols lead to coatings which have small total emittances and small electrical sheet resistances. Instead each combination of used stabilizer and used solvent has to be empirically tested since each combination leads to coatings with different properties.

Furthermore stable AZO nanoparticle sols based on several formulas have been developed for the first time.

Besides the optimization and characterization of ITO and AZO classical sol-gel as well as nanoparticle sols and functional layers, also the infrared-optical properties of these coatings have been modeled in order to determine the optical constants as well as the coating thicknesses. Furthermore also commercially available sputtered ITO and AZO coatings have been modeled. The reflectances of these three types of coatings have been modeled on the one hand by using only the Drude model within a self-written program in the software Sage. On the other hand these coatings have been modeled with more complex fitting models within the commercially available software called SCOUT. These more complex fitting models consist of the extended Drude model, a Kim oscillator and an OJL model and they also take the influence of the glass substrates on the reflectances of the applied coatings into account. By using these fitting models, the optical constants of the applied coatings and the coating thicknesses can be obtained. In addition an Ellipsometer has been installed as part of this work and suitable fitting models have been developed. These models can be used for analyzing the Ellipsometer measurements in order to determine the optical constants and the coating thicknesses of the coatings applied.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Strahlungstheorie	5
2.1.1 Intensität	5
2.1.2 Schwarzer Körper und Plancksches Strahlungsgesetz	6
2.1.3 Nichtschwarze Flächen und Energieerhaltung	8
2.2 Dielektrische Eigenschaften von Festkörpern	11
2.2.1 Herleitung der dielektrischen Funktion	11
2.2.2 Herleitung des komplexen Brechungsindex	16
2.2.3 Herleitung des Reflexionsgrades aus der dielektrischen Funktion	17
2.3 Elektrische und infrarot-optische Eigenschaften von TCOs	18
2.3.1 Elektrische Eigenschaften von TCO-Schichten	18
2.3.2 Infrarot-optische Eigenschaften von TCO-Schichten	19
2.3.3 Diskussion der Korrelation von optischen und elektrischen Parametern	22
2.3.4 Optische Konstanten von TCO-Schichten	24
2.4 Modellierung der Reflexionsgrade von TCO-Funktionsschichten im infrarot-optischen Spektralbereich	25
2.4.1 Ausschließlich anhand der Drude Theorie	25
2.4.2 Modellierung der optischen Eigenschaften von TCOs	26
2.5 Ellipsometrie	28
2.5.1 Messgrößen der Ellipsometrie	29
2.5.2 Auswertung	30
3 Gerätebeschreibung	33
3.1 Verwendete Geräte bei der Herstellung der Funktionsschichten	33
3.1.1 Rohrofen	33
3.1.2 Dispergierungsgeräte	33
3.1.3 Beschichtungsgeräte	34
3.1.4 UV-Flächenstrahler	34
3.2 Infrarot-optische Charakterisierungen	34
3.2.1 Spektrometer	34
3.2.2 Ellipsometer	36
3.3 Elektrische Charakterisierung	37
3.3.1 Vier-Punkt-Flächenwiderstandsmessgerät	37
3.3.2 Hallmessstand	38
3.4 Morphologische und strukturelle Charakterisierungen	40
3.4.1 Rasterelektronenmikroskop und energiedispersive Röntgenspektroskopie	40
3.4.2 Rasterkraftmikroskop	40
3.4.3 Profilometer	40
3.4.4 Dynamische Laserlichtstreuung	40
3.4.5 Röntgendiffraktometrie	42
4 Materialeigenschaften von transparenten leitfähigen Metalloxiden	44
4.1 Eigenschaften und Kristallstruktur von ITO	44
4.2 Eigenschaften und Kristallstruktur von AZO	47
4.3 Erhöhung der Ladungsträgerdichte	49
4.4 Diskussion der Eigenschaften unterschiedlich hergestellter Schichten	52
4.4.1 Vergleich der Eigenschaften von gesputterten, klassischen Sol-Gel- und Nanopartikel-Schichten	52
4.4.2 Vergleich der Eigenschaften von ITO- und AZO-Funktionsschichten	55
5 Sol-Gel-Prozesse: theoretische Aspekte und Präparation	56

5.1 Herstellung dünner, transparenter, leitfähiger Schichten	56
5.2 Sol-Gel-Beschichtungsverfahren	57
5.2.1 Dip-Coating-Verfahren	57
5.2.2 Spin-Coating-Verfahren	58
5.3 Substratvorbereitung	60
5.4 Sol-Gel-Prozesse: Klassisches Sol-Gel-Verfahren und redispergierte Nanopartikel-Sole	61
5.4.1 Klassischer Sol-Gel-Prozess	62
5.4.2 Redispergierte Nanopartikel-Sole	73
6 Messungen und Auswertung	83
6.1 Klassisches Sol-Gel-Verfahren	83
6.1.1 ITO	83
6.1.2 AZO	93
6.1.3 Fazit klassische Sol-Gel-Verfahren	102
6.2 Redispergierte Nanopartikel-Sole	103
6.2.1 ITO	103
6.2.2 AZO	145
6.2.3 Fazit redispergierter Nanopartikel-Sole	150
6.3 Modellierungen	153
6.3.1 Modellierungen ausschließlich anhand des Drude-Modells	153
6.3.2 Modellierungen anhand erweiterter Modelle	162
6.3.3 Modellierung der Ellipsometer-Daten	169
6.3.4 Fazit der Modellierung	177
7 Messunsicherheiten	178
8 Ausblick	180
9 Anhang	181
9.1 Herleitung der Maxwell-Relation	181
9.2 Herleitung des Brechungsgesetzes und der Fresnelschen Formeln	182
9.2.1 Brechungsgesetz	182
9.2.2 Fresnelsche Formeln	185
9.3 Bestimmung der Reflexionskoeffizienten in einer dünnen Schicht	187
9.4 Ergänzungen zu den theoretischen Grundlagen	188
9.4.1 Integral über die hemisphärisch-spektrale spezifische Ausstrahlung	188
9.4.2 Kirchhoffsche Beziehungen zwischen Absorptionsgrad und Emissionsgrad	189
9.5 Anhang der Auswertung	190
10 Literaturverzeichnis	203
11 Symbol- und Abkürzungsverzeichnisse	221
11.1 Symbolverzeichnis	221
11.2 Abkürzungsverzeichnis	225
12 Publikationsliste	227
13 Danksagung	230
14 Eidesstattliche Versicherung	231

1 Einleitung

Die globale Erwärmung stellt eines der wichtigsten weltweiten Probleme der heutigen Zeit dar. Der Anstieg der Lufttemperatur und die damit einhergehenden Eis- und Schneeschmelzen und infolgedessen die Anstiege der globalen mittleren Meereshöhen sind unbestrittene Tatsachen und im Wesentlichen auf menschlichen Einfluss zurück zu führen [1].

Die Ursache für diese Anstiege ist hauptsächlich im Ausstoß von Treibhausgasen in den Industrieländern zu suchen, sodass bereits 1997 das Kyoto-Protokoll zur Emissionsreduzierung beschlossen wurde. Damit dieses Protokoll, das erstmals rechtsverbindliche Begrenzungs- und Reduzierungsverpflichtungen für die Industrieländer enthielt, völkerrechtlich wirksam werden konnte, mussten mindestens 55 Staaten der Klimarahmenkonvention dieses ratifizieren [2]. Im Jahr 2005 ist es schließlich in Kraft getreten. Für die erste Verpflichtungsperiode von 2008 bis 2012 wurde vereinbart, dass die Industriestaaten den jährlichen Ausstoß der sechs wichtigsten Treibhausgase (u.a. Kohlendioxid, Methan) um mindestens 5% gegenüber dem Niveau von 1990 verringern [2]. Tatsächlich konnten Deutschland, sowie die damaligen 15 EU Länder, ihr Ziel übererfüllen. Allerdings profitierte Deutschland bezüglich des Emissionsrückganges bezogen auf das Jahr 1990 von dem Zusammenbruch der DDR-Wirtschaft und dem damit einhergegangenen Ersatz von Braunkohle-Heizungen durch Erdgas [3]. Im Zeitraum von 2008 bis 2012 ist der Treibhausgasausstoß weltweit hingegen trotzdem um rund 29 % im Vergleich zum Jahr 1990 angestiegen [2]. Für eine zweite Verpflichtungsperiode von 2013 bis 2020 konnte zwar nach mehrjährigen Verhandlungen ebenfalls eine Vereinbarung ausgehandelt werden, allerdings nehmen an dieser Periode deutlich weniger Staaten teil. Tatsächlich belaufen sich die CO₂-Emissionen aller teilnehmenden Staaten auf nicht einmal 15 % der globalen Emissionen [2]. Daher soll ab 2020 ein internationales Klimaabkommen, das „Paris Protokoll“, in Kraft treten, welches für alle Länder rechtsverbindliche Auflagen bezüglich der Emissionsreduzierungen enthält [2, 4]. Erste Schritte diesbezüglich, d.h. vor allem die Lastenteilung der verschiedenen Länder bei der CO₂-Reduzierung wurden im Rahmen des UN-Klimagipfels in Lima Ende 2014 diskutiert.

Die Bundesregierung hat sich bis 2020 das Ziel gesetzt, eine Reduktion der Emissionen von mindestens 40 % im Vergleich zum Jahr 1990 und bis zum Jahr 2050 um 80 % bis 95 % zu erreichen [5]. Diese Ziele sollen dabei vor allem durch den Ausbau erneuerbarer Energien und einer Steigerung der Energieeffizienz erreicht werden [5]. Dazu hat die Bundesregierung bereits im Jahr 2007 Weichen für eine klimaverträgliche Energieversorgung in Deutschland gestellt, indem sie das Integrierte Energie- und Klimaprogramm (IEKP) verabschiedet hat, das 29 Maßnahmen vor allem zugunsten von mehr Energieeffizienz und mehr erneuerbaren Energien umfasst [6]. Unter anderem enthält dieses Gesetzespaket die Energiespar- und Heizkostenverordnung, die das Ziel hat, Neubauten mit möglichst günstigen Energiebilanzen zu errichten und Altbauten nach Möglichkeit energetisch zu sanieren.

Dass in diesem Bereich ein enormes Energieeinsparpotential besteht, kann man anhand des Bedarfs an Raumwärme in privaten Haushalten erkennen.

Betrachtet man die Entwicklung des Endenergieverbrauches in Deutschland in den Jahren 2008 bis 2012, stellte der Anwendungsbereich „Raumwärme“ mit einem Verbrauchsanteil von 27 % bis 30 % hinter dem Anwendungsbereich „mechanische Energie“ den zweitgrößten Bereich dar [7]. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 1.1 exemplarisch für das Jahr 2012 der Endenergieverbrauch in Deutschland, aufgeschlüsselt nach Anwendungsbereichen, dargestellt. Mit einem Anteil von knapp 65 % wird die meiste Raumwärme dabei in den Haushalten verbraucht, sodass der Raumwärmebedarf der privaten Haushalte etwa ein Fünftel des gesamten Endenergieverbrauches im Jahr 2012 ausmachte. Über 90 % des Gesamtheizwärmebedarfs entfallen dabei auf den Gebäudebestand, welcher vor der 1. Wärmeschutzverordnung errichtet wurde und mit über 80 % einen überwiegenden Anteil der vorhandenen Bausubstanz ausmacht [8].

Endenergieverbrauch im Jahr 2012: 8998 PJ

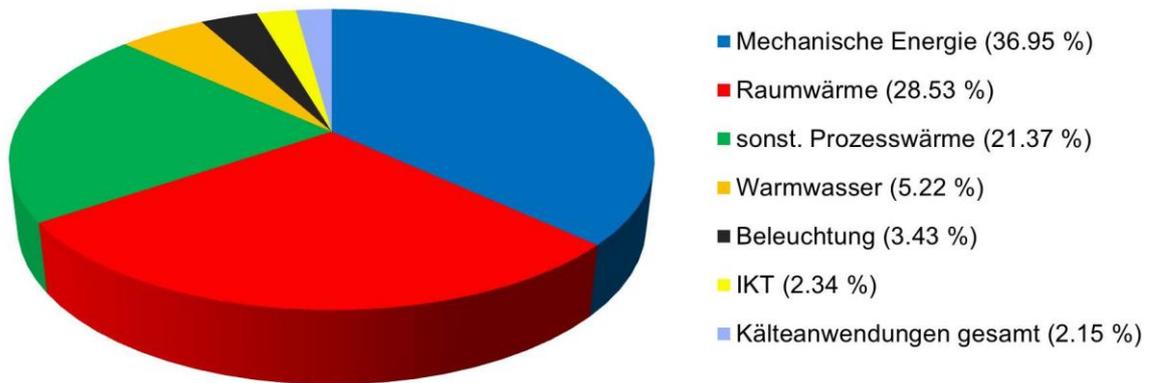


Abb. 1.1: Endenergieverbrauch in Deutschland im Jahr 2012, aufgeschlüsselt nach Anwendungsbereichen dargestellt (Daten entnommen aus [7]).

Durch effiziente Wärmedämmung kann somit ein enormes Energiesparpotential erschlossen werden. In den vergangenen Jahren konnten im Bereich der Wärmedämmung von Wänden und Dächern bereits viele technische Entwicklungen realisiert werden, sodass sich die aktuelle Forschung verstärkt auf die noch vorhandenen Schwachstellen richtet. Zu diesen Schwachstellen zählen neben der Verglasung auch verbauten Kunststoffe. Kunststoffe werden in der modernen Architektur im Wohnungsbau und bei öffentlichen Großprojekten vermehrt eingesetzt, da mit Kunststoffen flexiblere Geometrien bei einem höheren Sicherheitsstandard und weniger Gewicht im Vergleich zum Baustoff Glas realisiert werden können [9].

Das Problem bei Verglasungen und verbauten Kunststoffen stellt deren hoher Gesamtemissionsgrad von rund $\varepsilon_{\text{ges}}(300\text{ K}) = 0.9$ im infraroten Spektralbereich dar. Um die Wärmeabstrahlung dieser Baustoffe zu vermindern, ist eine niedrigemittierende, sog. low-e Beschichtung für diese Materialien wünschenswert, die den Wärmeverlust gering hält und gleichzeitig eine hohe optische Transparenz wahrt (siehe Abb. 1.2) [10].

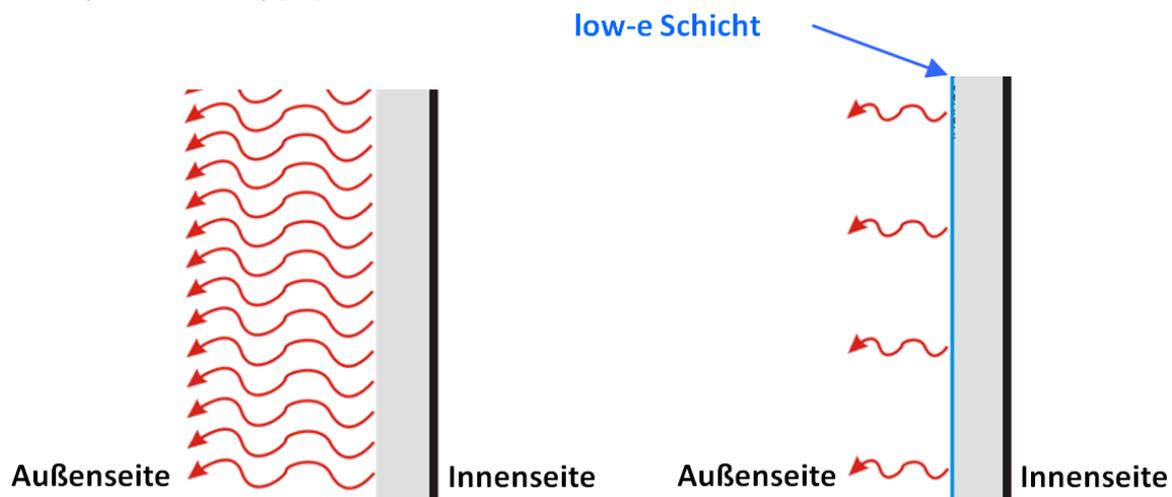


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der Wärmeabstrahlung von Fassadenflächen aus Glas oder Kunststoffen. Links: ohne low-e Beschichtung; Rechts: mit low-e Beschichtung.

Eine witterungsstabile, außenseitig applizierte low-e Beschichtung auf Fassadenflächen, wie z.B. Glas oder Kunststoffen, verbessert aufgrund der Verminderung der Wärmeabstrahlung nicht nur die Wärmedämmung, sondern reduziert auch erheblich den Ausfall von Tauwasser an den Außenfassaden. Infolge der Wärmeabstrahlung kann speziell bei gut gedämmten Fassaden die Oberflächentemperatur der Außenseite unter die Lufttemperatur und damit auch unter die

Taupunkttemperatur fallen (da aufgrund der guten Dämmung kaum Energie von innen nach außen gelangen kann), sodass Tauwasser an der Außenseite ausfällt [11]. In Abb. 1.3 sind exemplarisch zwei Aufnahmen von außenseitig beschlagenen Fenstern gezeigt. Die Verminderung des Tauwasserausfalls macht sich dabei nicht nur in der ausgefallenen Tauwassermenge bemerkbar, sondern auch in der Zeitdauer, in der sich Tauwasser auf einer vertikalen Fassadenoberfläche befindet und somit „beschlagen“ ist.



Ab. 1.3: Eisbildung auf der Außenseite einer Isolierverglasung (mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. Fricke). Links: Innenansicht; Rechts: Außenansicht.

Außenseitig applizierte low-e Beschichtungen führen selbst dann zu einer Reduktion des Wärmedurchgangskoeffizienten, wenn bereits eine innenseitige low-e Beschichtung vorhanden ist. Dies lässt sich durch eine Verringerung des Wärmeübergangs von der äußeren Fassadenoberfläche an die Umgebung durch die zusätzliche low-e Beschichtung erklären. Die Verminderung hängt dabei wiederum von verschiedenen Faktoren ab: neben der Neigung der Fassadenoberfläche (vertikal oder horizontal), spielt eine evtl. vorhandene Verschattung durch umgebende Bäume oder Gebäude, aber auch der Bewölkungsgrad eine Rolle, denn speziell bei einem wolkenlosen Himmel tritt eine intensive Wärmeabstrahlung auf [12].

Low-e Beschichtungen können durch verschiedene Materialklassen realisiert werden. Neben dünnen Metallschichten kommt der Materialklasse der transparenten, leitfähigen Oxide (transparent conductive oxide – TCO) eine besondere Bedeutung zu, da sie optisch transparent sind ($T_{vis} > 80\%$) und trotzdem (je nach Herstellung) metallische Leitfähigkeiten von $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ aufweisen [13]. Seit der Entdeckung der spektralselektiven Eigenschaften der TCOs durch Badeker im Jahre 1907 an einem Cadmium-haltigen Schwermetall [14, 15], wurde das Potential der TCOs erkannt und weiter entwickelt, sodass heute TCOs in einer Vielzahl von technischen Anwendungen eingesetzt werden [16]. Beispielweise stellen TCOs die Schlüsselkomponenten für transparente Frontkontakte in Flachbildschirmen und Dünnschichtsolarzellen sowie für eine Vielzahl weiterer optoelektronischer Bauteile und Komponenten dar [17, 18]. Des Weiteren ist ihre Anwendung in der Photovoltaik [19 - 22], in LEDs (light emitting devices) und OLEDs (organic light emitting devices) [23, 24], sowie als Antistatik- oder Antireflex-Beschichtung [25 - 27] Gegenstand aktueller Forschung. Darüber hinaus können TCOs auch zur Wärmedämmung eingesetzt werden, da sie im infraroten Spektralbereich einen hohen Reflexionsgrad und damit niedrigemittierende Eigenschaften besitzen (low-e Verglasung [16, 28, 29]).

Die bekanntesten Vertreter der TCOs sind Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO – indium tin oxide), Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO – aluminium zinc oxide), Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO – fluorine

tin oxide) und Antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO – antimony tin oxide) [30 - 32]. Das am häufigsten eingesetzte und am besten erforschte TCO ist ITO, da mit ITO-Beschichtungen derzeit die bestmöglichen Ergebnisse hinsichtlich der Leitfähigkeit und dem Emissionsgrad erzielt werden können. Da Indium, der Hauptbestandteil von ITO, zunehmend knapper und damit teurer wird (alleine im Zeitraum von 2002 bis 2008 hat sich der Preis für ITO verzehnfacht [33]), wird zunehmend an alternativen TCOs geforscht. Laut [34] und [35] ist AZO der vielversprechendste Kandidat.

Es gibt verschiedene Techniken, low-e Beschichtungen auf der Basis von Metalloxiden zu applizieren [36]. Die gängigsten Methoden stellen Beschichtungsverfahren über physikalische und chemische Gasphasenabscheidung, wie beispielsweise Elektronstrahlverdampfung [37], Gleichspannungssputtern [38], Hochfrequenzsputtern [39] und nasschemische Verfahren wie Sol-Gel-Prozesse dar [40 - 42].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl ITO- als auch AZO-Beschichtungen als spektralselektive Funktionsschichten über zwei verschiedene Sol-Gel-Prozesse hergestellt [43]. Neben dem klassischen Sol-Gel-Prozess [44, 45] kam auch das Verfahren über sog. redispergierte Nanopartikel-Sole zum Einsatz [42, 46, 47]. Letzteres hat den entscheidenden Vorteil, dass die Metalloxid-Bildung, bei der hohe Temperaturen von ca. 500 °C nötig sind, von der Funktionsschichtbildung entkoppelt ist. Dadurch ist eine Aushärtung der Nanopartikel-Funktionsschichten bei Raumtemperatur mittels UV-Licht möglich, sodass auch temperatursensible Baustoffe wie Kunststoffe funktionalisiert werden können [48].

Ziel dieser Arbeit war einerseits sowohl ITO- als auch AZO-Sole über das klassische Sol-Gel-Verfahren sowie anhand der redispergierten Nanopartikel-Sole zu charakterisieren und zu optimieren, um spektralselektive Funktionsschichten mit möglichst kleinen Gesamtemissionsgraden (idealerweise unter 0.20 bei klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten bzw. unter 0.70 bei Nanopartikel-Funktionsschichten) und elektrischen Flächenwiderständen (idealerweise unter 20 Ω/sq bei klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten bzw. unter 7 $\text{k}\Omega/\text{sq}$ bei Nanopartikel-Funktionsschichten) herzustellen. Andererseits wurden die infrarot-optischen Eigenschaften dieser Schichten sowie zum Vergleich auch die von gesputterten ITO- und AZO-Schichten anhand von mehreren Methoden bzw. Modellen modelliert und gefittet, um unter anderem die optischen Konstanten dieser Schichten zu bestimmen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Strahlungstheorie

2.1.1 Intensität

Die infrarot-optischen Eigenschaften der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Funktionsschichten können mithilfe verschiedener Spektrometer in den relevanten Wellenlängenbereichen vermessen werden. Die an den Spektrometern detektierte Intensität der Strahlung stellt dabei die entscheidende Messgröße für die Charakterisierung der Funktionsschichten hinsichtlich der Bestimmung ihres Reflexions-, Transmissions- und damit des Emissionsgrades dar.

Die gerichtet-spektrale Intensität I'_λ entspricht dabei der Strahlungsleistung $d^3\Phi$, die von einem senkrecht zur Ausbreitungsrichtung projizierten Flächenelement dA_\perp der Temperatur T in das Raumwinkelement $d\Omega$ pro Wellenlängenintervall $d\lambda$ abgestrahlt wird [49]:

$$I'_\lambda(\lambda, \Theta, \varphi, T) = \frac{d^3\Phi}{dA_\perp \cdot d\lambda \cdot d\Omega} . \quad (2.1)$$

In dieser Arbeit kennzeichnen hochgestellte Striche gerichtete Größen, spektrale Größen werden mit dem Index λ versehen. Der Winkel Θ bezeichnet den Zenitwinkel und φ den Azimutwinkel des Flächenelements dA zum Raumwinkelement $d\Omega$ (siehe Abb. 2.1).

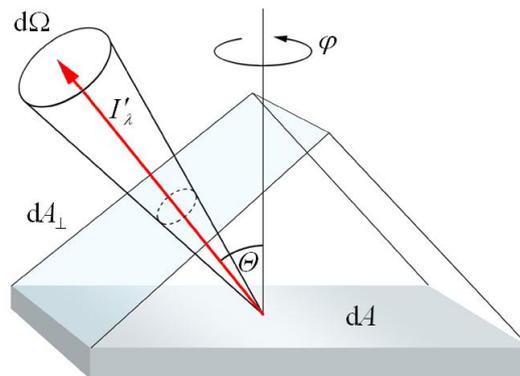


Abb. 2.1: Die gerichtet-spektrale Intensität I'_λ bezeichnet die Strahlungsleistung, die von einem senkrecht zur Ausbreitungsrichtung orientierten Flächenelement dA_\perp der Temperatur T in das Raumwinkelement $d\Omega$ abgestrahlt wird.

Die gerichtete Gesamtintensität erhält man, indem man die gerichtet-spektrale Intensität in Gleichung (2.1) über alle Wellenlängen integriert:

$$I'(\Theta, \varphi, T) = \int_0^\infty I'_\lambda(\lambda, \Theta, \varphi, T) d\lambda . \quad (2.2)$$

Durch eine Integration der gerichtet-spektralen Intensität in Gleichung (2.1) über den ganzen Halbraum erhält man die hemisphärisch-spektrale Intensität. Erfolgt die Integration sowohl über alle Wellenlängen, als auch über den ganzen Halbraum, erhält man die hemisphärische Gesamtintensität $I(T)$:

$$I(T) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I'_\lambda(\lambda, \Theta, \varphi, T) \cdot d\lambda \cdot d\varphi \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta . \quad (2.3)$$

2.1.2 Schwarzer Körper und Plancksches Strahlungsgesetz

Ein Schwarzer Körper (oder auch Schwarzer Strahler bzw. Planckscher Strahler) stellt einen idealisierten Körper dar, bei dem unabhängig von der Wellenlänge und dem Einfallswinkel die gesamte einfallende Strahlung in den Körper eindringen kann. Dabei wird keine Energie reflektiert und es wird unabhängig von der Wellenlänge und dem Einfallswinkel die gesamte auftreffende Strahlung im Inneren vollständig absorbiert, ohne dass Strahlungs-Energie durch den Schwarzen Körper hindurch gelassen, d.h. transmittiert wird [49]. Der Schwarze Körper stellt also für die gesamte einfallende Strahlung einen idealen Absorber dar. Zudem ist ein Schwarzer Körper ein idealer Strahler, der die maximal mögliche Gesamtstrahlung bei jeder Wellenlänge isotrop, d.h. gleichmäßig in jede Raumrichtung emittiert. Die emittierte Gesamtstrahlungsenergie hängt nur von der Temperatur des Schwarzen Körpers ab. Daher wird ein Schwarzer Strahler auch als ideale thermische Strahlungsquelle zur Kalibrierung von Spektrometern verwendet.

Nach dem Planckschen Strahlungsgesetz wird die gerichtet-spektrale Intensität einer Schwarzen Fläche über die Gleichung

$$I'_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left[\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_B \cdot T}\right] - 1} \quad (2.4)$$

beschrieben [50]. Dabei stellt h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge und k_B die Boltzmannkonstante dar. Das Plancksche Strahlungsgesetz ist winkelunabhängig, da die Strahlung eines Schwarzen Körpers isotrop ist.

In Abb. 2.2 sind mehrere Plancksche Strahlungsspektren für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Aufgrund der Proportionalität der Strahlungsintensität mit steigender Temperatur von $I'_{\lambda, \text{schwarz}} \sim T^5$ wurden die Spektren doppeltlogarithmisch aufgetragen, sodass die Spektren von 100 K bis 10000 K in einem Diagramm gezeigt werden können.

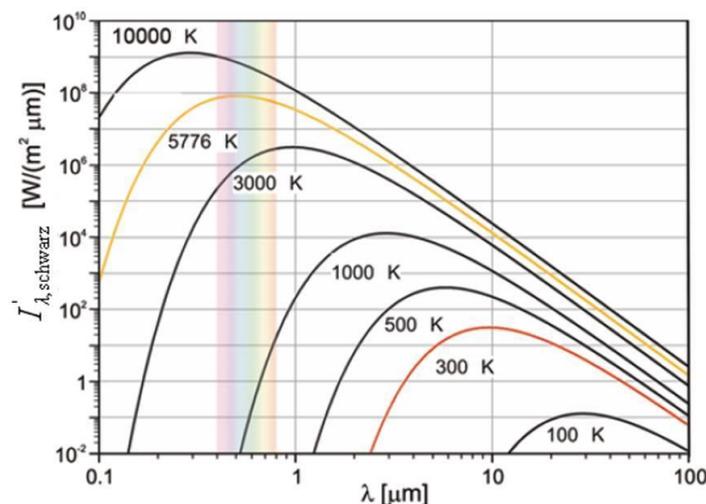


Abb. 2.2: Verschiedene Plancksche Strahlungsspektren in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Temperaturen zwischen 100 K und 10000 K in doppeltlogarithmischer Auftragung. Der sichtbare Spektralbereich ist farblich hervor gehoben (entnommen aus [51]).

Im Rahmen dieser Arbeit sind vor allem die Planckspektren bei Temperaturen von $T = 300 \text{ K}$ und $T = 5776 \text{ K}$ von Bedeutung. Bei einer Umgebungstemperatur von ungefähr $T = 300 \text{ K}$ findet beispielsweise der Wärmestrahlungsaustausch zwischen Gebäudekomponenten und Personen statt und die Temperatur $T = 5776 \text{ K}$ entspricht der Effektivtemperatur der Sonne [51]. Diese beiden

Spektren sind in Abb. 2.2 rot bzw. orange dargestellt. Als Effektivtemperatur der Sonne wird jene Temperatur bezeichnet, die ein Schwarzer Strahler haben müsste, um bei gleicher Oberfläche die gleiche Gesamtstrahlungsleistung zu emittieren wie die Sonne.

Auf der Erde kommt allerdings aufgrund von Schwächungsmechanismen (Absorption und Streuung) in der Erdatmosphäre nicht das Spektrum eines schwarzen Strahlers mit einer Temperatur von $T=5776\text{ K}$ an (vgl. Abb. 2.3). Neben dem Schwarzkörperspektrum für $T=5776\text{ K}$ ist auch das gemessene extraterrestrische Spektrum sowie das Spektrum nach einem senkrechten Durchgang (Strahlungs-Spektrum der Sonne auf der Erdoberfläche) als Linie eingezeichnet. Wie aus Abb. 2.3 ersichtlich ist, kann ein Großteil der extraterrestrischen Strahlung die Erdatmosphäre im UV- und im NIR-Bereich nicht durchdringen, da die Strahlung durch verschiedene in der Atmosphäre vorhandene Gase absorbiert wird [51]. Die Gase, die die jeweiligen Peaks verursachen, sind ebenfalls in Abb. 2.3 gekennzeichnet. Neben Absorptionsprozessen wird die Strahlungsbilanz auch durch Streumechanismen beeinflusst, sodass die direkte, beim Beobachter auf der Erdoberfläche ankommende Strahlung eine geringe Rotverschiebung erleidet [51]. Wie stark die Strahlung abgeschwächt und gestreut wird, hängt natürlich auch von der Weglänge ab, die die Strahlung durch die Erdatmosphäre zurücklegt.

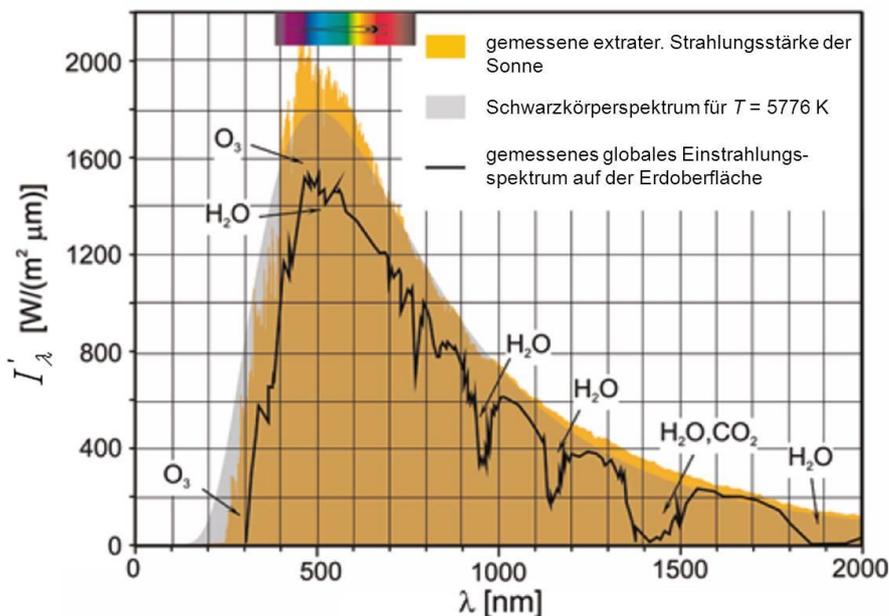


Abb. 2.3: Darstellung des Schwarzkörperspektrums für $T=5776\text{ K}$, des gemessenen extraterrestrischen Strahlungsspektrums und des gemessenen globalen Einstrahlungsspektrums bei senkrechtem Durchgang durch die Erdatmosphäre, um die Spektrumsänderung aufgrund von Absorptions- und Streumechanismen in der Erdatmosphäre zu verdeutlichen (entnommen aus [51]).

Aus der Abb. 2.2 ist ersichtlich, dass die Planckkurve für $T=300\text{ K}$ ihr Intensitätsmaximum im Infraroten bei einer Wellenlänge von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ und die Kurve für $T=5776\text{ K}$ ihr Intensitätsmaximum bei kürzeren Wellenlängen im Sichtbaren bei etwa $0.5\text{ }\mu\text{m}$ besitzt. Die Verschiebung der Maxima der Planckkurven von Schwarzen Körpern mit zunehmenden Temperaturen zu kürzeren Wellenlängen hin kann mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz [56]:

$$b_{\text{Wien}} = \lambda_{\text{max,schwarz}} \cdot T = 2.989 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{K} \quad (2.5)$$

beschrieben werden, wobei b_{Wien} die sog. Wiensche Verschiebungskonstante darstellt. Im Maximum der Planckkurve ergibt sich die gerichtete Intensität zu:

$$I'_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda_{\text{max, schwarz}}, T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{b^5} \cdot \frac{1}{\exp\left[\frac{h \cdot c}{b \cdot k_B}\right] - 1} \cdot T^5 \sim T^5, \quad (2.6)$$

d.h. sie ist abhängig von der fünften Potenz der Temperatur. Da ein Schwarzer Körper einen isotropen Strahler mit richtungsunabhängiger Intensität darstellt, erfüllt er das Lambertsche Kosinusetz. Dieses gilt für diffuse oder schwarze Oberflächen und verknüpft die gerichtete-spektrale Intensität $I'_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, T)$ mit der gerichteten-spektralen Strahlungsflussdichte bzw. der gerichteten, spezifischen Ausstrahlung $M'_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, \theta, T)$ über die Gleichung:

$$M'_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, \theta, T) = I'_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, T) \cdot \cos \theta. \quad (2.7)$$

Die ausgestrahlte Leistung, die bei einer bestimmten Temperatur und Wellenlänge von einer schwarzen Fläche in den Halbraum emittiert wird, beschreibt die hemisphärisch-spektrale spezifische Ausstrahlung $M_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, T)$. Diese erhält man anhand einer Integration von Gleichung (2.7) über den Halbraum:

$$M_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, T) = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_B \cdot T}\right)} - 1}. \quad (2.8)$$

Da es sich um eine hemisphärische Größe handelt, entfällt der hochgestellte Strich der die gerichteten Größen kennzeichnet.

Möchte man schließlich die gesamte spezifische Ausstrahlung bestimmen, in der die Strahlung aller Wellenlängen berücksichtigt ist, muss man die hemisphärisch-spektrale spezifische Ausstrahlung in Gleichung (2.8) über alle Wellenlängen integrieren:

$$M_{\text{schwarz}}(T) = \int_0^{\infty} M_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, T) \, d\lambda. \quad (2.9)$$

Löst man dieses Integral (siehe Kapitel 9.4.1 im Anhang), erhält man für die gesamte spezifische Ausstrahlung, die von einem Schwarzen Körper emittiert wird, folgende Gleichung

$$M_{\text{schwarz}}(T) = \sigma_{\text{SB}} \cdot T^4. \quad (2.10)$$

Diese Gleichung stellt das Stefan–Boltzmann Gesetz dar, wobei σ_{SB} die sog. Stefan–Boltzmann

Konstante mit $\sigma_{\text{SB}} = \frac{2 \cdot \pi^5 \cdot k_B^4}{15 \cdot h^3 \cdot c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ist. Die gesamte spezifische Ausstrahlung eines Schwarzen Körpers erhöht sich somit mit der vierten Potenz seiner Temperatur.

2.1.3 Nichtschwarze Flächen und Energieerhaltung

Das Strahlungsverhalten realer Materialien hängt von vielen Faktoren ab. So spielt die Zusammensetzung, die Oberflächenbehandlung und die Temperatur der realen Materialien eine Rolle. Aber auch die Wellenlänge der Strahlung, der Winkel, unter dem die Strahlung auf die Oberfläche auftritt oder emittiert wird und die spektrale Verteilung, der auf die Oberfläche des realen Materials auftreffende Strahlung haben Auswirkungen [49]. Die idealen Eigenschaften des Schwarzen Strahlers dienen dabei als Standard, mit dem das Verhalten realer Körper verglichen wird, sodass das Strahlungsverhalten realer Materialien über die Definition von Absorptions-, Emissions-, Reflexions- und Transmissionsgrad beschrieben werden kann [49]. Nachfolgend werden daher die für diese Arbeit relevanten Größen erläutert.

Per Definition ist der spektrale gerichtete Emissionsgrad ε_g einer Oberfläche der Quotient aus der von dieser Oberfläche abgestrahlten Intensität I'_λ und der von einem schwarzen Strahler bei identischer Temperatur abgestrahlten Intensität $I'_{\lambda,\text{schwarz}}$:

$$\varepsilon_g(\lambda, \Theta, \varphi, T) = \frac{I'_\lambda(\lambda, \Theta, \varphi, T)}{I'_{\lambda,\text{schwarz}}(\lambda, T)}. \quad (2.11)$$

Bei Emissionsgraden (sowie bei Absorptions-, Reflexions- und Transmissionsgraden) ist es üblich von der bisherigen Notation abzuweichen und gerichtete Emissionsgrade anstelle eines hochgestellten Striches mit dem Index „g“ für „gerichtet“ zu kennzeichnen sowie den Index „ λ “ weg zu lassen. Der Emissionsgrad ist bei einem schwarzen Strahler nach dieser Definition für alle Wellenlängen gleich 1, für nichtschwarze Oberflächen liegt der Emissionsgrad zwischen 0 und 1, abhängig von der Wellenlänge. Den Zusammenhang zwischen dem spektralen-gerichteten Emissionsgrad ε_g und dem spektralen-gerichteten Absorptionsgrad α_g stellt das Kirchhoffsche Gesetz über die Gleichung

$$\varepsilon_g(\lambda, \Theta, \varphi, T) = \alpha_g(\lambda, \Theta, \varphi, T) \quad (2.12)$$

her [57]. Werden der spektrale gerichtete Emissions- und Absorptionsgrad betrachtet, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, gilt das Kirchhoffsche Gesetz allgemein ohne jedwede Einschränkung. Bei der Betrachtung von gerichtet-gesamten, hemisphärisch-spektralen und hemisphärisch-gesamten Emissions- und Absorptionsgraden gilt das Kirchhoffsche Gesetz mit einigen Einschränkungen. Diese Einschränkungen können im Detail im Kapitel 9.4.2 im Anhang nachgelesen werden.

Trifft auf eine Oberfläche Strahlung mit der Intensität $I_0(\lambda)$, teilt sich, wie in Abb. 2.4 dargestellt, der einfallende Strahl in einen reflektierten Anteil $I_R(\lambda)$, einen absorbierten Anteil $I_A(\lambda)$ und einen transmittierten Anteil $I_T(\lambda)$ auf. Für jede Wellenlänge gilt dabei die Energieerhaltung, weshalb folgende Beziehung gilt:

$$I_0(\lambda) = I_R(\lambda) + I_A(\lambda) + I_T(\lambda). \quad (2.13)$$

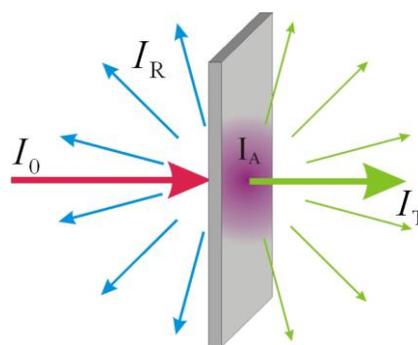


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Energieerhaltung. Trifft ein Strahl der Intensität I_0 auf eine Oberfläche, teilt er sich in einen reflektierten Anteil I_R , einen absorbierten Anteil I_A und einen transmittierten Anteil I_T auf.

Durch Normierung der Gleichung (2.13) auf die einfallende Intensität I_0 erhält man die Gleichung:

$$1 = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} + \frac{I_A(\lambda)}{I_0(\lambda)} + \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (2.14)$$

Anhand dieser Gleichung können bei einem gerichteten Strahlungseinfall die folgenden wesentlichen Größen eingeführt werden:

- spektraler gerichtet-hemisphärischer Reflexionsgrad:

$$R_{\text{gh}}(\lambda) = \frac{I_{\text{R}}(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (2.15)$$

- spektraler gerichteter Absorptionsgrad:

$$\alpha_{\text{g}}(\lambda) = \frac{I_{\text{A}}(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (2.16)$$

- spektraler gerichtet-hemisphärischer Transmissionsgrad:

$$T_{\text{gh}}(\lambda) = \frac{I_{\text{T}}(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (2.17)$$

Der Zusatz „gerichtet-hemisphärisch“ bedeutet, dass die Strahlung aus einer definierten Richtung, also gerichtet auf eine Oberfläche auftrifft und dann die in den ganzen durch die Oberfläche definierten Halbraum, d.h. hemisphärisch, reflektierte bzw. transmittierte Strahlung erfasst wird.

Gleichung (2.13) kann somit umgeformt werden zu:

$$1 = R_{\text{gh}}(\lambda) + \alpha_{\text{g}}(\lambda) + T_{\text{gh}}(\lambda). \quad (2.18)$$

Ersetzt man über das Kirchhoffsche Gesetz (2.12) den spektralen gerichteten Absorptionsgrad α_{g} durch den spektralen gerichteten Emissionsgrad ε_{g} , erhält man eine Bestimmungsgleichung, die es erlaubt, den spektralen gerichteten Emissionsgrad aus den gemessenen Größen der spektralen gerichtet-hemisphärischen Reflexions- und Transmissionsgrade zu bestimmen:

$$\varepsilon_{\text{g}}(\lambda) = 1 - R_{\text{gh}}(\lambda) - T_{\text{gh}}(\lambda). \quad (2.19)$$

Den Gesamtemissionsgrad erhält man schließlich indem man das Produkt des spektralen gerichteten Emissionsgrades $\varepsilon_{\text{g}}(\lambda)$ mit der Intensität $I'_{\lambda, \text{schwarz}}$ über alle Wellenlängen integriert und auf das Integral der gerichtet-spektralen Intensität $I'_{\lambda, \text{schwarz}}$ eines Schwarzen Körpers über alle Wellenlängen normiert:

$$\varepsilon_{\text{g, gesamt}}(\Theta, \varphi, T) = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_{\text{g}}(\lambda, \Theta, \varphi, T) \cdot I'_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, T) \, d\lambda}{\int_0^{\infty} I'_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, T) \, d\lambda}. \quad (2.20)$$

Der Gesamtemissionsgrad einer Oberfläche stellt ein Maß für die Energie dar, die diese Oberfläche insgesamt aufgrund ihrer Temperatur an die Umgebung abstrahlt. Um die Notation im Folgenden zu vereinfachen, wird der Gesamtemissionsgrad einer Oberfläche mit ε_{ges} bezeichnet.

Den Gesamtreflexionsgrad R_{ges} erhält man völlig analog zu Gleichung (2.20) aus dem spektraler gerichtet-hemisphärischer Reflexionsgrad.

2.2 Dielektrische Eigenschaften von Festkörpern

Die dielektrische Funktion beschreibt allgemein die Wechselwirkung eines beliebigen Festkörpers mit elektromagnetischer Strahlung, sodass anhand der dielektrischen Funktion das gesamte optische Verhalten, d.h. die optischen Konstanten dieses Festkörpers sowie dessen Reflexions-, Transmissions- und Emissionsgrad, beschrieben werden kann.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst allgemein die dielektrische Funktion von hoch dotierten, transparent leitfähigen Oxiden (wie beispielsweise ITO und AZO) unter Einführung des Drude-Modells hergeleitet. Im Anschluss wird die Herleitung des komplexen Brechungsindizes hergeleitet und gezeigt wie der Reflexions-, Transmissions- und der Emissionsgrad von TCOs bei Kenntnis der dielektrischen Funktion jeweils beschrieben werden können.

2.2.1 Herleitung der dielektrischen Funktion

Die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschreibt die frequenz- bzw. wellenlängenabhängige Wechselwirkung eines jeden Materials mit elektromagnetischer Strahlung und setzt sich aus dem Realteil $\varepsilon'(\omega)$ und dem Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ zusammen:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega). \quad (2.21)$$

Der Realteil gibt dabei die Stärke der Polarisierung, die durch ein äußeres elektrisches Feld induziert wird, an und der Imaginärteil beschreibt die Verluste, die durch die Polarisierung des Materials auftreten [58].

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden die Frequenz- bzw. Wellenlängenabhängigkeit nicht mehr notiert.

Für die Herleitung der dielektrischen Funktion betrachtet man ein halbleitendes Material wie beispielsweise ITO oder AZO unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes \vec{E} . Dieses externe elektrische Feld separiert die freien Ladungsträger im Material leicht, wodurch sich ein lokales elektrisches Dipolmoment \vec{p} ausbildet. Die sog. elektrische Flussdichte oder auch dielektrische Verschiebungsdichte \vec{D} ist über die Gleichung

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \frac{\vec{p}}{V} \quad (2.22)$$

definiert [59], wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante bzw. die Permittivität des Vakuums und V das Volumen darstellt. Der Quotient aus dem lokalen elektrischen Dipolmoment und dem Volumen ist die sog. makroskopische Polarisierung \vec{P}_{mak} , die über die Gleichung

$$\vec{P}_{\text{mak}} = \varepsilon_0 \cdot \vec{\chi} \cdot \vec{E} \quad (2.23)$$

mit dem elektrischen Feld verknüpft ist [56]. $\vec{\chi}$ stellt die elektrische Suszeptibilität dar und berücksichtigt über die Gleichung

$$\vec{\chi} = \sum_n \vec{\chi}_n \quad (2.24)$$

alle Beiträge zur elektrischen Suszeptibilität. Dabei stellt die elektrische Suszeptibilität im Allgemeinen einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe dar [60].

Setzt man die letzten beiden Gleichungen (2.24) und (2.23) in die Gleichung (2.22) der elektrischen Flussdichte ein, erhält man die Gleichung

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \left(1 + \sum_n \vec{\chi}_n \right) \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{\varepsilon} \cdot \vec{E} , \quad (2.25)$$

in der die frequenzabhängige dielektrische Funktion $\vec{\varepsilon}$ über

$$\vec{\varepsilon} = 1 + \sum_n \vec{\chi}_n \quad (2.26)$$

identifiziert werden kann. Die dielektrische Funktion ist in der Regel ebenfalls ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe. Da ITO ein kubischer Kristall ist, entartet sowohl die elektrische Suszeptibilität als auch die dielektrische Funktion zu Skalaren, d.h. die betrachteten Materialien verhalten sich „elektrisch isotrop“ [60, 61]. Aluminium-dotiertes Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur stellt eine hexagonale Kristallstruktur dar, wodurch streng genommen die Polarisation senkrecht sowie parallel zur c-Achse des Zinkoxid-Kristalls einzeln betrachtet werden müssten [61]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden aber alle folgenden Betrachtungen in nur einer Dimension diskutiert und die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion und der elektrischen Suszeptibilität auch weiterhin nicht notiert.

Für eine quantitative Beschreibung der Eigenschaften von Metallen und dotierten Halbleitern im infraroten Spektralbereich kann die elektrische Suszeptibilität durch eine Summe von verschiedenen Elementaranregungen beschrieben werden [62, 63]:

$$\varepsilon = 1 + \chi_{PH} + \chi_{VE} + \chi_{FL} . \quad (2.27)$$

Dabei stellt χ_{PH} den Beitrag der Vibrationsmoden dar, die auf polaren optischen Phononen basieren, χ_{VE} repräsentiert den Beitrag der Valenzelektronen, d.h. elektronische Interbandübergänge zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband und χ_{FL} beschreibt den Beitrag der Intrabandübergänge im Leitungsband, d.h. die Anregung der freien Ladungsträger. Für undotiertes Indiumoxid spielen beispielsweise nur die Suszeptibilitäten χ_{VE} und χ_{PH} eine Rolle und erst durch die Dotierung kommt der Beitrag χ_{FL} dazu [63, 64].

Eine solche Aufteilung in diese verschiedenen Elementaranregungen ist möglich, wenn jede einzelne der Elementaranregungen einzelnen Resonanzen entspricht, die in vollständig voneinander getrennten Frequenzbereichen liegen [64].

In Abb. 2.5 sind schematisch die Beiträge der Valenzelektronen, der polaren optischen Phononen und der Beitrag der freien Ladungsträger zur komplexen Suszeptibilität $\chi \equiv \chi_1 + i\chi_2$ für einen hoch dotierten Halbleiter dargestellt. Wie man gut erkennen kann, liegen die Resonanzen in vollständig voneinander getrennten Frequenzbereichen, sodass die Aufteilung in die einzelnen Elementaranregungen gerechtfertigt ist [65, 66]. Zudem ist in einem Frequenzbereich, der sich weit entfernt von jedweder Resonanz befindet, jede Suszeptibilität reell und konstant [63, 67].

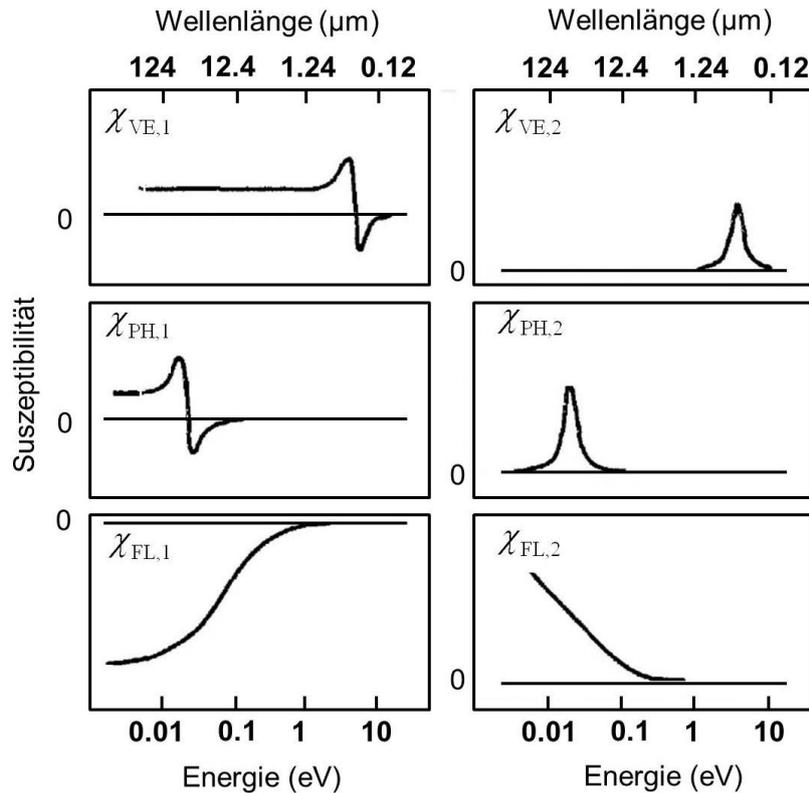


Abb. 2.5: Beiträge der Valenzelektronen, der polaren optischen Phononen und der freien Ladungsträger zur komplexen Suszeptibilität $\chi \equiv \chi_1 + i\chi_2$ eines hochdotierten Halbleiters (entnommen aus [63]).

χ_{PH} repräsentiert den Beitrag der polaren optischen Phononen, die an angelegte transversale elektromagnetische Felder koppeln und Vibrationsmoden verursachen, sodass die Resonanzen dieser Elementaranregung im fernen Infraroten ($\lambda > 50 \mu\text{m}$) liegen [63, 64]. Dieser Beitrag ist allerdings nur für schwach bis mäßig dotierte Halbleiter beobachtbar und fällt für hoch dotierte Halbleiter, die eine hohe Ladungsträgerdichte aufweisen, weg [64]. Bei einer Betrachtung von hoch dotierten Halbleitern in dem Wellenlängenbereich von $0.3 \mu\text{m}$ bis $16 \mu\text{m}$ liegt die Resonanz von χ_{PH} außerhalb des betrachteten Spektralbereiches, sodass χ_{PH} vernachlässigt werden kann [62, 68, 69]. Die Elementaranregungen der Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, basieren somit nur auf den Inter- und Intra-bandübergängen [70].

Der Beitrag χ_{VE} basiert auf den Interbandübergängen der Valenzelektronen. Aufgrund der Größe der Bandlücke liegen die Resonanzen bei hohen Energien im ultravioletten Spektralbereich ($\lambda < 0.1 \mu\text{m}$). Betrachtet man Energien, die deutlich kleiner als die Bandlücke sind, reagieren die Elektronen sehr schnell auf angelegte Felder und der Beitrag der Valenzelektronen kann dann über eine Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ beschrieben werden, da die Valenzelektronen als gebunden betrachtet werden können [63, 64, 71]. Der in dieser Arbeit relevante Spektralbereich von $0.3 \mu\text{m}$ bis $16 \mu\text{m}$ weist deutlich kleinere Energien auf und die Resonanzfrequenz von χ_{VE} liegt außerhalb dieses Bereiches, sodass χ_{VE} durch eine Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ beschrieben werden kann [62].

Der Beitrag χ_{FL} basiert auf den freien Ladungsträgern und die entsprechende Resonanz liegt bei Energien um 0.01 eV [63]. Diese Suszeptibilität beschreibt den Effekt der Dotierung der Halbleiter [62] und ist verantwortlich für die gewünschte Reflexion im Infraroten sowie die elektrische

Leitfähigkeit [64]. Eine genaue Beschreibung von χ_{FL} ist damit unabdingbar für die Beschreibung der optischen Eigenschaften der Funktionsschichten.

Zusammengefasst kann die elektrische Suszeptibilität, die in Gleichung (2.27) allgemein formuliert wurde, für den Fall, dass hoch dotierte Halbleiter in einem Spektralbereich von $0.3 \mu\text{m}$ bis $16 \mu\text{m}$ betrachtet werden, über folgende reduzierte Gleichung beschrieben werden [62]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \chi_{\text{FL}}. \quad (2.28)$$

Das bedeutet, die Herleitung der dielektrischen Funktion basiert in diesem Fall maßgeblich auf der Beschreibung des Beitrages χ_{FL} zur Suszeptibilität und damit auf dem Verhalten der freien Ladungsträger. Die freien Ladungsträger stellen in dieser Herleitung Elektronen dar, weil nur n-dotierte Halbleiter betrachtet werden.

Da die elektrische Suszeptibilität χ_{FL} nur auf dem Verhalten der freien Elektronen basiert, kann diese über das Drude-Modell beschrieben werden. Dieses Modell wurde im Jahr 1900 von Paul Drude entwickelt, nur drei Jahre nachdem von J. J. Thompson das Elektron entdeckt worden war [72]. Drude war der Erste, der das elektrische, optische und thermische Verhalten von Metallen auf die Leitungselektronen in den Metallen zurückführte. Dabei betrachtete er die Leitungselektronen als ein Gas aus freien Elektronen, weshalb er das Verhalten dieser Elektronen über die kinetische Gastheorie beschrieb [72 - 74]. Dabei traf er mehrere Annahmen: Neben der Annahme, dass Leitungselektronen sowohl in Metallen als auch in n-dotierten Halbleitern als frei angenommen werden können und sich nur nach den Newtonschen Bewegungsgleichungen bewegen [75], postulierte er, dass diese Elektronen nur mit unbeweglichen Ionenkernen stoßen und jede weitere Wechselwirkung eines gegebenen Elektrons mit weiteren Elektronen oder Ionen in der Zeit zwischen zwei Stößen vernachlässigt werden kann. Ein Stoß stellt dabei ein instantanes Ereignis dar, welches unvermittelt die Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung des stoßenden Elektrons verändert. Zudem stellen diese Stöße im Rahmen dieses Modells die einzige Möglichkeit für die Elektronen dar, mit ihrer Umgebung ins thermische Gleichgewicht zu gelangen [72]. Das wichtigste Postulat von Drude ist aber die Annahme der Existenz einer mittleren Streuzeit τ , welche auch als Relaxations- oder Stoßzeit bezeichnet wird, die die Zeit zwischen zwei Stößen eines Leitungselektrons mit einem unbeweglichen Ionenkern repräsentiert [76]. Die freien Elektronen werden somit bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes beschleunigt und erfahren Stöße nach einer für das betrachtete Material charakteristischen Streuzeit [74].

Basierend auf diesen Postulaten kann die elektrische Suszeptibilität χ_{FL} anhand der Gleichung

$$\chi_{\text{FL}} = \frac{P_{\text{FL}}}{\varepsilon_0 \cdot E} = \frac{-N \cdot e \cdot x}{\varepsilon_0 \cdot E} \quad (2.29)$$

beschrieben werden [77], wobei P_{FL} die elektrische Polarisierung darstellt, die über das negative Produkt der Ladungsträgerdichte N , der Elementarladung e und der Auslenkung x ausgedrückt werden kann [78]. Die Beschreibung der elektrischen Suszeptibilität erfordert nun also nur noch die Kenntnis der Auslenkung x , da alle weiteren Größen Konstanten sind (Elementarladung e , Dielektrizitätskonstante ε_0), von außen vorgegeben sind (elektrisches Feld) oder eine interne Festkörpergröße darstellen (Ladungsträgerdichte N).

Für die Herleitung der Auslenkung der Leitungselektronen betrachtet man das Newtonsche Bewegungsgesetz [52]

$$m_{\text{eff}} \frac{d^2 x}{dt^2} + m_{\text{eff}} \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} = -e \cdot E_0 \cdot e^{i\omega t}, \quad (2.30)$$

welches die Bewegung der beschleunigten und abgebremsten freien Elektronen im dielektrischen Material beschreibt. m_{eff} steht in dieser Gleichung für die effektive Masse der Elektronen, in der die Bewegung der Leitungselektronen in einem Festkörper berücksichtigt ist [79]. Der erste Summand auf der linken Seite beschreibt die Beschleunigung der Elektronen und der zweite Term die Dämpfung mit der Stoßzeit τ . Auf der rechten Seite dieser Gleichung steht die antreibende Kraft mit der Amplitude des elektrischen Wechselfeldes E_0 . Diese Gleichung kann mit dem Ansatz von ebenen Wellen $x = x_0 \cdot e^{i\omega t}$ gelöst werden, was zur Gleichung

$$x = \frac{e}{m_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{\omega \cdot \left(\omega + \frac{i}{\tau} \right)} \cdot E \quad (2.31)$$

für die Auslenkung führt, wobei ω die Kreisfrequenz darstellt.

Setzt man nun die hergeleiteten Gleichungen für die elektrische Suszeptibilität (Gleichung (2.29)) und die Auslenkung (Gleichung (2.31)) in die Gleichung (2.28) ein, erhält man die endgültige Gleichung für die dielektrische Funktion:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \cdot \left(1 - \frac{N \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{\infty} \cdot m_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{\omega \cdot \left(\omega + \frac{i}{\tau} \right)} \right) \quad (2.32)$$

Der Realteil der dielektrischen Funktion ist anhand von Gleichung (2.21) über die Gleichung

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} \cdot \left(1 - \frac{N \cdot e^2}{(\omega^2 + \tau^{-2}) \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{\infty} \cdot m_{\text{eff}}} \right) \quad (2.33)$$

und der Imaginärteil über die Gleichung

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{N \cdot e^2}{\omega \cdot \tau \cdot (\omega^2 + \tau^{-2}) \cdot \varepsilon_0 \cdot m_{\text{eff}}} \quad (2.34)$$

gegeben. Diese letzten beiden Gleichungen werden in der Literatur auch oft als Drude-Gleichungen bezeichnet [80]. Neben der Frequenz ω hängen die beiden Gleichungen zudem von den beiden Konstanten e und ε_0 , d.h. der Elementarladung und der Dielektrizitätskonstante, sowie von der Ladungsträgerdichte N , der Streuzeit τ und der effektiven Masse m_{eff} ab, wobei die drei zuletzt genannten Größen vom Material und der Herstellung der betrachteten Probe abhängig sind.

Der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind dabei nicht unabhängig voneinander, sondern miteinander verknüpft, da sie als Antwortfunktionen eines linearen passiven Systems aufgefasst werden können [60]. Für derartige Funktionen gelten die Kramers-Kronig-Relationen, anhand derer bei Kenntnis eines Teiles der jeweils andere berechnet werden kann [81]. Für die dielektrische Funktion haben sie die Form [60]:

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \cdot \text{P} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.35)$$

beziehungsweise

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \cdot \text{P} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.36)$$

wobei P den Hauptwert des Integrals darstellt. Der Hauptwert eines Integrals, welches an dem Punkt c innerhalb der Integrationsgrenzen eine Divergenz aufweist, ist definiert über [74]:

$$P \cdot \int_a^b f(x) \, dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_a^{c-\delta} f(x) \, dx + \int_{c+\delta}^b f(x) \, dx \right). \quad (2.37)$$

Ist der Real- oder Imaginärteil der dielektrischen Funktion im gesamten oder zumindest in einem weiten Frequenzbereich bekannt, kann über diese Kramers-Kronig-Relation der jeweils andere Teil berechnet werden [77, 82].

2.2.2 Herleitung des komplexen Brechungsindex

Neben der dielektrischen Funktion wird auch oft der komplexe Brechungsindex verwendet um die optischen Eigenschaften von Schichten bzw. Festkörpern zu beschreiben. Über die sog. Maxwell-Relation ist in Materialien mit einer magnetischen Suszeptibilität von $\mu = 1$ die komplexe dielektrische Funktion mit dem komplexen Brechungsindex \tilde{n}^2 über die Gleichung

$$\varepsilon(\omega) = \tilde{n}(\omega)^2 \quad \text{bzw.} \quad \tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (2.38)$$

miteinander verknüpft [56, 74]. Eine Herleitung für diese Relation ist im Anhang im Kapitel 9.2 gezeigt. Der komplexe frequenzabhängige Brechungsindex $\tilde{n}(\omega)$ beschreibt ganz analog zur komplexen dielektrischen Funktion das Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsverhalten eines Materials und kann in einen ebenfalls frequenzabhängigen Realteil $n(\omega)$ und Imaginärteil $k(\omega)$ zerlegt werden [83]:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega). \quad (2.39)$$

Über den Realteil des Brechungsindex sind die Phasengeschwindigkeit sowie die Ausbreitungsrichtung von elektromagnetischen Wellen bestimmt. Der Imaginärteil beschreibt den Energieverlust einer elektromagnetischen Welle beim Durchgang durch ein Material.

Mit den Gleichungen (2.21), (2.38) und (2.39) können folgende Beziehungen zwischen den Real- und Imaginärteilen des komplexen Brechungsindex und der komplexen dielektrischen Funktion hergeleitet werden:

$$\varepsilon'(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2 \quad , \quad \varepsilon''(\omega) = 2 \cdot n(\omega) \cdot k(\omega) \quad , \quad (2.40)$$

beziehungsweise

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}}{2}} \quad , \quad (2.41)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{-\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}}{2}} \quad . \quad (2.42)$$

Der Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex sind selbstverständlich ebenso über eine Kramers-Kronig-Relation verknüpft wie der Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion (siehe Gleichung (2.35) und (2.36)).

2.2.3 Herleitung des Reflexionsgrades aus der dielektrischen Funktion

Trifft elektromagnetische Strahlung auf eine ebene plan-parallele, nichtstreuende Platte bzw. Schicht (siehe Abb. 2.6) mit dem internen Reflexionsgrad $r(\omega)$ und dem Transmissionsgrad $t(\omega)$, wird der Anteil $r(\omega)$ der einfallenden Strahlung an der Oberfläche reflektiert, sodass der Teil $(1 - r(\omega))$ in die Probe eintritt. Von diesem Anteil der Strahlung erreicht der Betrag $(1 - r(\omega)) \cdot t(\omega)$ die Rückseite der Probe, wobei innerhalb der Schicht die Intensität $(1 - r(\omega)) \cdot (1 - t(\omega))$ absorbiert wurde. An der Grenzfläche der Probenrückseite wird erneut der Anteil $r(\omega)$ der einfallenden Strahlung, d.h. der Betrag $r(\omega) \cdot (1 - r(\omega)) \cdot t(\omega)$ reflektiert und der Teil $(1 - r(\omega))^2 t(\omega)$ verlässt schließlich die Schicht [84]. An jeder weiteren Grenzfläche setzt sich diese Aufteilung weiter fort, wie in Abb. 2.6 zu sehen ist.

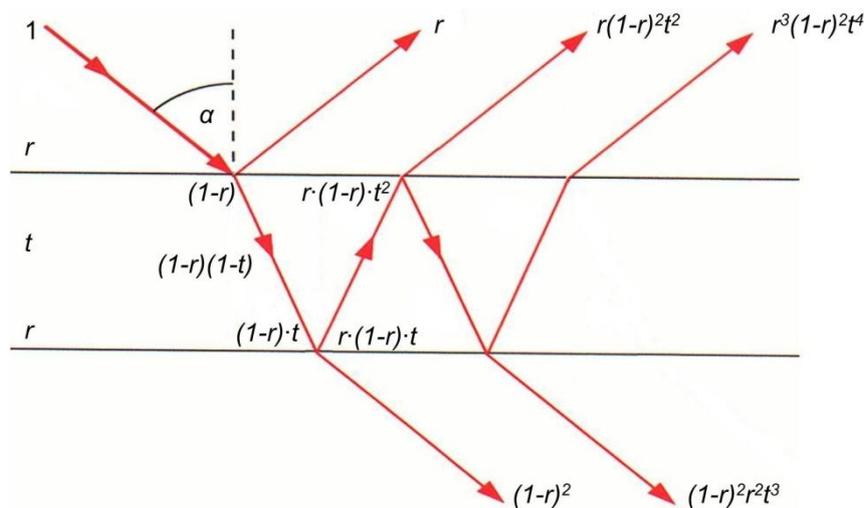


Abb. 2.6: Intensitätsverlauf eines einfallenden elektromagnetischen Strahles in einer plan-parallelen, nichtstreuenden Platte mit dem internen Reflexionsgrad $r(\omega)$ und dem Transmissionsgrad $t(\omega)$, unter Berücksichtigung von Mehrfach-Reflexionen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Frequenzabhängigkeit der eingezeichneten Größen nicht notiert.

Werden die reflektierten, transmittierten und absorbierten Anteile jeweils aufaddiert, erhält man geometrische Reihen, die zu folgenden Gleichungen führen [85]:

$$R(\omega) = r(\omega) \cdot \left(1 + \frac{(1 - r(\omega))^2 \cdot t^2(\omega)}{1 - r^2(\omega) \cdot t^2(\omega)} \right), \quad (2.43)$$

$$T(\omega) = t(\omega) \cdot \frac{(1 - r(\omega))^2}{1 - r^2(\omega) \cdot t^2(\omega)}, \quad (2.44)$$

$$A(\omega) = \frac{(1 - r(\omega)) \cdot (1 - t(\omega))}{1 - r(\omega) \cdot t(\omega)}. \quad (2.45)$$

Dabei stellt $R(\omega)$ den Reflexionsgrad, $T(\omega)$ den Transmissionsgrad und $A(\omega)$ den Absorptionsgrad der Platte bzw. Schicht dar.

Der interne Transmissionsgrad $t(\omega)$ kann über die Gleichung

$$t(\omega) = e^{-a(\omega) \cdot x} \quad \text{mit} \quad a(\omega) = \frac{4 \cdot \pi \cdot k(\omega)}{\lambda} \quad (2.46)$$

bestimmt werden, wobei x den Weg darstellt, den die Strahlung in der Probe zurückgelegt hat, λ die Wellenlänge und $k(\omega)$ den Imaginärteil des komplexen Brechungsindex.

Fällt eine linear polarisierte elektromagnetische Welle aus Luft ($n_{\text{Luft}} = 1$, $k_{\text{Luft}} \approx 0$), senkrecht ($\alpha = 90^\circ$) auf eine Probe mit dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$, kann der Reflexionsgrad $r(\omega)$ der Oberfläche dieser Probe über die Fresnel-Gleichung

$$r(\omega) = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + (k(\omega))^2}{(n(\omega) + 1)^2 + (k(\omega))^2} \quad (2.47)$$

beschrieben werden [49]. Die Herleitung der Fresnel-Gleichungen ist im Anhang dieser Arbeit beschrieben. Der Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsgrad ist somit über den Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex bestimmbar.

Für optisch dicke Proben, die einen internen Transmissionsgrad von $t(\omega) = 0$ aufweisen, stimmt der Oberflächen-Reflexionsgrad mit dem gerichtet-gerichteten Reflexionsgrad $R_{\text{gg}}(\omega)$ überein (siehe Gleichung (2.43)):

$$r(\omega) = R_{\text{gg}}(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k^2(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2 + k^2(\omega)}. \quad (2.48)$$

Werden spiegelnde Proben vermessen, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, entspricht der gerichtet-gerichteten Reflexionsgrad $R_{\text{gg}}(\omega)$ dem gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad $R_{\text{gh}}(\omega)$ [49], welcher die von den Spektrometern ausgegebene Messgröße darstellt. Proben sind dann spiegelnd, wenn ihre Oberfläche optisch glatt und die Oberflächenrauigkeit klein im Vergleich zur betrachteten Wellenlänge ist [49].

2.3 Elektrische und infrarot-optische Eigenschaften von TCOs

Im Folgenden werden zunächst die elektrischen und infrarot-optischen Eigenschaften diskutiert und der Einfluss auf die Transmissions- und Reflexionsgrade aufgezeigt. Im Anschluss wird auf die Korrelation dieser Eigenschaften eingegangen und schließlich die optischen Konstanten von TCOs diskutiert.

2.3.1 Elektrische Eigenschaften von TCO-Schichten

Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Materials stellt das Produkt aus der Elementarladung e , der Ladungsträgerdichte N und der Beweglichkeit μ dar [56]:

$$\sigma = e \cdot N \cdot \mu. \quad (2.49)$$

Der spezifische Widerstand ρ entspricht der inversen elektrischen Leitfähigkeit:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}. \quad (2.50)$$

Funktionsschichten, die einen kleinen elektrischen Widerstand aufweisen sollen, müssen demnach hohe Ladungsträgerdichten und / oder Mobilitäten besitzen.

Die Ladungsträgerdichte einer Funktionsschicht kann direkt durch eine geeignete Dotierung und eine Erzeugung von Sauerstofffehlstellen in den transparent leitfähigen Oxiden beeinflusst werden. Die Mobilität kann dagegen nicht derartig direkt kontrolliert werden, sondern hängt von intrinsischen

Streumechanismen ab. Die Mobilität setzt sich aus der Elementarladung, der Streuzzeit τ und der effektiven Masse m_{eff} des betrachteten TCOs zusammen [72]:

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m_{\text{eff}}} . \quad (2.51)$$

Die Streuzzeit wiederum hängt davon ab, welche Struktur das untersuchte TCO aufweist und damit welcher Art von Streuung die freien Ladungsträger unterliegen. Prinzipiell existieren folgende Streumechanismen: Elektron-Elektron Streuung, Elektron-Störstellen Streuung, Streuung an geladen bzw. ionisierten Störstellen, an neutralen Störstellen, an Gitterversetzungen sowie Gitterschwingungen und Korngrenzenstreuung [17, 86]. Bei dünnen Schichten wird die Mobilität auch stark von der Schichtdicke beeinflusst [36], da sie von der Dämpfung der Plasmaoszillationen der freien Ladungsträger beeinflusst wird [87]. Die Gesamtmobilität μ_{tot} einer Schicht ergibt sich über die Gleichung [88]:

$$\mu_{\text{tot}}^{-1} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} . \quad (2.52)$$

In sehr kristallinen, idealisierten TCOs können alle Streumechanismen mit Ausnahme der Streuung der freien Ladungsträger an ionisierten Störstellen vernachlässigt werden [63]. Ionisierte Störstellen stellen die abgeschirmten Coulombpotentiale der Atomrümpfe der ionisierten Dotanten dar [17]. Die Mobilität und die Ladungsträgerdichte von TCO-Schichten sind daher nicht unabhängig voneinander. Wird die Ladungsträgerdichte einer Funktionsschicht erhöht, indem weitere freie Ladungsträger generiert werden, nimmt auch die Anzahl der ionisierten Störstellen - eben die Atome, die die freien Ladungsträger liefern und dann als Streuzentren wirken - zu. Eine hohe Ladungsträgerdichte impliziert daher eine niedrigere Mobilität [89]. So werden die Beweglichkeiten in den Schichten verringert, wenn die Schichten dotiert werden, da die Ladungsträgerdichten durch die Dotierung zunimmt [90].

Dadurch ergibt sich für transparent leitfähige Oxide eine theoretische Grenze für den geringsten spezifischen Widerstand, da die Beweglichkeit begrenzt ist [91]. Da aber in realen TCO-Schichten, insbesondere in Sol-Gel-Schichten zudem Streuungen an Korngrenzen, neutralen Störstellen und Versetzungen auftreten, sind die elektrischen Widerstände deutlich größer als diese theoretische Untergrenze [17].

2.3.2 Infrarot-optische Eigenschaften von TCO-Schichten

Die optischen Eigenschaften von dünnen transparent leitfähigen Schichten hängen sehr stark vom gewählten Herstellungsprozess und Beschichtungsparameter sowie eventuellen Nachbehandlungen, dem Dotierungsgrad sowie der Mikrostruktur und Morphologie ab [36, 92]. Trotzdem zeigen TCO-Schichten ein typisches Verhalten mit einem hohen Transmissionsgrad im visuellen Spektralbereich und einem hohen Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich.

In Abb. 2.7 ist ein typischer Verlauf des spektralen Transmissionsgrades einer beliebigen TCO-Schicht gezeigt. Der Bereich, in dem die TCO-Schichten die einfallende Strahlung transmittieren, ist zu kleineren Wellenlängen hin ab der Wellenlänge λ_{gap} vom absorbierenden Bereich, in dem fundamentale Bandlückenübergänge stattfinden, abgegrenzt. Hat die Strahlung die auf eine TCO-Schicht trifft eine größere Energie als die Bandlücken dieser TCO-Schicht, können Ladungsträger in der Schicht in das Leitungsband gehoben werden, sodass die einfallende Strahlung absorbiert wird. Der Abfall der Transmission in der Nähe der Bandlücke findet dabei nicht abrupt sondern relativ sanft statt, was über sog. „Urbach tails“ oder indirekte Bandübergänge erklärt werden kann [87].

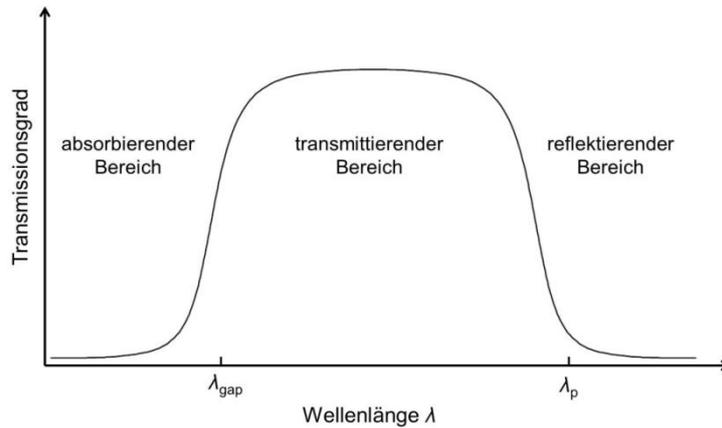


Abb. 2.7: Typischer Verlauf des spektralen Transmissionsgrades eines transparent leitfähigen Oxides. Über die Wellenlängen λ_{gap} und λ_p wird der Bereich, in dem die einfallende Strahlung absorbiert bzw. reflektiert wird, abgegrenzt.

Zu größeren Wellenlängen hin wird der transmittierende Bereich über die sog. Plasmawellenlänge λ_p von dem Bereich beschränkt, in dem die einfallende Strahlung am Plasma der freien Ladungsträger reflektiert wird [36, 69, 87].

Die Plasmawellenlänge, bzw. die über die Beziehung $\omega = 2 \cdot \pi \cdot c / \lambda$ äquivalente Plasmafrequenz ω_p , stellt die Eigenfrequenz des Plasmas dar, ab der das System anfängt zu oszillieren. Trifft Strahlung mit einer Frequenz, die kleiner als die zugehörige Plasmafrequenz ist, auf eine TCO-Schicht, beginnen die freien Ladungsträger in dieser Schicht zu oszillieren, weshalb die Strahlung reflektiert wird.

Die Plasmafrequenz erhält man, indem man in der Bestimmungsgleichung für die komplexe dielektrische Funktion (Gleichung (2.32)) den Ausdruck in der Klammer gleich Null setzt, d.h. und den Dämpfungsterm $1/\tau$ vernachlässigt. Damit ergibt sich als Bestimmungsgleichung für die Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty \cdot m_{\text{eff}}}}, \quad (2.53)$$

bzw. die Plasmawellenlänge

$$\lambda_p = 2 \cdot \pi \cdot c \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty \cdot m_{\text{eff}}}{N \cdot e^2}}. \quad (2.54)$$

Die (ungefähre) Lage der Plasmawellenlänge ist aber nicht nur anhand der Transmissionsgrade von TCO-Schichten ersichtlich, sondern natürlich auch in den Graphen der komplexen dielektrischen Funktion, den optischen Konstanten und dem Reflexionsgrad.

In Abb. 2.8 sind der Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex, der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion sowie der gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrad einer TCO-Schicht gezeigt, die ebenfalls markante, für TCO-Schichten typische Verläufe aufweisen. Die Graphen wurden nach den in Kapitel 2.2 hergeleiteten Gleichungen mit für TCO-Schichten typischen Werten berechnet ($\epsilon_\infty = 4$, $\tau = 5$ fs, $N = 7 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ und $m_{\text{eff}} = 0.3 \cdot m_e$).

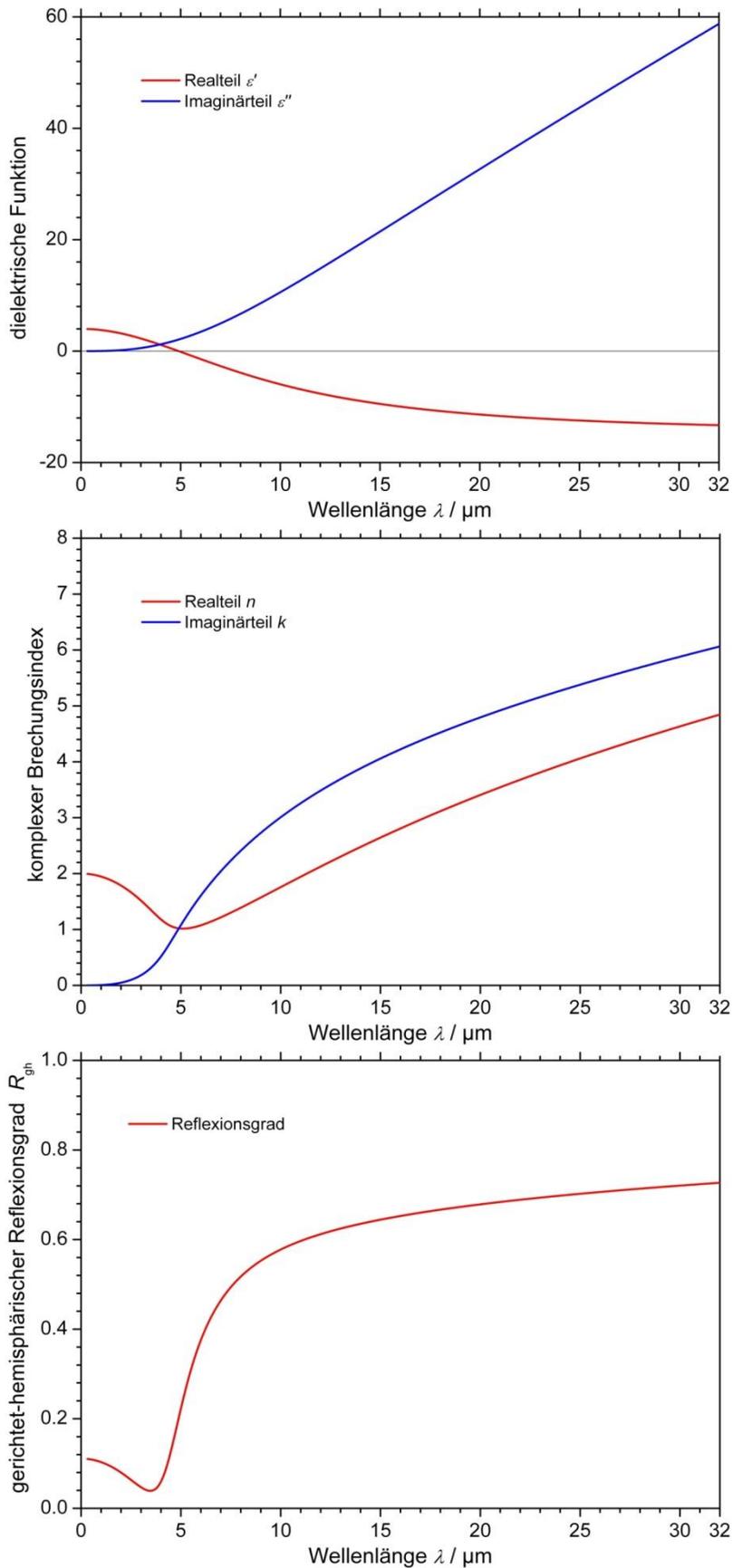


Abb. 2.8: Berechnete spektrale Verläufe des gerichtet-hemisphären Reflexionsgrades sowie der Real- und Imaginärteile des komplexen Brechungsindex und der dielektrischen Funktion. Zur Berechnung wurden für TCO-Schichten typische Werte verwendet.

Die Plasmawellenlänge ist, wie oben erläutert, über den Nulldurchgang des Realteils der dielektrischen Funktion definiert. Wie man anhand der Graphen erkennen kann, ist für Wellenlängen, die kleiner als die Plasmawellenlänge sind, der Realteil der dielektrischen Funktion positiv. Für Wellenlängen die größer als die Plasmawellenlänge sind, wird der Realteil der dielektrischen Funktion negativ. Zudem wird der Imaginärteil der dielektrischen Funktion deutlich größer als der Realteil, sodass sich die einfallende elektromagnetische Welle in der TCO-Schicht nicht ausbreiten kann und an der Grenzfläche der Schicht reflektiert, im Idealfall sogar total reflektiert wird. Daher steigt der Reflexionsgrad für Wellenlängen, die größer als die Plasmawellenlänge sind, stark an und geht im Idealfall gegen 1 [79].

Über die Lage der Plasmawellenlänge wird somit nicht nur bestimmt wie groß der Spektralbereich ist, in dem die Schicht transparent ist, sondern auch ab welcher Wellenlänge der Reflexionsgrad ansteigt. Betrachtet man Gleichung (2.54) wird ersichtlich, dass die Lage der Plasmawellenlänge von der Ladungsträgerdichte N abhängt. Das bedeutet, dass der Verlauf des Reflexionsgrades gezielt durch die Änderung der Ladungsträgerdichte beeinflusst werden kann. Je höher die Ladungsträgerdichte und damit die Anzahl der freien Elektronen im Leitungsband ist, umso mehr verschiebt sich die Plasmakante und damit der Anstieg des Reflexionsgrades zu kürzeren Wellenlängen, d.h. aus dem infraroten in den sichtbaren Spektralbereich [60]. Zwar nimmt dann der elektrische Widerstand der Schicht aufgrund der höheren Ladungsträgerdichte ab, allerdings auch die optische Transparenz [91]. Die elektrischen und optischen Eigenschaften von TCOs sind über die Ladungsträgerdichte miteinander verbunden, sie verändern sich jedoch gegenläufig mit der Ladungsträgerdichte [69, 91, 92]. Je nach Anwendung der TCO-Schichten muss daher unter Umständen ein Kompromiss zwischen hoher Leitfähigkeit und hoher optischer Transparenz gefunden werden [92].

Da die Ladungsträgerdichten von TCO-Schichten mit der Lage der Plasmawellenlängen und damit den jeweiligen Anstiegen der Reflexionsgrade der Schichten verknüpft ist, kann im Umkehrschluss aus der Lage des Anstieges des Reflexionsgrades einer Schicht die Größe der Ladungsträgerdichte abgeschätzt werden: Liegt der Anstieg bei kleineren Wellenlängen, weist diese Schicht in der Regel eine größere Ladungsträgerdichte auf, als eine Schicht deren Anstieg des Reflexionsgrades bei größeren Wellenlängen liegt. Zudem deutet ein besonders steiler und hoher Anstieg des Reflexionsgrades ebenso auf eine hohe Ladungsträgerdichte hin. Darüber hinaus wird die Steilheit bzw. Breite des Anstieges auch durch die Mobilität bestimmt, d.h. je größer die Mobilität der freien Ladungsträger ist, umso steiler ist der Anstieg [89, 91].

Die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von TCO-Funktionsschichten hängen auch von den Dicken der applizierten Schichten ab. Je dicker die applizierten Funktionsschichten sind, umso größer wird die Anzahl der freien Ladungsträger, sodass der Emissionsgrad sowie der elektrische Flächenwiderstand aber auch der visuelle Transmissionsgrad abnehmen [63, 93, 94].

2.3.3 Diskussion der Korrelation von optischen und elektrischen Parametern

2.3.3.1 Generelle Betrachtungen

Prinzipiell sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von TCO-Funktionsschichten miteinander verknüpft [95]. Allerdings kann nicht pauschal bei der Kenntnis einer Eigenschaft auf eine andere rückgeschlossen werden, da diese Eigenschaften sehr stark von der exakten Herstellung und Struktur der betrachteten Funktionsschichten abhängen (was in Kapitel 4.4 näher erläutert wird). Tatsächlich erhält man (abhängig von der untersuchten Funktionsschicht) aber auch unterschiedliche Werte für die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften, je nachdem ob diese mittels optischer oder elektrischer Untersuchungsmethoden bestimmt werden. Bei klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten sind die mittels optischer Messungen und anschließender Modellierung bestimmten Mobilitäten, Ladungsträgerdichten oder elektrischen Widerstände größer als die

entsprechenden Größen, die über elektrische Messungen wie Hall- oder Vier-Punkt-Messungen bestimmt wurden [87, 96]. Die makroskopischen Leitfähigkeitsparameter, die anhand von elektrischen Messungen (Hall, Vier-Punkt) bestimmt werden können, sind in der Regel um etwa einen Faktor zwei kleiner als die Leitfähigkeitsparameter, die mittels optischer Messungen ermittelt werden [91]. Das kann über die Mikrostruktur der polykristallinen Sol-Gel-Schichten erklärt werden, die beispielhaft in Abb. 2.9 gezeigt ist. Die Mikrostruktur dieser Schichten ist je nach Herstellungsart mehr oder weniger stark durch amorphe Korngrenzen gekennzeichnet, die durch die Einlagerungen von Sauerstoffatomen in das Gitter an der Oberfläche der Filme entstehen [87, 91]. Darüber hinaus bilden sich auch ab einer gewissen Dotierungskonzentration solche intergranularen amorphen Phasen aus [89]. Das bedeutet, dass diese Schichten aus scheinbar isolierten Bereichen bestehen, in denen freie Ladungsträger bildlich gesprochen gefangen sind und daher nicht zu einem Gleichstrom, der an der makroskopischen Schicht anliegt, beitragen können.

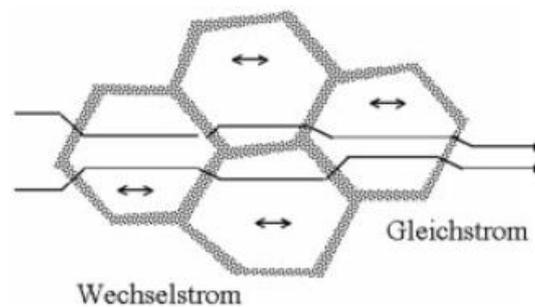


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Mikrostruktur von polykristallinen Sol-Gel-Schichten, die sich aus kleinen Gebieten, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind, zusammensetzt. Hochfrequente Wechselströme fließen hauptsächlich innerhalb dieser Körner. Gleichströme müssen dagegen die schlecht leitenden Korngrenzen der einzelnen Körner durchqueren (entnommen aus [91]).

Anders ausgedrückt, müssen angelegte Gleichströme bei elektrischen Messungen diese schlecht leitenden Korngrenzen durchqueren, wohingegen hochfrequente Wechselströme bei optischen Messungen hauptsächlich innerhalb der einzelnen Körner fließen, sodass die unterschiedlich bestimmten Leitfähigkeitsparameter sich natürlich unterscheiden [90]. Der (makroskopische) elektrische Widerstand einer Funktionsschicht kann daher nur dann aus optischen Daten bestimmt werden, wenn die Ladungsträgerdichte der Schicht hinreichend groß ist ($N > 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) und die optisch bestimmte Mobilität mit der Gleichstrom- bzw. elektrisch bestimmten Mobilität übereinstimmt ($\mu_{\text{opt}} \approx \mu_{\text{DC}}$) [69]. Bei niedrigen Ladungsträgerdichten ist es dagegen nicht möglich, aus optischen Modellierungen die Gleichstrom-Mobilität zu bestimmen, da die optische Beweglichkeit μ_{opt} viel größer ist als die Gleichstrom-Mobilität μ_{DC} .

Bei Nanopartikel-Schichten ist aufgrund des Aufbaus aus einzelnen Partikeln ebenfalls eine derartige Mikrostruktur vorhanden, zudem ist die Ladungsträgerdichte noch geringer als bei klassischen Sol-Gel-Schichten, sodass sich auch bei diesen Schichten die Ergebnisse aus optischen und elektrischen Messungen in der Regel unterscheiden.

Liegt dagegen beispielsweise eine gesputterte Schicht vor, die nicht eine derartige Mikrostruktur aufweist, stimmen die elektrischen Gleichstrom-Leitfähigkeitsparameter gut mit den optisch bestimmten Leitfähigkeitsparametern überein. Daher besitzen gesputterte Schichten, die im infraroten Spektralbereich einen hohen Reflexionsgrad aufweisen, auch einen niedrigen elektrischen Widerstand [97]. Dieser Zusammenhang wird über die sog. Hagen-Rubens-Relation beschrieben und wird im folgenden Kapitel aus Gründen der Vollständigkeit kurz erläutert.

Die Beweglichkeiten sowie die elektrischen Widerstände oder Ladungsträgerdichten die über optische bzw. elektrische Methoden ermittelt wurden, stimmen für Sol-Gel-Schichten (klassische Sol-Gel- als auch Nanopartikel-Schichten) in der Regel somit nicht überein. Das Drude-Modell unterscheidet aber nicht zwischen „elektrischen“ und „optischen“ Ladungsträgerdichten [90], sondern geht nur von einer Ladungsträgerdichte aus.

2.3.3.2 Hagen-Rubens-Relation

Die Hagen-Rubens-Relation stellt eine von Ernst Bessel Hagen und Heinrich Rubens im Jahr 1903 empirisch ermittelte Relation dar, die den infraroten Reflexionsgrad R von guten Leitern mit ihrer Gleichstrom Leitfähigkeit σ_G verknüpft [98, 99]:

$$R_{\text{Hagen-Rubens}} \approx 1 - 4 \cdot \sqrt{\varepsilon_0 \cdot \pi \cdot f \cdot \frac{1}{\sigma_G}} . \quad (2.55)$$

Das bedeutet, dass bei guten Leitern von einem hohen Reflexionsgrad direkt auf einen niedrigen elektrischen Widerstand (und umgekehrt) geschlossen werden kann. Theoretisch wurde diese Gleichung von P. Drude hergeleitet [99]. Allerdings gehen bei der Herleitung dieser Gleichung einige Näherungen ein, die nur für kleine Frequenzen von $f < 10^{13}$ Hz gültig sind, sodass diese Beziehung nur für Wellenlängen, die größer als 30 μm sind, gültig ist [99]. Darüber hinaus müssen die Materialien, auf die diese Relation angewendet wird, eine sehr kristalline Struktur aufweisen und gute Leiter darstellen, damit diese Relation Gültigkeit besitzt.

Daher kann diese Relation zwar auf gesputterte Funktionsschichten angewendet werden. Auf klassische Sol-Gel-Schichten kann diese Beziehung - je nach Herstellung und Struktur - dagegen nur bedingt bzw. gar nicht und auf Nanopartikel-Schichten definitiv nicht angewendet werden. In der Regel kann bei Sol-Gel-Schichten im Allgemeinen somit nicht vom Reflexionsgrad der Schichten auf den elektrischen Widerstand geschlossen werden

2.3.4 Optische Konstanten von TCO-Schichten

Die sog. optischen Konstanten, d.h. der Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex stellen anders als ihr Name vermuten lässt keine Konstanten dar. Tatsächlich hängen die optischen Konstanten n und k sehr stark vom gewählten Herstellungsprozess, den Beschichtungsbedingungen und den Nachbehandlungen ab [100 - 104]. Die optischen Konstanten werden von der Stöchiometrie der Schichten, der Kristallinität, der Dichte, der Porosität, der Struktur sowie der Morphologie der Schichten, der Ladungsträgerdichte und tatsächlich auch vom Substrat beeinflusst [42, 93, 101, 105, 106].

Darüber hinaus variieren die optischen Konstanten zudem mit der Schichtdicke bei TCO-Schichten [104]. ITO- und AZO-Schichten weisen eine sog. gegradete Mikrostruktur, d.h. eine Gradientenschicht mit tiefenabhängigen Brechungsindex, auf, sodass sich die optischen Konstanten der Schichten an der Oberfläche („oben“) und direkt auf dem Substrat („unten“) unterscheiden [101, 105]. Diese gegradete Mikrostruktur kann bei gesputterten Schichten anhand von XRD-Messungen auf unterschiedliche kristallographische Orientierungen zurückgeführt werden [101]. Zudem kann der tiefenabhängige Brechungsindex über schichtabhängige, unterschiedliche Packungsdichten erklärt werden.

2.4 Modellierung der Reflexionsgrade von TCO-Funktionsschichten im infrarot-optischen Spektralbereich

Nachdem sowohl die komplexe dielektrische Funktion als auch der komplexe Brechungsindex sowie der Reflexionsgrad im voran gegangenen Abschnitt hergeleitet wurden, wird in diesem Kapitel erläutert wie die gemessenen Reflexionsgrade von verschiedenen ITO- und AZO-Funktionsschichten modelliert werden können. Um zu überprüfen, ob die in den Herleitungen gemachten Annahmen zutreffen, wurden in einem ersten Schritt Modellierungen, die ausschließlich auf diesen Annahmen und damit auf dem Drude-Modell basieren, in einem selbstgeschriebenen Programm in der Open-Source-Software Sage realisiert.

Da dieser Modellierung, wie bereits bei der Herleitung diskutiert wurde, Grenzen gesetzt sind, wurde für umfassendere Modellierungen des optischen Verhaltens der Schichten zusätzlich die kommerziell erhältliche Software SCOUT eingesetzt, die wesentlich komplexer ist [107].

Beide Modellierungsmethoden werden im Folgenden erläutert und die verwendeten Modelle diskutiert.

2.4.1 Ausschließlich anhand der Drude-Theorie

Das Verhalten der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten hoch dotierten Halbleiter wird laut [108] maßgeblich von freien Ladungsträgern bestimmt. Das optische Verhalten und damit der Reflexionsgrad dieser Materialien kann demzufolge mit dem Drude-Modell beschrieben werden. In einem ersten Schritt wurde deshalb getestet, ob das Drude-Modell tatsächlich genügt bzw. die getroffenen Annahmen haltbar sind, um die Reflexionsgrade von TCO-Schichten zu modellieren.

Für eine derartige Modellierung der Reflexionsgrade wurden in die Fresnel-Gleichung, d.h. die Bestimmungsgleichung für den Reflexionsgrad bei senkrechtem Einfall (siehe Gleichung (2.48)), die Bestimmungsgleichungen (2.41) und (2.42) des Real- und Imaginärteils des komplexen Brechungsindex eingesetzt, welche basierend auf dem Drude-Modell im Spektralbereich von $0.3 \mu\text{m}$ bis $16 \mu\text{m}$ hergeleitet wurden. Für den Reflexionsgrad erhält man somit folgende Gleichung, die vom Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion abhängt:

$$R(\omega) = \frac{\left(\sqrt{\frac{\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}}{2}} - 1 \right)^2 + \left(\sqrt{\frac{-\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}}{2}} \right)^2}{\left(\sqrt{\frac{\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}}{2}} + 1 \right)^2 + \left(\sqrt{\frac{-\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}}{2}} \right)^2} \cdot (2.56)$$

Da der Realteil der dielektrischen Funktion nach Gleichung (2.33) zu

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{e^2}{(\omega^2 + \tau^{-2}) \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_\infty} \cdot \frac{N}{m_{\text{eff}}} \right) \text{ und der Imaginärteil nach Gleichung (2.34) zu}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{e^2}{\omega \cdot \tau \cdot (\omega^2 + \tau^{-2}) \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{N}{m_{\text{eff}}} \text{ definiert ist, kann der Reflexionsgrad eines dotierten Halbleiters}$$

unter den gemachten Annahmen prinzipiell anhand von drei Fitparametern modelliert werden, indem die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ε_∞ , die Streuzeit τ und der Quotient N/m_{eff} aus der Ladungsträgerdichte und der effektiven Masse variiert werden. Dabei stellt der Quotient aus der Ladungsträgerdichte und der effektiven Masse nur einen Fitparameter dar, da die Ladungsträgerdichte und die effektive Masse immer über den Quotienten N/m_{eff} gekoppelt sind, wodurch eine unendliche Anzahl von verschiedenen Ladungsträgerdichten und effektiven Massen denselben Quotienten bilden können [109].

Die Modellierung selbst, bzw. der Fit der gemessenen Reflexionsgrade über diese drei Fitparameter, wurde über einen Least Square Fit in einem selbst geschriebenen Programm durchgeführt, das in der Open-Source Software Sage Mathematics Software (Version 5.1) erstellt wurde [110].

2.4.2 Modellierung der optischen Eigenschaften von TCOs

Neben der zuvor beschriebenen Modellierungsmethode mithilfe des selbst geschriebenen Programmes in Sage wurden auch Modellierungen mit der kommerziell erhältlichen Software SCOUT durchgeführt. Für die Modellierung der infrarot-optischen Eigenschaften von Schichten kann in dieser Software eine Vielzahl von verschiedenen, beliebig komplexen Modellen mit etlichen Fitparametern für jede einzelne vorliegende Schicht erstellt werden. Mit dieser Software können auch Mehrfach-Schichtsysteme beschrieben werden, indem jede einzelne Schicht gefittet wird und dieses Programm berücksichtigt auch die Einflüsse der verwendeten Substrate.

Um das infrarot-optische Verhalten der Funktionsschichten zu beschreiben, müssen die verschiedenen Elementaranregungen, die das Verhalten des zu untersuchenden Materials bestimmen, in der Software durch geeignete Modelle nachgebildet werden. In der Software ist eine Vielzahl verschiedener Modelle bereits implementiert. So kann beispielsweise der Einfluss von freien Ladungsträgern mit dem Drude-Modell oder dem sog. erweiterten Drude-Modell beschrieben werden. Interbandübergänge können je nachdem ob ein kristallines Material oder ein amorphes Material modelliert werden soll, mit dem Tauc-Lorentz- bzw. dem sog. OJL-Modell nachgebildet werden. Vibrationsmoden, die auf Phononen beruhen, können beispielsweise mit harmonischen Oszillatoren oder einem sog. Kim-Oszillator beschrieben werden [111].

Die aufgezählten Modelle stellen dabei nur einen kleinen Überblick über die Modelle dar, die verwendet werden können. Je nachdem welche Eigenschaften die vermessene Probe aufweist, müssen die Modelle passend ausgewählt werden.

Im Folgenden werden die Modelle die im Rahmen dieser Arbeit zum Fitten von unterschiedlichen ITO- und AZO-Funktionsschichten in SCOUT verwendet wurden näher erläutert. Dabei ist zu erwähnen, dass in SCOUT sämtliche Modelle über die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ definiert sind.

2.4.2.1 Drude-Modell

In dotierten Halbleitern und Metallen werden die freien Ladungsträger bereits durch geringe Energien beschleunigt und reagieren auf externe Felder mit Frequenzen im infraroten Spektralbereich. Eine einfache Beschreibung dieses Verhaltens kann über das Drude-Modell erfolgen. Die Suszeptibilität der freien Ladungsträger nach dem klassischen Drude-Modell wird in der Auswertungssoftware SCOUT dabei über folgende Gleichung beschrieben [87, 112]:

$$\chi_{\text{Drude}}(\tilde{\nu}) = -\frac{\omega_{\text{Dr}}^2}{\tilde{\nu}^2 + i \cdot \tilde{\nu} \cdot \Gamma_{\text{Dr}}} \quad (2.57)$$

ω_{Dr} repräsentiert dabei die Drude-Plasmafrequenz und Γ_{Dr} die Drude-Dämpfungskonstante. Diese beiden Größen entsprechen den Fitparametern in der Software..

2.4.2.2 Erweitertes Drude-Modell

Beim klassischen Drude-Modell ist die Dämpfungskonstante unabhängig von der Frequenz, sodass z.B. Streuungen an geladenen Störstellen mit diesem Modell nicht gefittet werden können [90]. Eine Verbesserung der Modellierung kann dann in vielen Fällen mit dem sog. erweiterten Drude-Modell erreicht werden, indem eine von der Frequenz abhängige Dämpfungskonstante $\Gamma_{\text{Dr}}(\omega)$ in Gleichung (2.57) verwendet wird. Die Frequenzabhängigkeit der Dämpfungskonstante kann dabei über folgende Gleichung beschrieben werden [87, 112]:

$$\Gamma_{Dr}(\tilde{\nu}) = \omega_{\tau,low} - \frac{\omega_{\tau,low} - \omega_{\tau,high}}{\pi} \left[\arctan\left(\frac{\tilde{\nu} - \omega_{\tau,crossover}}{\omega_{\tau,width}}\right) + \frac{\pi}{2} \right]. \quad (2.58)$$

Die Funktion für die Dämpfungskonstante ist dabei so gewählt, dass ein allmählicher Übergang von einem konstanten Wert bei niedrigen Frequenzen ($\omega_{\tau,low}$) zu einem konstanten Wert bei hohen Frequenzen ($\omega_{\tau,high}$) stattfindet. Der Übergangsbereich zwischen den beiden Werten wird über die Breite $\omega_{\tau,width}$ und die sog. Crossover-Frequenz $\omega_{\tau,crossover}$, die die Mitte des Übergangsbereichs darstellt, beschrieben.

2.4.2.3 OJL-Modell

Für die Modellierung von Bandlückenübergängen kann das sog. OJL-Modell, welches von O'Leary-Johnson-Lim entwickelt wurde, verwendet werden [113]. Dieses Modell basiert auf parabolischen Zustandsdichten, die sich in amorphen Materialien aufgrund von Unordnung über und unter der Bandlücke ausbilden [87]. Diese Zustandsdichten weisen exponentiell abklingende sog. Absorptions-Schweife (engl. tail states) auf, die durch die Dämpfungskonstanten γ_c und γ_v für das Leitungs- bzw. Valenzband charakterisiert sind [93]. Eine gute erklärende Darstellung ist in Abb. 2.10 gezeigt.

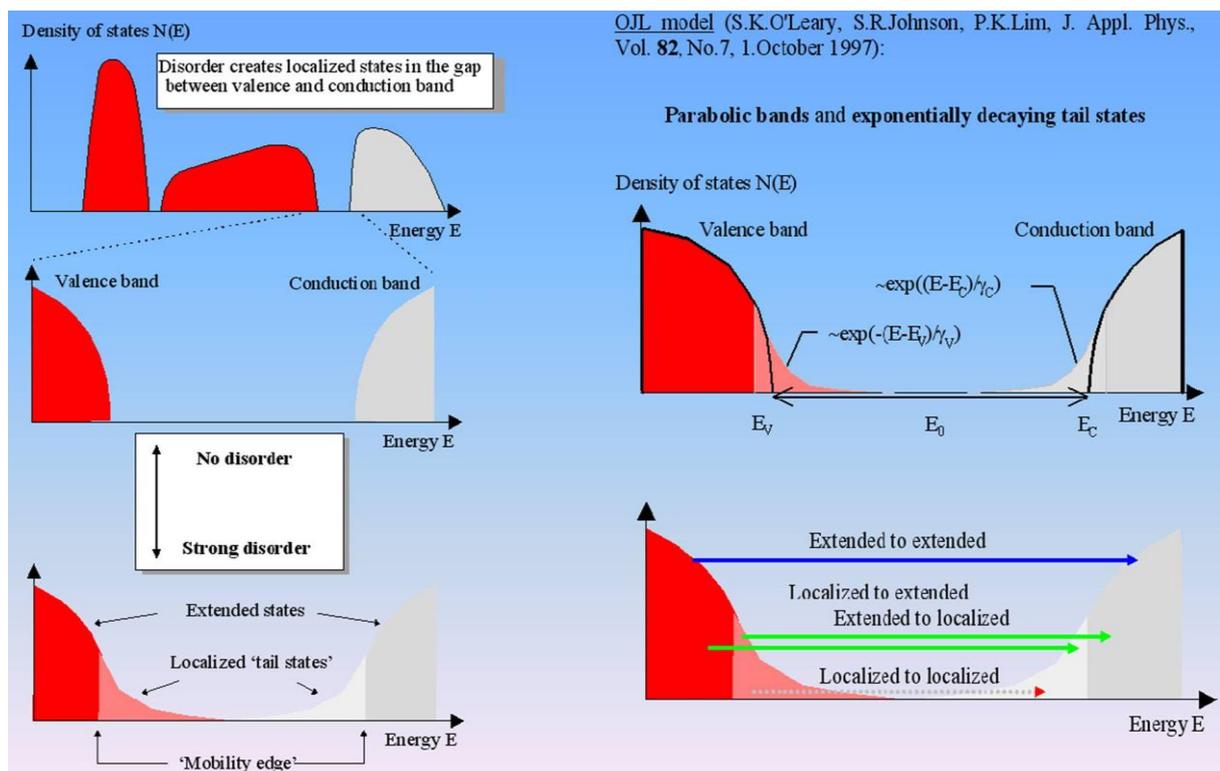


Abb. 2.10: Erklärende Darstellung zum OJL-Modell. In amorphen Materialien bilden sich aufgrund der Unordnung Zustandsdichten mit exponentiell abklingenden sog. Absorptions-Schweiften zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband aus (entnommen aus [111]).

Die Fitparameter in diesem Modell sind die Bandlückenenergie E_0 (siehe Abb. 2.10), der Exponent γ_v des Valenzband Absorptions-Schweifens und die Gesamtstärke des Übergangs [112]. Den Imaginärteil der dielektrischen Funktion erhält man in diesem Modell über die gemeinsame Zustandsdichte (engl. joint density of states) von Valenz- und Leitungsband. Der Realteil kann schließlich über die Kramers-Kronig-Relation berechnet werden [87]. Um innerhalb der Software zu vermeiden, dass der Ausdruck für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion sich unphysikalisch

verhält und mit einer steigenden Energie divergiert, wurde ein weiterer Fitparameter, der sog. decay parameter implementiert. Dieser Parameter erzwingt, dass der Imaginärteil der dielektrischen Funktion für hohe Energien gegen Null geht und keine unphysikalischen Werte annimmt.

2.4.2.4 Kim-Oszillator

Das Kim-Oszillator-Modell ist eine Erweiterung des einfachen harmonischen Oszillator-Modells [368]. Beide Modelle können verwendet werden um Vibrationsmoden zu beschreiben. Der Kim-Oszillator kann aber auch verwendet werden, um im nahen Infraroten „freie“ Ladungsträger zu beschreiben, die sich nur innerhalb von kleinen Volumina in einer Schicht frei bewegen können und nicht durch die gesamten Schicht [112]. In diesem Oszillator-Modell kann die Linienbreite bzw. -form des Oszillators kontinuierlich zwischen einem Gauss- und einem Lorentz-Profil verändert werden. Dabei wird diese kontinuierliche Änderung zwischen den beiden Profilen durch eine Frequenzabhängigkeit der Dämpfungskonstante erreicht [112]:

$$\chi_{KimOszillator}(\tilde{\nu}) = -\frac{\omega_s^2}{\omega_{TO}^2 - \tilde{\nu}^2 - i \cdot \tilde{\nu} \cdot \tau(\tilde{\nu})}, \text{ mit } \tau(\tilde{\nu}) = \omega_\tau \cdot \exp\left[-\frac{1}{1 + \sigma^2} \cdot \left(\frac{\tilde{\nu} - \omega_{TO}}{\omega_\tau}\right)^2\right]. \quad (2.59)$$

ω_s repräsentiert die Oszillatorenstärke, ω_{TO} die Resonanzfrequenz, ω_τ die Dämpfungskonstante und σ den sog. Gauss-Lorentz-switch. Ist $\sigma = 0$ dann weist der Oszillator eine Gauss-Form auf, ist der Gauss-Lorentz-switch dagegen $\sigma > 5$, dann weist der Oszillator eine Lorentz-Form auf. Diese vier genannten Größen stellen die Fitparameter dar.

2.5 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie wurde ursprünglich von Paul Drude im Jahr 1887 entwickelt [114 - 116] und die ersten Berichte über die Untersuchung von sehr dünnen Filmen anhand der Ellipsometrie aus dem Jahre 1889 [117 - 119] stammen ebenfalls von ihm. Die ersten Gleichungen der Ellipsometrie wurden auch von ihm entwickelt und werden bis heute benutzt [114]. Der Begriff „Ellipsometrie“ wurde allerdings erst 1945 von Alexandre Rothen geprägt [120].

Bis in die siebziger Jahre des 20. Jahrhunderts wurden Ellipsometer-Messungen sehr zeitintensiv per Hand durchgeführt, bis im Jahr 1975 von Aspnes et al. die vollständige Automatisierung der spektroskopischen Ellipsometrie realisiert werden konnte [114, 121].

Die Ellipsometrie stellt eine sehr präzise und genaue Messmethode dar, die sich polarisiertes Lichtes bedient, um dünne Schichten, Oberflächen und Mikrostrukturen zu charakterisieren. Die Empfindlichkeit dieser Messmethode beruht auf einer Messung der Änderung des Polarisationszustandes von am zu untersuchenden Material reflektierten oder transmittierten elektromagnetischen Wellen. Da lediglich die Änderung des Polarisationszustandes, also das Verhältnis zweier Größen gemessen wird, sind Ellipsometer-Messungen sehr genau und reproduzierbar [122]. Da – wie im nächsten Kapitel erläutert wird – auch die relative Phasenänderung des polarisierten Lichtes bestimmt wird, ist die Empfindlichkeit von Ellipsometer-Messungen größer als die Empfindlichkeit von Reflexionsmessungen von Intensitäten, wenn es beispielsweise um die Vermessung von sehr dünnen Schichten geht. Das bedeutet, dass zum Beispiel eine geringe Änderung der Dicke von sehr dünnen Schichten mit einer relativ großen Phasenänderung einhergeht, sodass anhand von Ellipsometer-Messungen auch sehr kleine Dickenänderungen detektiert werden können. Bei Reflexionsmessungen gibt es dagegen keine große Veränderung im Messsignal bei derartig kleinen Dickenänderungen, sodass diese anhand von Reflexionsmessungen nicht detektiert werden können. Da anders als bei Reflexionsmessungen nur das Verhältnis von Intensitäten und nicht die absolute Intensität des reflektierten Lichtes gemessen wird und daher auch keine speziellen Referenzproben benötigt werden, stellt die Ellipsometrie eine reproduzierbarere und genauere Messmethode als die Reflexionsmessungen von Intensitäten dar [123]. Dabei wird eine Messung

dann als reproduzierbar bezeichnet, wenn wiederholte Messungen an der gleichen, unveränderten Probe identische Messergebnisse liefern [123, 124]. Die Genauigkeit einer Messung wird dagegen darüber definiert, wie gut die Messergebnisse die realen Eigenschaften der untersuchten Proben beschreiben [124].

Die Ellipsometrie wird üblicherweise verwendet, um sowohl Dünnschichtsysteme mit Schichtdicken im Bereich von 10^{-10} m als auch monolithische „Bulk“ Proben zu charakterisieren [123]. Dabei werden hauptsächlich die optische Konstanten (n , k bzw. ε' , ε'') sowie die Schichtdicken von Dünnschichtsystemen (Einzel- oder Mehrschichten) bestimmt. Sofern für das zu untersuchende Material geeignete Modelle zur Beschreibung dieser erstellt werden können, ist es darüber hinaus möglich die Oberflächen- sowie Zwischenschichten-Rauigkeit, die optische Anisotropie, Tiefenprofile von Materialeigenschaften, das Verhältnis der Zusammensetzung der untersuchten Proben und ihren Dotierungsgrad zu bestimmen [123].

2.5.1 Messgrößen der Ellipsometrie

Die Ellipsometrie misst die Änderung des Polarisationszustandes von einer an der Oberfläche einer Schicht reflektierten oder durch die Schicht transmittierten elektromagnetischen Welle. Die Veränderung der Polarisation beruht darauf, dass die Komponente des elektrischen Feldes E_p , die parallel zur Einfallsebene und die Komponente E_s , des elektrischen Feldes, die senkrecht zur Einfallsebene orientiert ist, in ihren Amplituden unterschiedlich stark gedämpft werden können und daher unterschiedliche Phasenverschiebungen erfahren [125]. In Abb. 2.11 ist eine einfallende linear polarisierte Welle mit den parallel bzw. senkrecht polarisierten, d.h. p- und s-polarisierten Komponenten E_{ep} und E_{es} dargestellt (der Index „e“ steht für „einfallend“, „p“ für parallel und „s“ für senkrecht polarisiert).

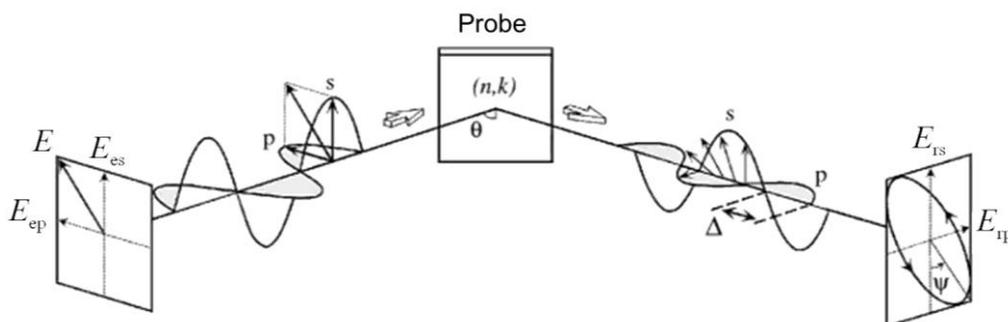


Abb. 2.11: Messprinzip von Ellipsometer-Messungen (entnommen aus [114]).

Die Phasendifferenz zwischen den einfallenden Komponenten des elektrischen Feldes ist im gezeigten Fall gleich Null. Die reflektierte elektromagnetische Welle ist elliptisch polarisiert und weist eine Phasendifferenz von Δ zwischen den s- und p-polarisierten Komponenten E_{rs} und E_{rp} auf (der Index „r“ steht für „reflektiert“). Die Messgrößen in der Ellipsometrie sind die Größen Δ und Ψ , wobei Δ die Phasendifferenz zwischen dem p- und s-polarisierten Licht und Ψ das Verhältnis der Beträge der Reflexionskoeffizienten darstellt und über die Gleichung

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (2.60)$$

bestimmt ist.

Im Allgemeinen sind die gemessenen Ellipsometer-Parameter Ψ und Δ über das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten r_p und r_s (die im Anhang näher erläutert bzw. hergeleitet werden) über die Gleichung

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{rp}}{E_{ep}} \bigg/ \frac{E_{rs}}{E_{es}} \quad (2.61)$$

definiert [122]. Diese Gleichung stellt die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie dar [117]. Im Gegensatz zur Größe $\tan \Psi = |r_p|/|r_s|$, die eine reelle Größe darstellt, stellt die Größe $\rho = r_p/r_s$ eine komplexe Größe dar, die auch Phaseninformationen (Δ) enthält. Dadurch wird die Messung sehr empfindlich, sodass beispielsweise auch sehr dünne Schichten mit einer Gesamtdicke, die kleiner als 10 nm ist, vermessen werden können [126].

Liegt eine einfache Probenstruktur vor, d.h. beispielsweise ein isotropes Substrat mit „unendlicher“ Dicke und wird die Grenzfläche Luft / Substrat betrachtet, dann wird das Amplitudenverhältnis Ψ über den Realteil n des Brechungsindex bestimmt und die Phasendifferenz Δ wird über die Lichtabsorption bestimmt, welche wiederum auf dem Imaginärteil k des Brechungsindex beruht [114]. In diesem speziellen Fall können n und k anhand der Fresnel-Gleichungen direkt über die gemessenen Ellipsometer-Parameter Ψ und Δ bzw. ρ bestimmt werden, was das Grundprinzip der Ellipsometrie darstellt [114].

Die Fresnel-Gleichungen werden im Anhang ausführlich diskutiert.

Die komplexe dielektrische Funktion bzw. der komplexe Brechungsindex ergeben sich für diesen sehr einfachen Fall, bei dem keine Reflexionen innerhalb der Schicht auftreten, über die Gleichung

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 = \sin^2(\theta) \cdot \left[1 + \tan^2(\theta) \cdot \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \right], \quad (2.62)$$

wobei θ den bekannten Einfallswinkel darstellt [122, 127].

Wird der nächste Fall einer einzelnen, isotropen Schicht auf einem bekannten Substrat betrachtet, müssen Mehrfach-Reflexionen in der zu charakterisierenden Schicht berücksichtigt werden, die ebenfalls Beiträge zu den Reflexionskoeffizienten liefern. Dieser Fall, der bereits deutlich komplexer zu beschreiben ist, wird ebenfalls im Anhang diskutiert. Bei Proben, die aus mehr als einer Schicht bestehen, wird die Beschreibung zunehmend komplexer und eine ausführliche Diskussion übersteigt den Rahmen dieser Arbeit.

Abgesehen von den eben beschriebenen, einfachen Probenstrukturen ist es im Allgemeinen nicht möglich direkt von den gemessenen Größen Ψ und Δ bzw. ρ auf die komplexe dielektrische Funktion oder den komplexen Brechungsindex der untersuchten Proben zurück zu schließen. Für die Auswertung der Messungen und damit die Bestimmung der Probeneigenschaften ist man daher auf Regressionsanalysen angewiesen, die im folgenden Kapitel beschrieben werden.

2.5.2 Auswertung

Die Ellipsometrie ist eine Messmethode, bei der die direkt gemessenen Größen Ψ und Δ selbst nicht allzu aufschlussreich bezüglich der Eigenschaften der vermessenen Probe sind [128]. Um die Eigenschaften einer Probe wie beispielsweise die optischen Konstanten und die Schichtdicke sowie die Oberflächenrauigkeit oder auch die Homogenität der Schicht anhand von Ellipsometer-Messungen zu bestimmen, benötigt man eine Modell-basierte Analyse der experimentell bestimmten Daten. Die Vorgehensweise bei der Analyse der Daten ist in Abb. 2.12 dargestellt. Bei der Auswertung der Daten

handelt es sich um ein inverses Problem, da die zu charakterisierenden Probeneigenschaften nicht direkt vermessen werden können, sondern nur die Polarisationsänderungen, die eben von den Eigenschaften der Probe abhängen. Auf die „Ursache“ der Polarisationsänderung und damit die Eigenschaften der Probe muss anschließend in der Auswertung mithilfe von Modellen zurück geschlossen werden [128, 129].

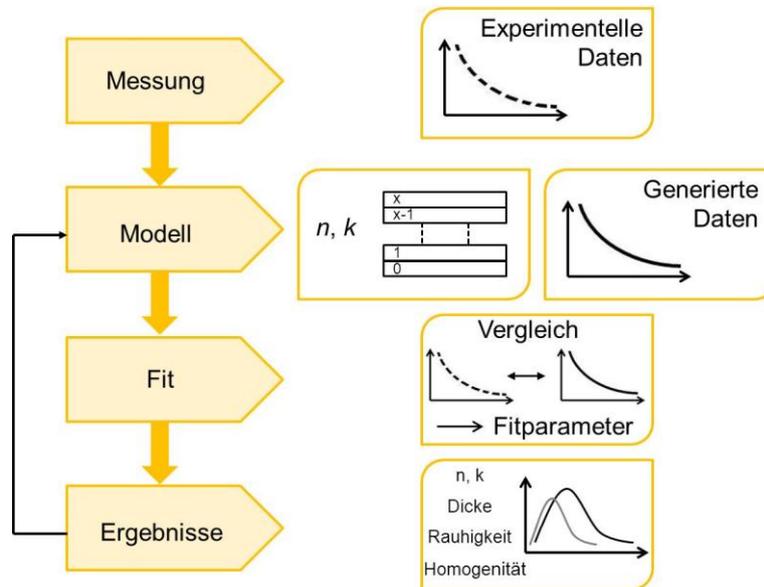


Abb. 2.12: Schematische Darstellung zur Analyse der Ellipsometer-Daten.

Nachdem die experimentellen Daten (d.h. Ψ und Δ) anhand von Ellipsometer-Messungen gemessen wurden, muss ein Modell entwickelt werden, das die gesamte Probe, d.h. eine Einzelschicht oder ein Mehrschichtsystem auf einem Substrat beschreibt. Das Modell kann beliebig komplex gestaltet werden und enthält in der Regel mehrere Fitparameter. Anhand dieses Modells berechnet und generiert die Auswertesoftware WVASE32® Daten, die im nächsten Schritt mit den experimentell bestimmten verglichen werden müssen. Über eine Regressionsanalyse werden die Fitparameter variiert, sodass die generierten Daten an die gemessenen angepasst werden und die gemessenen Kurven möglichst gut nachbilden [124]. Dieser Prozess stellt das Fitten der Daten dar [129]. Stimmen die beiden Datensätze hinreichend gut überein, sodass der Fit nur eine kleine sog. mittlere quadratische Abweichung zwischen den experimentellen Daten und den über das Modell generierten Daten aufweist und zudem physikalisch sinnvoll und eindeutig ist, hat man verlässliche Ergebnisse bezüglich der Schichtdicke und den optischen Konstanten, die als Fitparameter in das Modell eingehen, bzw. aus den Fitparametern berechnet werden. Stimmen dagegen die generierten Daten nicht mit den gemessenen Daten überein, sodass der Fit nicht ausreichend gut ist, kann das Modell die wahre Probenstruktur nicht nachbilden [122]. Dann muss das Modell so lange verändert und angepasst werden, bis das Modell die wahre Probenstruktur erfassen kann und die gemessenen Daten mit dem Modell hinreichend gut gefittet werden können.

Die Güte des Fits kann über den Vergleich der experimentellen Daten mit den über das Modell generierten Kurven abgeschätzt werden. Der Verlauf und die Struktur der gemessenen Kurven weisen auf die Eigenschaften des Materials und die Dicke des untersuchten Films hin. Die Genauigkeit bzw. Güte des Fits bzw. des Fit-Modells hängt schließlich davon ab, wie genau das Modell den Verlauf und die Struktur der gemessenen Kurven abbilden kann. Die mittlere quadratische Abweichung (engl.: Mean Squared Error, MSE) gibt den Unterschied zwischen den gemessenen und modellierten Kurven an und kann als Maß für die Güte des Fits verwendet werden. Der MSE wird über die Gleichung

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right]} \quad (2.63)$$

bestimmt [122, 126, 131], wobei $\sigma_{\Psi,\Delta}^{\text{exp}}$ die gemessenen Standardabweichungen darstellen [124]. Der Vorfaktor vor der Summe normiert die Funktion, sodass der MSE nicht direkt von einer Änderung der Anzahl der Wellenlängen (N stellt die Anzahl der Ψ und Δ Paare dar) oder einer Änderung der Anzahl der Fitparameter (M) abhängt [126]. Die Gewichtung jedes gemessenen Datenpunktes mit seiner Standardabweichung verhindert, dass verrauschte Datenpunkte den Fit verfälschen, da verrauschte Datenpunkte in der Regel größere Standardabweichungen aufweisen [124]. Im Umkehrschluss führen bei der Bestimmung der mittleren quadratischen Abweichungen allerdings Daten, die kein Rauschen aufweisen und somit kleine Standardabweichungen haben, zu größeren mittleren quadratischen Abweichungen zwischen gemessenen und gefitteten Daten.

Eine kleine mittlere quadratische Abweichung ist zwar nötig für einen guten Fit, allerdings stellt ein kleiner MSE kein hinreichendes Entscheidungskriterium dar, ob der Fit eindeutig und physikalisch sinnvoll ist oder die Fit-Ergebnisse verlässlich das Material charakterisieren [126]. Wenn Fitparameter beispielsweise Korrelationen aufweisen, kann das ein Hinweis darauf sein, dass das Modell nicht eindeutig ist und mehrere verschiedene Fitparameter zu den gleichen Ergebnissen führen [126]. Zudem können unphysikalische Modelle unter Umständen zu sehr kleinen mittleren quadratischen Abweichungen führen, allerdings sind die generierten Fit-Ergebnisse unbrauchbar. Darüber hinaus müssen die optischen Konstanten Kramers-Kronig („K-K“) konsistent sein, d.h. der Real- und der Imaginärteil der Brechungsindizes müssen über die Kramers-Kronig-Relation ineinander überführbar sein. Über diese Kriterien trifft ein MSE keine Aussage. Daher muss bereits bei der Erstellung der Fit-Modelle die physikalische Sinnhaftigkeit der Modelle beständig hinterfragt werden, um sinnvolle, „K-K“ konsistente Fit-Ergebnisse zu erhalten. Der MSE stellt somit nicht das alleinige Entscheidungskriterium dar, ob ein Fit „gut“ oder „schlecht“ ist. Zudem gibt es keine „Zielwerte“ die möglichst unterschritten werden sollten. Beispielsweise können Si-Wafer sehr gut gefittet werden, sodass die erzielten MSE Werte deutlich kleiner als 1 sind. ITO zu fitten stellt dagegen eine Herausforderung dar [122], da es eine überaus komplizierte schichtartige aufgebaute Mikrostruktur aufweist und die optischen Konstanten sehr stark mit den Beschichtungsbedingungen und den Nachbehandlungen variieren [104]. Daher sind Fits von ITO, die MSE Werte von kleiner als 10 aufweisen, bereits sehr gute Fits [127]. Generell ist das „beste“ Fit-Modell jenes, das möglichst einfach aufgebaut ist, eine minimale Anzahl an Fitparametern aufweist und einen physikalisch sinnvollen Fit liefert [124, 129].

Zusammenfassend können zwar die Ellipsometer-Messgrößen sehr reproduzierbar und genau bestimmt werden, allerdings sind die Messgrößen ohne eine Auswertung und Modellierung nicht sonderlich aufschlussreich bezüglich der Eigenschaften der vermessenen Probe. Durch die Auswertung der gemessenen Daten, z.B. durch die Wahl der verwendeten Modelle bei der Modellierung oder den gewählten Startpunkten bei den durchzuführenden Fits, treten in der Regel bei einem mehrmaligem Auswerten des gleichen Datensatzes Abweichungen bei den ermittelten Eigenschaften auf. Daher sind die ermittelten Eigenschaften der vermessenen Proben mit einer Unsicherheit von 5 % bis 10 % anzugeben, je nachdem welche Probe gefittet wird und wie „gut“ der Fit ist.

3 Gerätebeschreibung

3.1 Verwendete Geräte bei der Herstellung der Funktionsschichten

3.1.1 Rohrofen

Der Rohrofen Modell R50/5/S der Firma Nabertherm wurde für die Reduzierungsbehandlung der eingesetzten Nanopartikel, für die verschiedenen Ausheizprozesse beim klassischen Sol-Gel-Verfahren sowie zu einer eventuellen Nachbehandlung der Nanopartikel-Funktionsschichten verwendet. Mit diesem Rohrofen ist es möglich, anhand einer externen PC-Steuerung komplexe Temperaturprofile mit unterschiedlichsten Heizraten und Haltezeiten unter verschiedenen Gasatmosphären einzustellen.

Ein neben dem Ofen installiertes Gasmischpanel ermöglicht es, verschiedene Gasarten (Argon, Formiergas, Varigon, Druckluft, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff) mit unterschiedlichen Durchflussarten während der Heizvorgänge durch den Ofen zu leiten. Diese Gase sowie die Gase, die beim Reduzieren der Nanopartikel oder bei den Ausheizverfahren bei den klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten entstehen, werden über ein Abzugssystem am Ende des Rohrofens abgesaugt.

3.1.2 Dispergierungsgeräte

3.1.2.1 Ultraschallbad

Das Ultraschallbad Sonorex Digital DK 225 P von Bandelin electronic wurde für die Reinigung der für die Beschichtung verwendeten Glas- und Polycarbonat- (PC-) Substrate sowie zur Homogenisierung der Nanopartikel-Sole eingesetzt. In diesem Ultraschallbad sind zwei Großflächen-Schwingsysteme verbaut, die über einen Hochfrequenz-Generator bei einer Betriebsfrequenz von 35 kHz mit einer Leistung von effektiv 160 W betrieben werden.

Über eine digitale Eingabemöglichkeit am Gerät kann die Beschallungsleistung zwischen 10 % und 100 % eingestellt und die Beschallungszeit gewählt werden. Darüber hinaus können mit einer thermostatisch regelbaren Heizung Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C eingestellt werden.

3.1.2.2 Ultraschalldispergieranlage

Um die Aggregate und Agglomerate der Partikel in den Nanopartikel-Solen aufzubrechen, reicht der Energieeintrag, den das oben genannte Ultraschallbad in die Nanopartikel-Sole einbringen kann, nicht aus. Zu diesem Zweck wurde die Ultraschalldispergieranlage der Firma Hielscher Typ UIP1000hd verwendet, welche im Rahmen dieser Arbeit auch als „Ultraschallfinger“ bezeichnet wird. Der Ultraschall wird mit piezoelektrischen Schallwandlern erzeugt und über eine sog. Sonotrode in das Sol eingebracht. Das Gerät arbeitet bei einer Frequenz von 20 kHz, die aufgrund des verwendeten Schallwandlers fixiert ist, und besitzt eine Ausgangsleistung von 1000 W. Im Sol werden Druckgradienten durch diese hochfrequenten Schwingungen erzeugt, wodurch in den Druckminima der Schwingungen Kavitation auftritt. D.h. es entstehen kleine dampfgefüllte Hohlräume in der Flüssigkeit, die in der Folge implodieren. Aufgrund der Implosionen dieser Dampfbläschen entstehen zum einen Scherkräfte und zum anderen werden die Partikel beschleunigt, sodass sie aufeinander stoßen. Dadurch können die Agglomerate und Aggregate abhängig von den jeweiligen Bindungskräften aufgebrochen werden.

Über eine Rechneransteuerung kann diese Anlage über einen externen Rechner gesteuert werden. Dabei stehen zwei verschiedene Betriebsmodi zur Verfügung: Entweder wird die Beschallungsdauer oder der Gesamtenergieeintrag vorgegeben, der in die zu beschallende Flüssigkeit eingebracht werden soll. Die Flüssigkeiten können im Dauerbetrieb oder im gepulsten Betrieb mit definierbarer Impulsdauer beschallt werden. Die maximale Schwingungsamplitude ist durch den Durchmesser der Sonotrode vorgegeben. Über weitere Sonotroden mit verschiedenen Durchmessern oder durch einen sog. Booster, der auf die Sonotrode aufgeschraubt werden kann, ist es möglich die maximale

Schwingungsamplitude zu verändern. Die exakte Schwingungsamplitude, mit der das Gerät die Sole beschallt, kann über die Software als prozentualer Anteil der über die Sonotrode bzw. Booster-Sonotroden-Kombination vorgegebene maximale Schwingungsamplitude eingestellt werden.

Da die Sole bei dieser Ultraschallbehandlung stark erwärmt werden und ein Verdunsten der Lösungsmittel vermieden werden muss, werden die Nanopartikel-Sole in einem Eisbad beschallt. Darüber hinaus bietet diese Dispergieranlage die Möglichkeit, eine Durchflusszelle zu benutzen, sodass auch größere Mengen an Flüssigkeiten beschallt werden können.

3.1.2.3 Zentrifuge

Mithilfe der Zentrifuge EBA 3S Typ 2005 der Firma Hettich kann die durchschnittliche Größe der Partikel in den Solen reduziert werden. Die Zentrifuge fasst maximal vier Zentrifugengläser, die mit einer maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit von 6000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt werden können. Nach der Stokesschen-Gleichung sedimentieren größere Partikel aufgrund der Zentrifugalkraft schneller als kleinere. Nach der Zentrifugation können so kleinere Partikel zusammen mit den übrigen Solbestandteilen aus dem oberen Teil der Zentrifugengläser pipettiert werden.

3.1.3 Beschichtungsgeräte

3.1.3.1 Dip-Coater

Um die verwendeten Glas- und PC-Substrate mittels des Dip-Coating-Verfahrens bzw. Tauchziehverfahrens zu beschichten, wurde der Dip-Coater RDC 15 der Firma Bungard verwendet. Mit diesem Gerät ist es möglich, Substrate bis zu einer Größe von 50 cm zu beschichten. Über die Schrittmotorensteuerung des Gerätes ist eine konstante Eintauch- sowie Ziehgeschwindigkeit zwischen 30 mm/min und 7200 mm/min einstellbar. Die Tauch- sowie die dazwischenliegende Abtropfzeit bei mehrmaligem Tauchen kann zwischen 0.5 s und 100 h variiert werden. Zudem sind bis zu acht Wiederholungen des Tauchvorganges möglich.

3.1.3.2 Spin-Coater

Der Spin-Coater SCV-10 der Firma LOT-Quantum Design wurde verwendet, um Glas- und Polymer-Substrate über das Spin-Coating-Verfahren zu beschichten. Dieses Modell weist eine aktive Vakuumsicherung der Substrate durch eine externe Vakuumpumpe auf. Die maximale Leerlaufdrehzahl beträgt 6000 U/min und wird manuell ein- und ausgeschaltet.

3.1.4 UV-Flächenstrahler

Zur Aushärtung der Nanopartikel-Schichten bei niedrigen Temperaturen stand ein UV-Flächenstrahler 5000-PC der Firma DYMAX zur Verfügung. Der UV-Flächenstrahler besitzt eine 400 W Halogen-Metaldampflampe, mit der eine Fläche von 127 mm x 127 mm mit einer maximalen Intensität von 225 mW/cm² homogen bestrahlt werden kann. Um eine unkontrollierte Ausbreitung der UV-Strahlung in die Umgebung zu verhindern, ist der UV-Flächenstrahler gekapselt und mit einem Shutter versehen, der automatisch beim Öffnen der Kapsel schließt, sodass kein UV-Licht mehr in den Probenraum eindringen kann.

3.2 Infrarot-optische Charakterisierungen

3.2.1 Spektrometer

Für die infrarot-optischen Charakterisierungen der Proben stehen am ZAE Bayern drei Spektrometer zu Verfügung, die zusammen einen Spektralbereich von 0.25 µm bis 32 µm abdecken. Im Folgenden werden der Aufbau und die Funktionsweise der Spektrometer erläutert.

3.2.1.1 FTIR Spektrometer Bruker IFS 66v und Vector 22

Das Fouriertransformations Infrarot (FTIR) Spektrometer IFS 66v der Firma Bruker kommt in dem Spektralbereich von 1.4 μm bis 18 μm zum Einsatz. Der Wellenlängenbereich kann mit dem nahezu funktionsgleichen FTIR-Spektrometer Vector 22 μm auf 32 μm erweitert werden.

Anhand des FTIR-Spektrometers IFS 66v, dessen schematischer Aufbau sowie der Strahlengang in seinem Inneren in Abb. 3.1 dargestellt sind, wird im Folgenden die Funktionsweise erläutert.

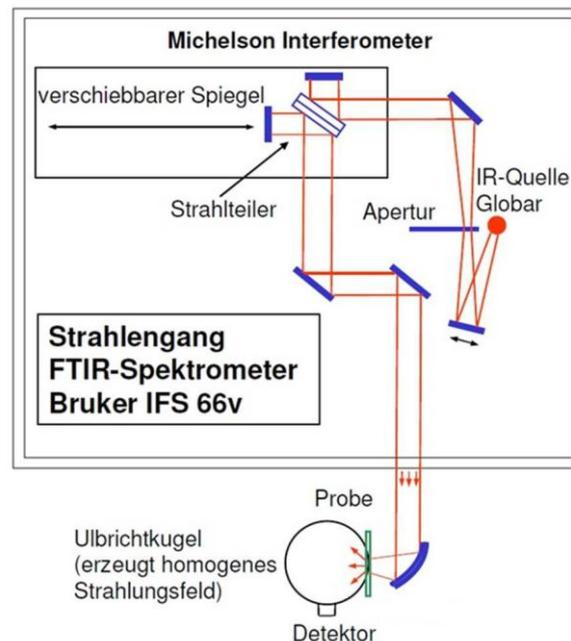


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau mit eingezeichnetem Strahlengang des FTIR-Spektrometers IFS 66v.

Als IR-Strahlungsquelle dient ein Siliziumcarbidstab, der sog. Globar, der bei ca. 1000 K Infrarot-Strahlung abstrahlt. Über verschiedene Umlenkspiegel wird die Strahlung zunächst durch eine Apertur gelenkt, bis sie in ein Michelson-Interferometer eintritt, welches aus einem Kaliumbromid (KBr) Strahlteiler, einem festen und einem verschiebbaren Spiegel besteht. An diesem Strahlteiler, der über einen halbdurchlässigen Spiegel realisiert wird, wird der einfallende Strahl in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Der eine Teilstrahl wird an dem festen und der zweite Teilstrahl an dem verschiebbaren Spiegel reflektiert, bevor die beiden Teilstrahlen am Strahlteiler wieder überlagert werden und interferieren, da aufgrund des beweglichen Spiegels eine optische Weglängendifferenz und damit eine Phasendifferenz zwischen den beiden Teilstrahlen vorliegt. Die Phasendifferenz zwischen den interferierenden Teilstrahlen verursacht eine Änderung der Interferenz-Amplitude. Der Detektor registriert den Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der (zeitabhängigen) optischen Weglängendifferenz in der Zeitdomäne, was der Autokorrelation des Strahlungsfeldes entspricht [130] und gibt das detektierte Signal als Interferogramm aus. Die Fouriertransformation der detektierten Autokorrelationsfunktion stellt schließlich das frequenzabhängige Intensitätsspektrum dar. Dabei werden sämtliche Störstrahlungen, die nicht moduliert wurden, zwar vom Detektor erfasst, aber über die Fouriertransformation herausgefiltert.

Zur Bestimmung des gerichtet-hemisphärischen Reflexions- und Transmissionsgrades einer Probe wird der Strahl über weitere Umlenkspiegel aus dem Spektroskop ausgekoppelt und in eine sog. Ulbrichtkugel gelenkt. Diese integrierende Hohlkugel weist einen Durchmesser von ca. 10 cm auf und ist auf der Innenseite mit einer rauen Goldoberfläche versehen. Da Gold einen Reflexionsgrad von über 98 % für Infrarot-Strahlung aufweist und die auf die Oberfläche treffende Strahlung aufgrund der Rauigkeit diffus reflektiert wird, bildet sich in der Kugel ein homogenes Strahlungsfeld aus.

Dieses Strahlungsfeld wird von einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor (Quecksilber-Cadmium-Tellurid Halbleiterdetektor) vermessen und stellt ein Maß für den gerichtet-hemisphärischen Reflexions- bzw. Transmissionsgrad dar. In Abb. 3.2 sind ein Foto der integrierenden Ulbrichtkugel sowie die schematischen Messanordnungen für die Reflexions- bzw. Transmissionsgradmessungen zu sehen. Bei der Bestimmung des Transmissionsgrades einer Probe wird die Probe vor der Ulbrichtkugel positioniert, sodass der einfallende Strahl die Probe transmittiert bevor sie in die Ulbrichtkugel gelangt. Um den Reflexionsgrad einer Probe zu bestimmen wird diese auf eine um 8° gekippte Blende gelegt, die sich auf der Ulbrichtkugel befindet. Aufgrund dieser Verkipfung der Blende wird verhindert, dass bei spiegelnden Proben die gerichtet reflektierte Strahlung die Kugel über die Eingangsöffnung undetektiert verlassen kann.

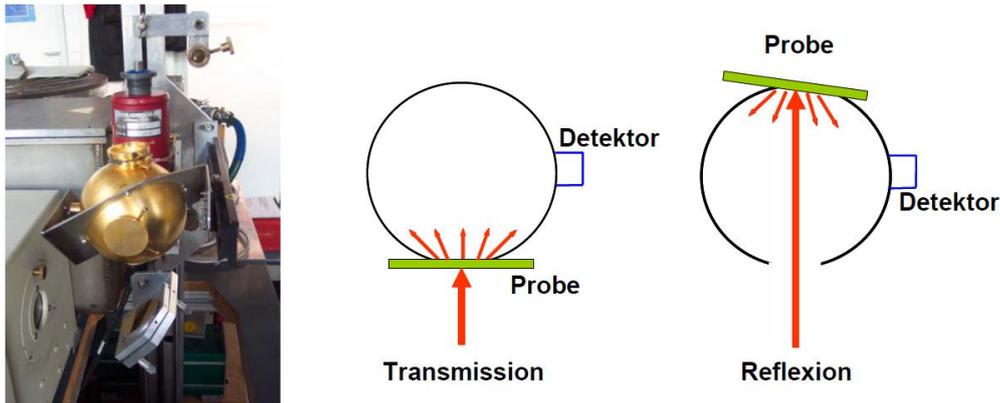


Abb. 3.2: Links: Foto der Ulbrichtkugel am IFS 66v. Aus dem Fenster des FTIR-Spektrometers (links) wird die IR-Strahlung ausgekoppelt und über den Umlenkspiegel unterhalb der integrierenden Hohlkugel in diese hinein gelenkt. Hinter der Ulbrichtkugel ist außerdem der MCT-Detektor in Rot zu sehen. Mitte: Schematische Messanordnung für Transmissionsgradmessungen. Rechts: Schematische Messanordnung für Reflexionsgradmessungen mit der um 8° verkippten Probe.

3.2.1.2 Gitterspektrometer Perkin Elmer Lambda 950

Für die Charakterisierung der Proben im Wellenlängenbereich von $0.25 \mu\text{m}$ bis $2.5 \mu\text{m}$ steht am ZAE Bayern das UV-VIS-NIR (ultraviolet – visible – near infrared) Spektrophotometer Typ Lambda 950 der Firma Perkin Elmer zur Verfügung. Dieses Spektrophotometer benutzt für den ultravioletten Bereich eine vorjustierte Deuteriumlampe und für den visuellen sowie nahinfraroten Spektralbereich eine Wolfram-Halogen Lampe als Strahlungsquellen. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Totalreflexionsoptik, wobei durch zwei Gittermonochromatoren in Littrow-Anordnung monochromatische Strahlung erzeugt wird. Je Monochromator sind zwei holographische Gitter angebracht, wobei das Gitter für den UV/VIS-Bereich 1440 Linien/mm und das Gitter für den Bereich des nahen Infrarots 360 Linien/mm aufweist. Für die Reflexions- und Transmissionsgradmessungen kommt bei diesem Spektrometer ebenfalls eine integrierende Ulbrichtkugel zum Einsatz. Die Innenseite dieser Hohlkugel ist mit Spectralon beschichtet, einem thermoplastischen Kunststoff der im Spektralbereich von $0.25 \mu\text{m}$ bis $2.5 \mu\text{m}$ einen sehr hohen Reflexionsgrad aufweist. Im UV/VIS Spektralbereich detektiert das Spektrophotometer die einfallende Strahlung mit einem Photomultiplier und im NIR-Spektralbereich mit einem peltiergekühlten Bleisulfid (PbS)-Detektor.

3.2.2 Ellipsometer

Für die Bestimmung der Dicke sowie der optischen Konstanten bzw. der dielektrischen Funktion der hergestellten Schichten wurde ein spektroskopisches Ellipsometer V-VASE® (Variable Angle of incidence Spectroscopic Ellipsometer) mit vertikaler Probenhalterung der Firma J.A. Woollam Co. im Rahmen dieser Arbeit installiert, welches in Europa von der Firma LOT-QuantumDesign vertrieben wird. Dieses Ellipsometer kann unter verschiedenen Einfallswinkeln Messungen in einem Spektralbereich von 250 nm bis 1700 nm durchführen (siehe Abb. 3.3). Es weist einen rotierenden

Analysator und einen verstellbaren sog. AutoRetarder auf, der den Vorteil hat, dass die Messungen empfindlicher bezüglich einer Änderung im Messsignal sowie reproduzierbarer durchgeführt werden können [123]. Als Lichtquelle dient eine Bogenlampe (engl.: arc lamp). Über die Auswertungssoftware WVASE32® können aufgrund von Modellierungen der Messungen die Proben beispielsweise hinsichtlich ihrer Dicke oder ihres Brechungsindex charakterisiert werden.

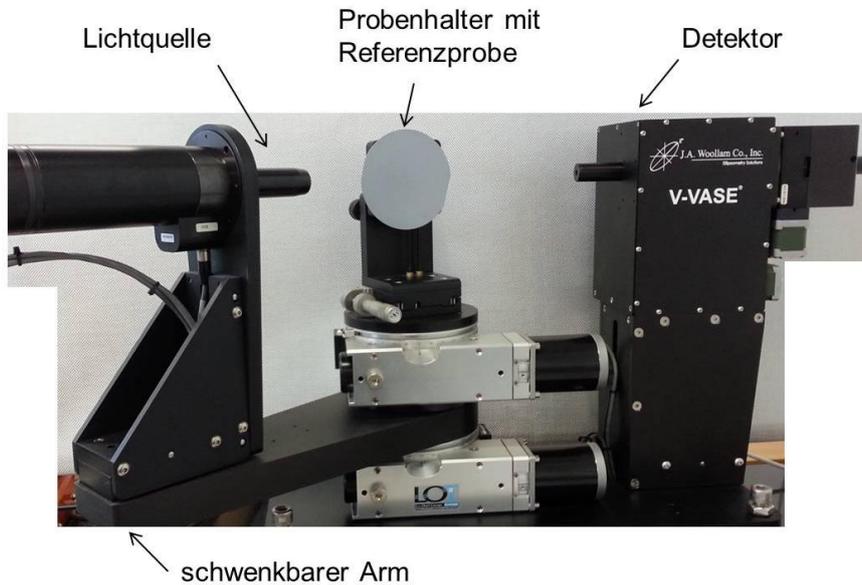


Abb. 3.3: Abbildung des in Betrieb genommenen spektroskopischen Ellipsometers V-VASE®.

3.3 Elektrische Charakterisierungen

3.3.1 Vier-Punkt-Flächenwiderstandsmessgerät

Für die Vermessung des elektrischen Flächenwiderstandes R_{sq} der hergestellten Funktionsschichten steht ein Vier-Punkt-Flächenwiderstandsmessgerät vom Typ SD-600 mit dem Messgriffel SDKR-25 der Firma NAGY zu Verfügung, welches einen Messbereich von 1 mΩ bis zu 400 kΩ aufweist. Das Messprinzip basiert auf der Vier-Punkt-Methode, wobei die Messanordnung der sog. Wenner-Anordnung entspricht [132]. In dieser Messanordnung werden vier Messspitzen in Reihe, die alle einen definierten Abstand L voneinander haben, auf die Funktionsschicht mittig aufgesetzt. Die Messkante des Griffels, und somit die Reihe der vier Messspitzen, muss dabei parallel zur längeren Seite der Probe orientiert sein (siehe Abb. 3.4).

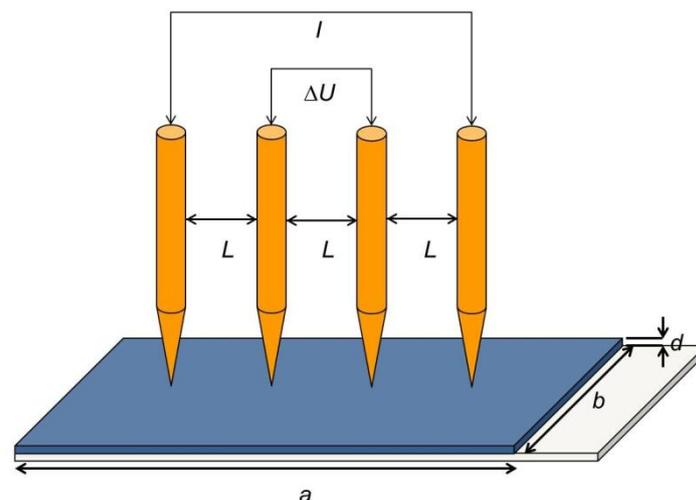


Abb. 3.4: Schematische Messanordnung bei der Vier-Punkt-Messung zur Bestimmung des Flächenwiderstandes.

Über die beiden äußeren Messspitzen fließt ein bekannter Strom I durch die Funktionsschicht und über die beiden inneren Messspitzen wird hochohmig der Spannungsabfall ΔU gemessen. Den gemessenen Widerstand R_{Messung} in dieser Messanordnung erhält man über die Formel

$$R_{\text{Messung}} = K \cdot \frac{\Delta U}{I}, \quad (3.1)$$

wobei K einen Korrekturfaktor darstellt, der von der Messanordnung sowie der Probengeometrie abhängt [133]. Im Idealfall einer sehr dünnen, unendlich ausgedehnten Probenoberfläche mit einem homogenen Widerstandsverhalten beträgt der Korrekturfaktor in der Wenner-Anordnung $K_{\text{ideal}} = \pi/\ln 2$ [134]. Liegt eine endliche Probengeometrie vor, müssen Randeffekte, die bei der radialen Ausbreitung des elektrischen Potentials auftreten, berücksichtigt werden. Vor der Messung muss an dem Gerät daher die Geometrie der zu vermessenden Probe eingegeben werden, damit das Gerät den Korrekturfaktor bestimmt, bei der Messung berücksichtigt und schließlich den elektrischen Flächenwiderstand

$$R_{\text{sq}} = R_{\text{Messung}} \cdot \frac{b}{L} \quad (3.2)$$

direkt ausgibt. Dabei stellt b die Breite der Probe und L der Abstand der Messspitzen des Messgriffels SDKR-25 dar. Der spezifische Widerstand ρ_{spez} kann aus dem gemessenen Flächenwiderstand R_{sq} über die Gleichung

$$\rho_{\text{spez}} = R_{\text{sq}} \cdot d \quad (3.3)$$

berechnet werden, wobei d die Dicke der Funktionsschicht darstellt [133, 135].

Die Vier-Punkt-Methode hat im Vergleich zu der Zwei-Punkt-Methode, bei der nur zwei Messspitzen zum Einsatz kommen, den Vorteil, dass der Kontaktwiderstand zwischen den Elektroden und der Funktionsschicht bei der Messung eliminiert wird.

3.3.2 Hallmessstand

Der Hallmessstand der am ZAE Bayern im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, besteht aus einem wassergekühlten Elektromagneten Typ B-E-10 welcher vom zugehörigen Netzteil B-MN 90/30 C5 der Firma Bruker mit Strom versorgt wird. Für die Ermittlung der Magnetfeldstärke wird die Hallsonde Typ HS-T 303 der Firma Magmess sowie der Feldstärkenmesser Typ H2 derselben Firma verwendet. Die Einspeisung des Stromes I an gegenüberliegenden Kontakten der zu vermessenden Proben erfolgt mit dem Präzisionsstromgeber Typ J41 der Firma Knick und die Messung der abfallenden Spannung an den verbleibenden Kontakten mit dem hochohmigen Microvolt Digital Multimeter 34970A Data Acquisition Unit der Firma Agilent.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sämtliche Hall-Messungen nach der Van-der-Pauw-Methode an einer symmetrischen Struktur, wie in Abb. 3.5 gezeigt, gemessen. Nachdem die Struktur aus den klassischen Sol-Gel-Schichten heraus geätzt wurde, wurde ein Strom zunächst an zwei benachbarten Kontakten, beispielsweise den Kontakten 1 und 2 angelegt, um den Flächenwiderstand zu bestimmen. Der angelegte Strom wird dann als der Strom I_{12} bezeichnet. Die abfallende Spannung wird an den gegenüberliegenden Kontakten 4 und 3 gemessen und trägt die Bezeichnung U_{43} . Der Quotient aus dieser Spannung und dem angelegten Strom ergibt den Widerstand $R_{12,43}$. Anschließend wird der Strom an die Kontakte 2 und 3 angelegt und die Spannung an den Kontakten 1 und 4 abgegriffen, um den Widerstand $R_{23,14}$ zu erhalten.

Über die Gleichung

$$R_{\text{sq,Hall}} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{1}{2} \cdot (R_{12,43} + R_{23,14}) \quad (3.4)$$

kann schließlich der Flächenwiderstand $R_{\text{sq,Hall}}$ berechnet werden [136]. Um den statistischen Fehler mithilfe einer Mittelwertbildung zu minimieren, wurden durch zyklisches Tauschen insgesamt acht Messungen pro Probe durchgeführt.

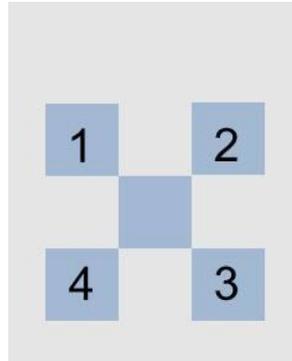


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der symmetrischen Struktur, die aus klassischen Sol-Gel-Schichten auf Glas-Substraten heraus geätzt wurde, um daran Hall-Messungen nach der Van-der-Pauw-Methode durchzuführen.

Um die sog. Hall-Konstante R_{H} zu bestimmen, die sich über die Gleichung

$$R_{\text{H}} = \frac{1}{N \cdot q} \quad (3.5)$$

aus der Ladungsträgerdichte N und der elektrischen Ladung q zusammensetzt [78], werden ein Magnetfeld B senkrecht zur Probengeometrie und ein Strom I_{13} , d.h. zwischen den Kontakten 1 und 3, angelegt. Die Spannung, die an den Kontakten 4 und 2 gemessen werden kann, stellt dann die Hallspannung U_{42} dar. Die Hall-Konstante kann schließlich bei Kenntnis der Dicke d der Schicht über die Gleichung

$$R_{\text{H}} = U_{42} \cdot \frac{d}{B \cdot I_{13}} \quad (3.6)$$

ermittelt werden [136]. Auch bei dieser Bestimmung werden durch zyklisches Tauschen mehrere Messungen durchgeführt und durch Mittelwertbildung der statistische Fehler minimiert.

Aus der Hall-Konstante kann anhand von Gleichung (3.5) schließlich einerseits die Ladungsträgerdichte berechnet und andererseits über das Vorzeichen die Art der in der Schicht vorhandenen Ladungsträger bestimmt werden. Da ausschließlich n-dotierte Halbleiter untersucht wurden, sind alle bestimmten Hall-Konstanten negativ.

Die Mobilität der Ladungsträger kann schließlich anhand folgender Gleichung errechnet werden [78]:

$$\mu = \frac{R_{\text{H}}}{R_{\text{sq,Hall}} \cdot d} \quad (3.7)$$

3.4 Morphologische und strukturelle Charakterisierungen

3.4.1 Rasterelektronenmikroskop und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Untersuchung der dispergierten Nanopartikel-Sole sowie aller hergestellten Beschichtungen hinsichtlich ihrer Homogenität, Aufbau, Struktur und Porosität steht am ZAE Bayern ein Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs Ultra Plus der Firma Zeiss SMT zur Verfügung.

In einem REM werden die Oberflächen der Proben von einem über eine Elektronenoptik fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Anhand der Detektion der rückgestreuten Elektronen, der Sekundärelektronen und der induzierten Ströme in den Proben kann ein Abbild der abgerasterten Oberfläche berechnet werden. Die Auswertung der Sekundärelektronen liefert aufgrund des kleinen Anregungsbereiches an der Probenoberfläche eine höhere Auflösung als die Auswertung der aus tieferen Schichten stammenden Rückstreuелеktronen. Über die Auswertung der Rückstreuелеktronen erhält man dagegen eine größere Tiefeninformation. Unter optimalen Bedingungen können Oberflächenstrukturen mit einer Auflösung von bis zu 1 nm aufgenommen werden.

Mit dem am ZAE Bayern zur Verfügung stehenden REM können die Beschichtungen zudem über eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) untersucht werden, was eine Elementanalyse im mikroskopischen Maßstab ermöglicht. Bei dieser Messmethode wird diejenige Röntgenstrahlung detektiert, die entsteht, wenn ein kernnahes Elektron durch ein einfallendes Primärelektron ausgeschlagen wurde und der frei gewordene Platz von Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt wird. Die emittierte Röntgenstrahlung weist charakteristische Energien auf, sodass auf die Atomart zurück geschlossen werden kann.

3.4.2 Rasterkraftmikroskop

Um die Oberflächen von Funktionsschichten hinsichtlich ihrer Struktur und insbesondere der Rauigkeit zu untersuchen, steht am Lehrstuhl der Experimentellen Physik VI der Universität Würzburg ein Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope, AFM) Dimension Icon AFM der Firma Veeco zur Verfügung. Bei AFM-Aufnahmen wird eine nanoskopische Nadel, die an einer Blattfeder, dem sog. Cantilever, befestigt ist, über die Probe gerastert. Dabei verbiegt sich der Cantilever aufgrund von zwischenatomaren Kräften bedingt durch die Oberflächenstruktur der Probe positionsabhängig unterschiedlich weit. Über die Auslenkung des Cantilevers, die über Laserreflexionen ortsensitiv bestimmt werden kann, wird schließlich eine Abbildung der Probenoberfläche erzeugt.

3.4.3 Profilometer

Zur Vermessung von Oberflächenstrukturen bzw. zur Schichtdickenbestimmung steht am Lehrstuhl der Experimentellen Physik VI der Universität Würzburg ein Profilometer des Typs Dektak 150 der Firma Veeco zur Verfügung. Um die Topographie der Schichten zu bestimmen, wird eine kleine Diamantnadel taktil mit einer konstanten Kraft über die Oberfläche gefahren und über die Auslenkung der Nadel auf die Oberflächenstrukturen zurück gerechnet.

3.4.4 Dynamische Laserlichtstreuung

Die Aggregat- und Agglomeratgröße der Partikel und damit der Erfolg der Dispergierbehandlungen der Nanopartikel-Sole kann mithilfe der Dynamischen Laserlichtstreuung (DLS) überprüft werden. Dafür steht am ZAE Bayern ein Gerät vom Typ HORIBA LB-550 der Firma Retsch Technology zur Verfügung. Bei dieser Messmethode, die auch als Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) bezeichnet wird, wird der hydrodynamische Durchmesser d_h der Partikel über ihre Diffusionsgeschwindigkeiten v_D in einer Dispersion über die Formel

$$v_D = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_h} \quad (3.8)$$

bestimmt [137]. Dabei stellt k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und η die Viskosität der vorliegenden Dispersion dar. Um die auf der Brownschen Bewegung basierende Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel in der Dispersion zu bestimmen, durchstrahlt man diese mit einem Laser, der Strahlung mit einer Wellenlänge von 650 nm emittiert. Aufgrund der Relativbewegung der Partikel zum einfallenden Strahl treten Dopplerverschiebung in der Frequenz auf, wobei diese Frequenzverschiebungen über die Intensitätsschwankungen des Streulichtes von einem hochempfindlichen Detektor gemessen werden (siehe Abb. 3.6). Dabei werden die Streulichtsignale in Rückwärtsstreuung erfasst, wodurch es möglich ist, einen breiten Konzentrationsbereich von wenigen ppm bis zu 40 vol.% zu vermessen. Der Fokus des Laserstrahls liegt so nahe wie möglich am inneren Rand der Messküvette, um den Effekt der Mehrfachstreuung zu reduzieren und die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in höher konzentrierten Proben zu ermöglichen. Diese Messanordnung erlaubt daher hochempfindliche Messungen von sehr niedrig konzentrierten Dispersionen, da kleine Messsignale nicht beim Durchgang durch die gesamte Messküvette geschwächt werden. Mittels Fourier-Transformation kann aus den ermittelten Daten die Partikelgrößenverteilung bestimmt werden.

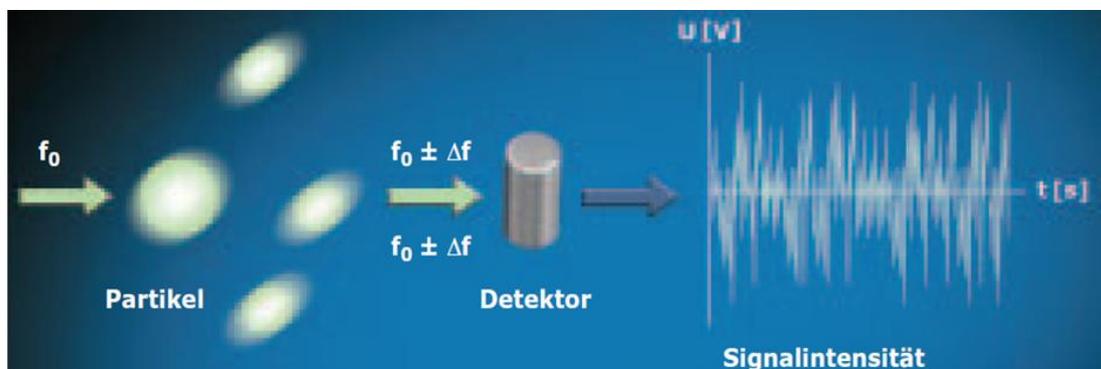


Abb. 3.6: Schematische Erklärung zur Partikelgrößenbestimmung (entnommen aus Produktbeschreibung der Firma Retsch® Technology).

Die gemessenen hydrodynamischen Partikelgrößen sind allerdings immer etwas größer als die tatsächlichen Agglomerate. Die Agglomerate, an deren Oberfläche die Stabilisatoren andockt, sind von einer Hydrathülle umgeben. Diese hat einen Einfluss auf die Bewegung der Partikel in den Dispersionen, d.h. die Partikel bewegen sich etwas langsamer, sodass sie aufgrund der Messmethode größer erscheinen. Die Hydrathülle geht mit in die gemessenen Größen ein [48], wie das schematisch in Abb. 3.7 dargestellt ist.

Die mittleren hydrodynamischen Partikelgrößen, die im Rahmen dieser Arbeit angegeben werden, stellen die aus drei einzelnen Messungen gemittelten Durchschnittswerte dar.

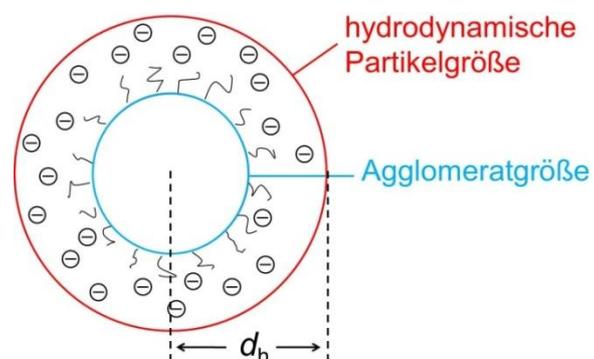


Abb. 3.7: Schematische Erklärung zu den mittels DLS-Messungen bestimmten hydrodynamischen Partikelgrößen. Aufgrund der sich ausbildenden Hydrathüllen um die Agglomerate ist die gemessene hydrodynamische Partikelgröße größer als die tatsächliche Agglomeratgröße.

3.4.5 Röntgendiffraktometrie

Für Röntgendiffraktometrie-Messungen (engl. X-Ray Diffraction, XRD) stehen das XRD 3003 T/T der Firma GE Measurement & Control Solutions in der Experimentellen Physik VI der Universität Würzburg und das Philips PW1710 Diffractometer mit einer Vorrichtung zur Vermessung von Partikeln in dem Lehrstuhl für Geodynamik und Geomaterialforschung der Universität Würzburg zur Verfügung. Anhand von XRD-Messungen können sowohl die hergestellten Funktionsschichten als auch kommerziell erworbene oder selbst hergestellte Partikel hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer Primärpartikelgröße sowie ihrer Kristallstruktur charakterisiert werden. In Abb. 3.8 ist schematisch der verwendete Messaufbau nach Bragg-Brentano-Geometrie dargestellt (entnommen aus [138]).

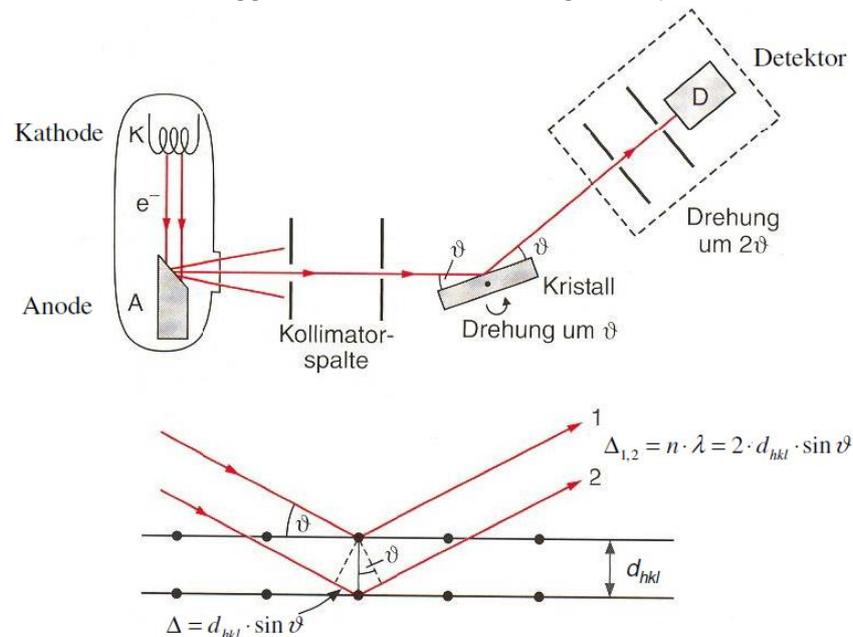


Abb. 3.8: Oben: Schematischer Messaufbau in Bragg-Brentano-Geometrie. Unten: Konstruktive Interferenz von Röntgenstrahlung an den Netzebenen eines Einkristalls.

Auf die Kristallebenen der Probe trifft bei der Messung ein monochromatischer Röntgenstrahl. Dabei tritt bei kristallinen Festkörpern eine Beugung der Röntgenstrahlung mit konstruktiver Interferenz nur an Kristallebenen auf, die parallel zur Oberfläche orientiert sind (siehe Abb. 3.8 unten). Für diese Röntgenstrahlen gilt die Bragg-Bedingung [139]:

$$n_{\text{Bragg}} \cdot \lambda_{\text{R}} = 2 \cdot d_{\text{hkl}} \sin(\vartheta) . \quad (3.9)$$

Dabei repräsentiert n_{Bragg} die Ordnung des Reflexes, λ_{R} die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d_{hkl} den Netzebenenabstand und ϑ den Streuwinkel. Bei den verwendeten Geräten treten die Reflexe in der 1. Ordnung auf und die Röntgenstrahlung stellt die Cu- $K_{\alpha 1}$ -Linie mit $\lambda_{\text{R}} = 1.54050 \text{ \AA}$ [140] dar.

Da bei Partikelproben die Netzebenen der einzelnen Kristallite statistisch im Raum verteilt sind, liegt für die benutzte Röntgenwellenlänge immer eine große Anzahl solcher Kristallite vor, deren Orientierung die Bragg-Bedingung erfüllen und die bei der Messung einen Beugungsreflex ergeben [56]. Beugungsreflexe an anderen Kristallebenen werden im Mittel durch destruktive Interferenz ausgelöscht. Aus den Beugungsspektren kann über die Halbwertsbreite der Peaks und der Scherrer-Gleichung die Kristallitgröße der Primärpartikel bestimmt werden [141]:

$$D_{\text{K}} = \frac{K_{\text{XRD}} \cdot \lambda_{\text{R}}}{H_{\text{B}} \cdot \cos \vartheta} . \quad (3.10)$$

In dieser Gleichung steht D_K für die Kristallitgröße, K_{XRD} für den Formfaktor, der die unterschiedlichen Größen der Netzebenen berücksichtigt (für die untersuchten Kristalle gilt laut [139] $K_{XRD} = 0.9$), λ_R für die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und H_B für die Halbwertsbreite des Beugungspeaks. Mit dieser Methode der Teilchengrößenbestimmung kann nur die Größe von Primärpartikeln bestimmt werden, weil nur Primärpartikel kohärent streuende Gitterbezirke darstellen. Anhand dieser Messmethode kann nicht festgestellt werden, ob die Partikel als Primärpartikel vorliegen oder sich zu stark gebundenen Aggregaten oder gar zu noch größeren schwach gebundenen Agglomeraten zusammen gelagert haben [141].

4 Materialeigenschaften von transparenten leitfähigen Metalloxiden

Dünne Filme, die optisch transparent und elektrisch leitfähig sind, haben zahlreiche technische Anwendungsmöglichkeiten [142]. Eine Möglichkeit Schichten mit derartigen Eigenschaften zu realisieren, sind extrem dünne Metallschichten aus beispielsweise Silber oder Gold. Eine weitere Möglichkeit stellen oxidische Halbleiter mit einer sehr großen Bandlücke dar. Nachdem im Jahr 1907 die ersten spektralselektiven Schichten mit einem hohen Reflexionsgrad im infraroten und einem hohen Transmissionsgrad im visuellen Spektralbereich entdeckt worden waren [14, 15], wurden die erste Beobachtung, dass in einem Material sowohl eine hohe elektrische Leitfähigkeit als auch eine optische Transparenz vereint werden konnten, im Jahr 1951 an Cadmiumoxid (CdO) gemacht [143, 144]. Ungefähr ein Jahrzehnt später führten intensive Forschungen zur Entdeckung von Zinnoxid (SnO_2) und Zinn-dotierten Indiumoxid- ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)-Schichten, die herausragende elektrische und optische Eigenschaften aufweisen [142, 145, 146]. Mittlerweile haben derartige TCOs eine große technische Bedeutung erlangt, sodass zahlreiche Veröffentlichungen existieren, die die unterschiedlichsten Herstellungsmethoden sowie die Eigenschaften dieser Materialien beschreiben. ITO zusammen mit SnO_2 und AZO stellen aufgrund ihrer exzellenten optischen und elektrischen Eigenschaften die am besten untersuchten und am häufigsten verwendeten TCOs dar.

Da im Rahmen dieser Arbeit sowohl ITO- als auch AZO-Schichten hergestellt und charakterisiert wurden, werden im Folgenden die wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Strukturdaten dieser beiden TCOs diskutiert.

4.1 Eigenschaften und Kristallstruktur von ITO

Die Gitterstruktur von Zinn-dotiertem Indiumoxid ist eine c-Typ Selteneerdenoxidstruktur [147], welche auch kubische Bixbyitstruktur genannt wird, mit der Raumgruppensymmetrie $Ia\bar{3}$ [148]. Die Einheitszelle von Indiumoxid In_2O_3 enthält 16 Moleküle, d.h. 80 Atome. 32 Kationenplätze sind dabei von Indiumatomen und die restlichen 48 Anionenplätze von Sauerstoffatomen besetzt (siehe Abb. 4.1). Damit entspricht die Kristallstruktur von Indiumoxid die der CaF_2 -Struktur, in der jedes vierte Sauerstoffatom fehlt [149]. Aus Gründen der Vollständigkeit sei darüber hinaus noch erwähnt, dass ITO neben der kubischen Einheitszelle, die unter Normaldruck ausgebildet wird, bei sehr hohen Drücken und Temperaturen von über $800\text{ }^\circ\text{C}$ noch eine hexagonale Korund-Struktur ausbilden kann [150].

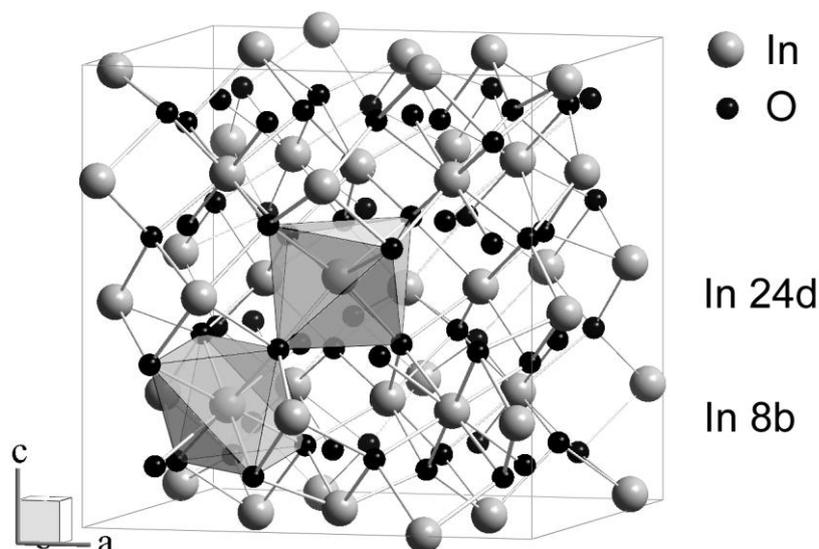


Abb. 4.1: Kristallstruktur von kubischem Indiumoxid. Zur Verdeutlichung sind die Koordinationspolyeder der beiden kristallographisch unterschiedlichen Positionen der Indiumatome hervorgehoben (entnommen aus [151]).

In der kubischen Bixbyitstruktur sind die Indiumatome nahezu in der kubisch-dichtesten Packung angeordnet und werden jeweils sechsfach von Sauerstoffatomen koordiniert. Die Lage der Sauerstoffatome um die Indiumatome herum kann über die Eckpunkte stark verzerrter Oktaeder beschrieben werden. Diese unterschiedlichen Koordinationspolyeder sind in Abb. 4.1 ebenfalls dargestellt. Aufgrund einer ungleichen Verteilung der Abstoßungskräfte zwischen den Sauerstoffatomen liegen unterschiedliche Indium-Sauerstoff-Bindungslängen vor, sodass die Indiumatome zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen besetzen (24d und 8b nach Wyckoff) [152, 153]. Die unterschiedlichen Indium-Sauerstoff-Bindungslängen sind in Abb. 4.2 sowohl graphisch als auch in einer Tabelle zusammengefasst dargestellt [154, 155].

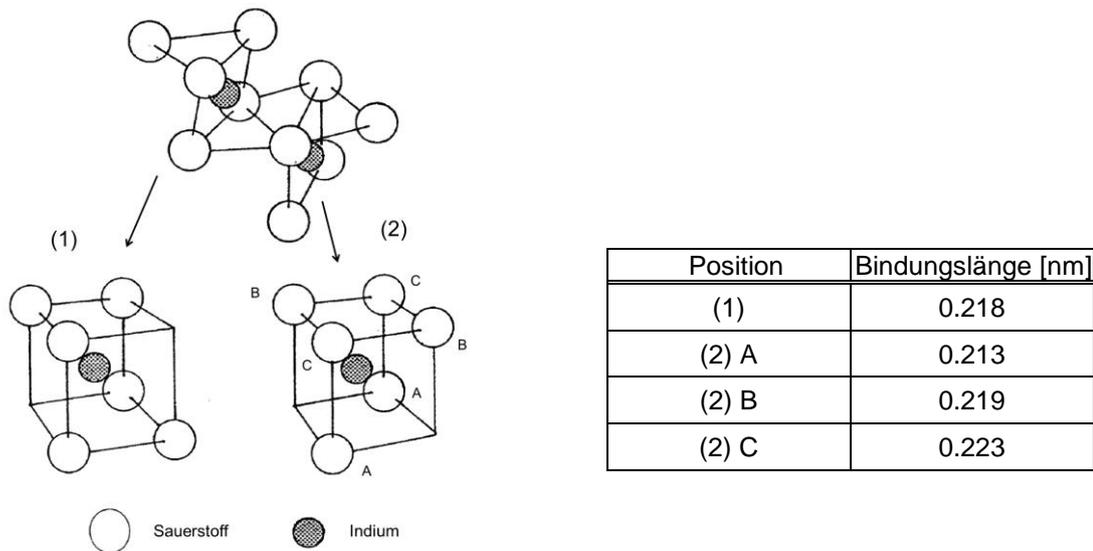


Abb. 4.2: Unterschiedliche kristallographische Positionen der Indiumatome mit unterschiedlichen Indium-Sauerstoff-Bindungslängen im Indiumoxid-Kristall (entnommen aus [154]).

Die Gitterkonstante von ITO liegt im Bereich von 1.012 nm bis 1.013 nm [148] und stimmt nahezu mit der Gitterkonstante von Indiumoxid von 1.012 nm überein [147]. Der Ionenradius von Indium beträgt 0.81 Å und ist somit größer als der Ionenradius von Zinn, der eine Größe von 0.71 Å aufweist [156]. Daher können die Zinnatome als Dotanten anstelle der Indiumatome im Kristallgitter eingebaut werden, ohne dass (sofern die Dotierung nicht zu hoch gewählt wird) Störstellen gebildet werden. Die berechnete Dichte des Indiumoxid-Kristalls liegt bei 7.12 g/cm³ [157].

Zinn-dotiertes Indiumoxid stellt einen n-dotierten, stark entarteten Halbleiter dar [158], dessen hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und hohe Leitfähigkeit stark von der jeweiligen Herstellung abhängt [159]. Indiumoxid und vor allem ITO weisen eine sehr komplexe parabolische Bandstruktur auf [63, 147]. In Abb. 4.3 ist die Bandstruktur von In₂O₃ gezeigt, die über die sog. Hybrid-Dichtefunktionaltheorie berechnet wurde [160]. Indiumoxid besitzt eine direkte Bandlücke von ca. $E_{\text{gap, direct}} = 3.75$ eV [148, 158, 161]. Zudem berichten einige Veröffentlichungen, dass ITO eine indirekte Bandlücke von $E_{\text{gap, indirect}} \approx 2.6$ eV besitzt [63, 159, 161 - 164]. Allerdings zweifeln neuere theoretische ab-initio-Bandstruktur- und Dichtefunktional-Berechnungen sowie Röntgenspektroskopie-Messungen an, dass die gemessenen schwachen Absorptionen bei Energien von ca. 2.6 eV mit einer indirekten Bandlücke erklärt werden können [165 - 168]. Stattdessen wird diese gemessene Absorption z.B. anhand von Übergängen aus zugänglichen höheren Valenzbändern erklärt, die man bisher für verboten hielt [166]. Als weitere Erklärung werden auch elektronische Oberflächenzustände diskutiert [168]. Eine abschließende Erklärung bzw. Deutung der gemessenen Absorptionen steht allerdings noch aus.

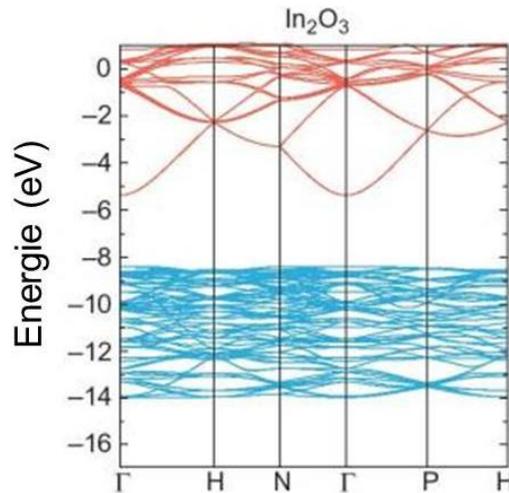


Abb. 4.3: Berechnete Bandstruktur von Indiumoxid. Der Nullpunkt der Energie wurde auf das Vakuumlevel gesetzt. Die Leitungsbänder sind in Rot, die Valenzbänder in Blau dargestellt. Der Schnittpunkt des realen Kristalls mit der Kristallrichtung $[100]$ eines kubischen bcc-Bravais-Gitters stellt den Punkt „H“ dar, der Schnittpunkt mit der $[110]$ -Richtung den Punkt „N“ und der Schnittpunkt mit der $[111]$ -Richtung den Punkt „P“ [169] (entnommen aus [160]).

Die Größe der direkten Bandlücke ist bei stark dotierten TCOs von der Dotierung und der Ladungsträgerdichte abhängig, wie einige experimentelle Untersuchungen zeigten [151, 170 - 175]. Bei der Dotierung von Indiumoxid mit Zinn besetzen Elektronen die untersten Energieniveaus des Leitungsbandes, sodass sich eine Aufweitung der intrinsischen Bandlücke E_{g0} ergibt (siehe Abb. 4.4 (a) und (b)).

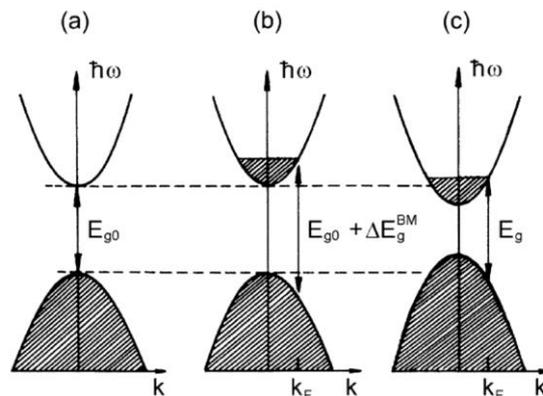


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Bandstruktur von Halbleitern mit einem parabolischen Verlauf. Schattierte Flächen geben die besetzten Energiezustände an. (a) Undotierte Halbleiter weisen eine intrinsische Bandlücke E_{g0} auf. (b) Durch die Besetzung der untersten Energieniveaus des Leitungsbandes wird die Bandlücke um den Betrag ΔE_g^{BM} aufgeweitet. (c) Resultierende Bandlücke E_g (entnommen aus [151]).

Diese Aufweitung um den Energiebeitrag ΔE_g^{BM} wird als Burstein-Moss-Effekt bezeichnet und basiert einerseits auf dem Pauli-Prinzip, welches die doppelte Besetzung von Elektronenzuständen untersagt. Andererseits basiert die Aufweitung darauf, dass optisch erlaubte Übergänge nur vertikal unter der Beibehaltung des Fermiwellenvektors stattfinden können [151]. Wird die Ladungsträgerdichte allerdings durch Dotierung oder Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im ITO-Kristall über eine kritische Ladungsträgerdichte N_c hinaus erhöht, hat dies schließlich eine Verkleinerung der Bandlücke zur Folge, die auf Elektron-Elektron und Elektron-Störstellen-Streuungen, sog. many-body interactions,

beruht [63, 151, 171, 175 - 178]. Ab dieser kritischen Ladungsträgerdichte kommt es nach Mott zu einem Übergang zwischen Halbleiter- und metallischen Eigenschaften. Nach diesem sog. Mott-Übergang sind die Donatorzustände völlig delokalisiert und das entstandene Donator- bzw. Störstellenband überlappt mit dem Leitungsband, sodass die Bandlücke sich verkleinert [151]. Mit dem Beitrag ΔE_g^N , der die Bandlücken-Verkleinerung darstellt, ergibt sich die resultierende Bandlücke eines Halbleiters mit einer hohen Ladungsträgerdichte zu $E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} - \Delta E_g^N$ [151]. Diese resultierende Bandlücke ist in Abb. 4.4 (c) dargestellt. Da sowohl eine Vergrößerung als auch eine Verkleinerung der Bandlücke stattfindet, wird in der Praxis oft eine von der Ladungsträgerdichte unabhängige Bandlücke beobachtet [151, 158, 179].

Die Valenzbandkante von ITO ist am Symmetriepunkt Γ der Brillouin-Zone dreifach entartet und wird aus den elektronischen 2p-Zuständen des Sauerstoffs und den 4d-Zuständen des Indiums gebildet. Die Leitungsbandkante besteht aus einer Mischung der 5s-Zustände des Indiums und der 2s-Zuständen des Sauerstoffs [166]. Wird ein Zinnatom anstelle eines Indiumatoms in das Gitter eingebaut, werden laut [180] drei Störstellenbänder mit einer s-Symmetrie gebildet, wobei das zweite dieser drei Bänder mit dem Leitungsband des Indiumoxids überlappt, sodass die Fermienergie von ITO in diesem Störstellenband lokalisiert ist [142].

Aufgrund der komplexen Bandstruktur werden in der Literatur für die effektive Masse von ITO Werte in dem Bereich von $0.28 m_0$ bis $0.4 m_0$ angegeben [63, 158, 168, 181 - 185].

Die Ladungsträgerdichte von ITO kann durch Substitution der dreiwertigen Indiumatome mit vierwertigen Zinnatomen und durch den Einbau von Sauerstofffehlstellen nahezu metallische Werte von ungefähr 10^{21} cm^{-3} erreichen [156]. Diese annähernd metallischen Eigenschaften von ITO basieren auf der Entartung des dotierten Halbleiters. Durch die Dotierung des Indiumoxid-Kristalls mit Zinnatomen werden Donator- bzw. Störstellenniveaus knapp unterhalb des Leitungsbandminimums gebildet und die Fermienergie liegt nicht mehr wie bei undotierten Halbleitern in der Mitte zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband, sondern in der Mitte zwischen Störstellenniveau und Leitungsband [63]. Wird die Dotierungskonzentration über die kritische Mott-Ladungsträgerdichte erhöht, überlagern sich diese diskreten Energiezustände der eingebrachten Störstellen bei genügend hoher Dotierung schließlich zu einem Störstellenband, welches bei ITO mit dem Leitungsband überlappt [151], sodass das Fermienergielevel in das Leitungsband verschoben ist [148]. Laut [63] liegt die kritische Ladungsträgerdichte nach Mott in der Größenordnung von 10^{18} cm^{-3} , sodass ITO bereits bei geringen Dotierungen einen entarteten Halbleiter darstellt.

Die hohe optische Transparenz von ITO ergibt sich aus der Größe der direkten Bandlücke. Allerdings wird die optische Transparenz nicht ausschließlich von der Bandlücke bestimmt, sondern wird auch von der Oberflächenrauigkeit sowie bei Mehrschichtsystemen von Grenzflächenrauigkeiten beeinflusst [147, 186].

In der Literatur wurde für die Streuzzeit von Elektronen in ITO-Schichten im Bereich von 5 fs bis ungefähr 13 fs veröffentlicht [80, 187] und die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante wird in einem Bereich von 3 bis 4.62 angegeben [46, 63, 80, 89, 100, 183, 184, 188 - 190].

4.2 Eigenschaften und Kristallstruktur von AZO

Zinkoxid kann grundsätzlich eine Wurtzit-, Zinkblende- (auch Sphalerit genannt) oder auch eine Natriumchlorid-Kristallstruktur ausbilden [191]. Unter Umgebungsbedingungen bildet es aber in der Regel die hexagonale Wurtzit-Struktur aus (siehe Abb. 4.5 (a)), wobei sowohl die Zink- als auch die Sauerstoffatome hexagonal dichteste Kugelpackungen (h.c.p.) bilden [191 - 193]. Die Zinkoxid-Bindungen im Kristallgitter basieren auf einer sp^3 -Hybridisierung, die zu vier gleichen Orbitalen führt, sodass eine tetraedrische Geometrie ausgebildet wird. D.h. jedes Zinkatom wird nahezu tetraedrisch

von vier Sauerstoffatomen koordiniert [36, 191]. Um dies anschaulich darzustellen ist in Abb. 4.5 (b) ein größerer Bereich des Gitters gezeigt, in dem ein Koordinationspolyeder eingezeichnet ist.

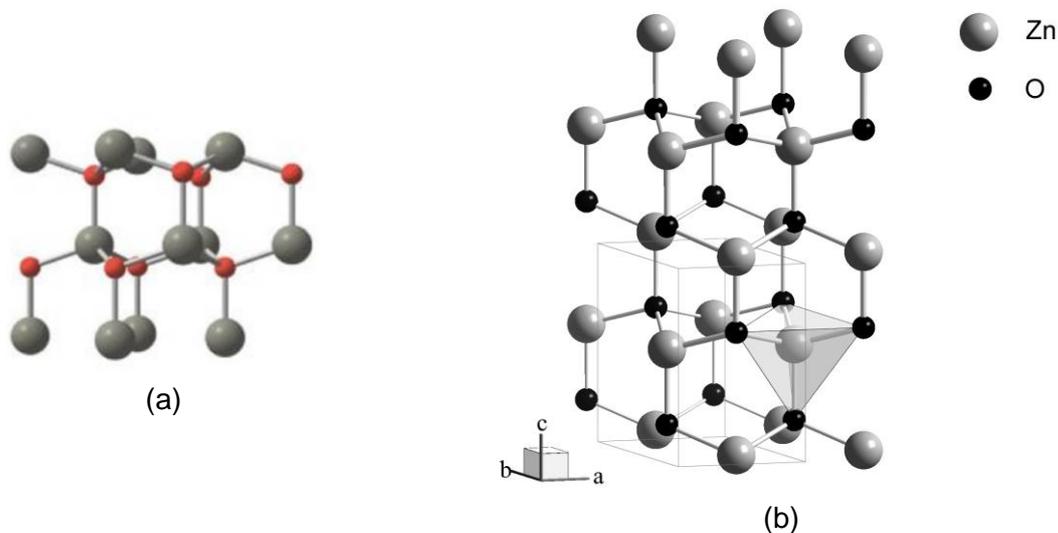


Abb. 4.5: Wurtzit-Kristallstruktur des hexagonalen Zinkoxides. (a) Die Zinkatome sind grau und die Sauerstoffatome rot eingezeichnet (entnommen aus [160]). (b) Größerer Bereich des Kristallgitters, in dem die tetraedrische Koordination der Zinkatome durch Sauerstoffatome hervorgehoben ist (entnommen aus [151]).

Bei genauer Betrachtung liegt allerdings in Zinkoxid keine ideale Wurtzit-Struktur vor. Aufgrund der starken Bindungspolarität weist Zinkoxid entlang der c-Achse einen ausgeprägten polaren Charakter auf, sodass die auftretenden elektrostatischen Kräfte eine kleine Abweichung von der idealen Wurtzit-Struktur bewirken [191]. Das Verhältnis der tatsächlichen Achsenlängen hat einen Wert von $c/a = 1.602$ und ist um etwa 2 % kleiner als der Wert der idealen Wurtzit-Struktur der bei $c/a = 1.633$ liegt [191]. Entlang der c-Achse ist daher auch der Abstand zwischen einem Zink und einem Sauerstoffatom mit $d_{\text{Zn-O}} = 1.90 \text{ \AA}$ etwas kleiner als der Abstand zu den anderen drei benachbarten Sauerstoffatomen mit $d_{\text{Zn-O}} = 1.98 \text{ \AA}$ [193]. Bei Raumtemperatur besitzt Zinkoxid die Gitterparameter a, b und c (siehe Abb. 4.5 (b)) mit $a = b = 3.249(6) \text{ \AA}$ und $c = 5.2042(20) \text{ \AA}$ [45, 191, 192, 194, 195]. Die kristallographische Dichte beträgt 5.67512 g/cm^3 [191].

Im Zinkoxid-Halbleiter wird ausgehend von den freien Zn^{2+} und O^{2-} das unbesetzte Leitungsband aus dem entleerten 4s-Niveau des Zn^{2+} und das Valenzband durch die aufgefüllten 2p-Niveaus des O^{2-} ausgebildet [99, 192, 196]. Die elektronischen Zustände am Valenzbandmaximum werden somit hauptsächlich von anionischen p-Zuständen gebildet, so dass diese (ohne Berücksichtigung der Spinartung) dreifach entartet sind [193]. Allerdings wird diese Entartung durch die Spin-Bahn-Kopplung und Kristallfeldaufspaltungen wieder aufgehoben [192]. Einkristallines Zinkoxid besitzt bei Temperaturen nahe dem absoluten Temperaturnullpunkt ($T = 0 \text{ K}$) daher drei spinentartete Valenzbänder und damit drei mögliche Energielücken die im Bereich von 3.4 eV bis 3.5 eV liegen, wobei die optische Bandlücke mit 3.28 eV angegeben wird [197]. Das Leitungsband-Minimum und das Valenzband-Maximum liegen beide im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ -Punkt), weshalb die genannten Bandlücken direkte Bandlücken darstellen [192]. Die Bandstruktur von Zinkoxid, welche ebenfalls mithilfe der Hybrid Dichtefunktionaltheorie berechnet wurde, ist in Abb. 4.6 gezeigt. Das Leitungsband besitzt keine parabolische Form [69, 151], wodurch sich eine Abhängigkeit der effektiven Elektronenmassen von der Ladungsträgerdichte ergibt [198]. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass die Literaturangaben für berechnete effektive Massen zwischen $m_{\text{eff, berechnet}} = 0.24 m_0$ [199] und $m_{\text{eff, berechnet}} = 0.60 m_0$ [90] streuen. Zinkoxid besitzt eine relativ große Exzitonen-Bindungsenergie von 60 meV [200] und einen Bohrradius von 20 \AA [201].

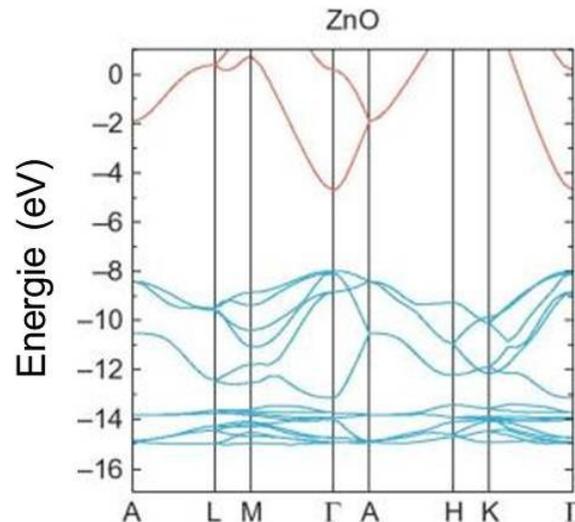


Abb. 4.6: Berechnete Bandstruktur von Zinkoxid. Der Nullpunkt der Energie wurde auf das Vakuumlevel gesetzt. Die Leitungsbänder sind in Rot, die Valenzbänder in Blau dargestellt. Der Schnittpunkt des realen Kristalls mit der Kristallrichtung [100] eines kubischen bcc-Bravais-Gitters stellt den Punkt „H“ dar, der Schnittpunkt mit der [110]-Richtung den Punkt „N“ und der Schnittpunkt mit der [111]-Richtung den Punkt „P“ [169] (entnommen aus [160]).

Die Dotierung des Zinkoxids kann allgemein durch die Substitution eines zweiwertigen Zinkatoms durch ein höherwertiges Metall-Ion erreicht werden; bei AZO wurden Zinkatome durch dreiwertige Aluminiumatome substituiert [201]. Da der Aluminium-Ionenradius 0.535 \AA beträgt und somit kleiner als der Zink-Ionenradius von 0.740 \AA ist, können die Aluminiumatome anstelle der Zinkatome im Kristallgitter eingebaut werden [202]. Die Bindungsenergie der Donatorelektronen, die von den eingebauten Aluminiumatomen zur Verfügung gestellt werden, liegt bei ca. 50 meV , so dass sie bei Raumtemperatur (entspricht in etwa 25 meV) weitgehend ionisiert sind [203]. Durch die n-Dotierung von Zinkoxid mit Aluminiumatomen wird die Bandlücke aufgrund des Burstein-Moss-Effekts ebenfalls zunächst größer [204]. Ab einer gewissen Dotierkonzentration liegen auch bei AZO die Donatorstörstellen so dicht im Zustandsraum, dass sie ein eigenes Donatorband bilden. Durch die Überlagerungen der Wellenfunktionen erhält die Zustandsdichte einen Schweif (engl. „band tailing“) und es können Übergänge von Photonen angeregt werden, die eine niedrigere Energie als die der eigentlichen Bandlücke aufweisen. Dadurch erscheint die Bandlücke kleiner. Da aber der Burstein-Moss-Effekt immer noch spürbar ist, ergibt sich als Netto-Effekt nur ein langsamerer Anstieg der Bandlücke [197]. Ab einer kritischen Ladungsträgerdichte kommt es bei Aluminium-dotiertem Zinkoxid ebenfalls zu einem Mott-Übergang, wobei bei Zinkoxid der Effekt beobachtet wird, dass die Größe der Bandlücke sprunghaft auf die des undotierten Zinkoxids zurück fällt [197]. Wird durch Dotierung die Ladungsträgerdichte noch weiter erhöht, so tritt bei einer Ladungsträgerkonzentration von $N > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ der sog. Stern-Talley-Effekt auf. Aufgrund von Viel-Teilchen-Effekten vergrößert sich die Bandlücke bei weiterer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration wieder [205]. Bei Aluminium-dotiertem Zinkoxid bewirkt die Dotierung insgesamt eine Bandlücken-Vergrößerung im Bereich von $\sim 0.5 \text{ eV}$ [206]. Für AZO-Schichten sind in der Literatur Streuzeiten im mittleren einstelligen Femtosekundenbereich um 5 fs [207] und für die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante Werte im Bereich von 3 bis 4 genannt [61, 62, 204, 206 - 213].

4.3 Erhöhung der Ladungsträgerdichte

Reine, undotierte Metalloxide zählen aufgrund der Größe ihrer Bandlücken (zwischen 3 eV und 4 eV) und ihrem Mangel an freien Ladungsträgern zu den Isolatoren [93]. Um eine Entartung der verwendeten Metalloxide und damit die gewünschten elektrischen Leitfähigkeiten zu erreichen, ist es zwingend notwendig, die Ladungsträgerdichten zu erhöhen [214].

Eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte bzw. der Anzahl der freien Ladungsträger kann über eine Dotierung der Metalloxide und eine gezielte Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter der Metalloxide erreicht werden. In undotierten Metalloxiden liegt die Konzentration von intrinsischen Verunreinigungen bei 10^{15} cm^{-3} bis 10^{16} cm^{-3} , sodass eine kleine Anzahl freier Ladungsträger bereits vorhanden und somit eine geringe elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur immer beobachtbar ist [215]. Durch die gezielte Dotierung der Metalloxide mit geeigneten Fremdatomen kann die Ladungsträgerdichte und die elektrische Leitfähigkeit allerdings um einige Größenordnungen erhöht werden, wobei die Transparenz der Schichten praktisch nicht beeinflusst wird [216]. Bei der Dotierung ist allerdings zu beachten, dass die eingebrachten Fremdatome so ausgewählt werden, dass der Durchmesser der eingebrachten Ionen kleiner oder gleich den zu substituierenden Gitter-Ionen ist, da die Dotier-Ionen andernfalls Streuzentren darstellen. Zudem sollten die Atome, die zur Dotierung eingesetzt werden, nicht in der Lage sein mit dem Gitteroxid eine Verbindung einzugehen [93, 214, 217]. Bei Zinn-dotiertem Indiumoxid und Aluminium-dotiertem Zinkoxid liegt jeweils eine n-Dotierung vor. Dadurch wird pro eingebrachtes Dotier-Kation ein Elektron an das Leitungsband abgegeben, da es nicht für die Bindung im Kristall benötigt wird [214]. Generell ist bei der Dotierung von Metalloxiden mit Fremdatomen zu beachten, dass die Dotierung nicht zu hoch gewählt und gar die Löslichkeitsgrenze der Dotanten überschritten wird, sodass die Kristallstruktur nicht beeinträchtigt und keine Störstellen gebildet werden [36, 218].

Die optimale Dotierungskonzentration von Indiumoxid mit Zinn hängt sehr stark von der gewählten Herstellungsmethode ab [92, 219]. In der Literatur sind Dotierungskonzentrationen von bis zu 25 at.% oder gar 30 at.% zu finden [218, 220]. Allerdings sind diese Angaben als Obergrenzen zu verstehen und bei etlichen Herstellungsmethoden liefern deutlich niedrigere Dotierungskonzentrationen die besten Ergebnisse hinsichtlich der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der präparierten Schichten [221]. Das liegt beispielsweise daran, dass die eingebrachten Zinnatome nicht nur Donatoren für freie Elektronen darstellen, sondern auch ionisierte Streuzentren für die freien Elektronen in der Schicht [222]. Werden daher zu viele Dotierungsatome eingebracht, überwiegt schließlich der negative Effekt (Streuung der freien Elektronen an diesen ionisierten Streuzentren) gegenüber dem positiven Effekt (Freisetzung eines Elektrons pro eingebrachtes Atom). Zudem wird der bei der Dotierung des Indiumoxid-Kristalls mit Fremdatomen das Gitter verzerrt. Ab einem gewissen Dotierungsgrad ist die Gitterverzerrung schließlich so stark, dass weitere Streueffekte, wie beispielsweise Phononenstreuung, so weit zunehmen, dass die Beweglichkeit der freien Ladungsträger deutlich sinkt [223]. Des Weiteren können in derart stark verzerrten Gittern weder weitere Dotierungsatome eingebaut, noch effektive Sauerstofffehlstellen (bei denen Elektronen frei werden) erzeugt werden [93, 223]. Darüber hinaus können sich bei einer zu hoch gewählten Dotierung neutrale Zinnoxid-Komplexe bilden [63, 221, 224].

Daher muss für jede Herstellungsmethode von ITO-Schichten die optimale Dotierungskonzentration empirisch bestimmt werden, um Funktionsschichten mit optimierten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften zu erhalten.

Bei Aluminium-dotiertem Zinkoxid hängt die optimale Dotierungskonzentration ebenfalls sehr stark von der gewählten Herstellungsmethode ab [36, 224 - 228]. In der Literatur wird für AZO von Dotierungskonzentrationen von bis zu 7 at.% [229] oder gar 10 at.% [230] berichtet. Allerdings gibt es auch Veröffentlichungen, die diese Angaben massiv bezweifeln, da die Löslichkeitsgrenze von Aluminium in Zinkoxid dafür viel zu niedrig ist [225]. Ein Aluminiumatom anstelle eines Zinkatoms in das Gitter einzubauen ist aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien und der bevorzugten Koordination der jeweiligen Atome sehr schwierig [225] und beispielsweise deutlich schwieriger als die Dotierung von Indiumoxid mit Zinnatomen. So haben Zinnatome nur einen um 13 % kleineren Ionenradius als Indiumatome; Aluminiumatome weisen dagegen einen um 28 % kleineren Ionenradius als Zinkatome auf. Durch diesen Unterschied können bei der Dotierung von Zinkoxid mit Aluminium die Al^{3+} -Ionen auch Zwischengitterplätze besetzen und dort geladene Störstellen bilden, die die Mobilität der freien Ladungsträger deutlich behindern. Zudem führt der relative große Unterschied der

Ionenradien bei AZO dazu, dass die Kristallinität der Schichten mit zunehmender Dotierung stärker abnimmt als das bei ITO der Fall ist, da die Verspannung aufgrund des Größenunterschiedes im Gitter stärker zunimmt [231].

Allerdings führt der erfolgreiche Einbau eines Aluminiumatoms anstelle eines Zinkatoms im Gitter nicht immer zur Bildung eines freien Elektrons. Darüber hinaus gibt es, neben dem gewünschten Dotierungsmechanismus, bei dem ein Zn^{2+} - durch ein Al^{3+} -Kation ersetzt wird, auch die Möglichkeit, dass drei Zn^{2+} - durch zwei Al^{3+} -Kationen ersetzt und eine sog. kationische Fehlstelle erzeugt wird (siehe Abb. 4.7).

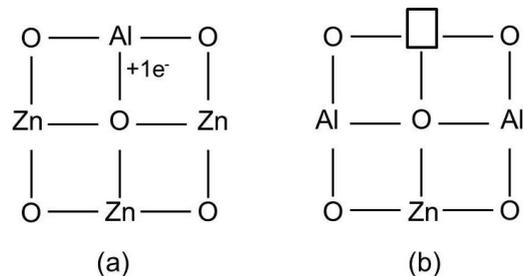


Abb.4.7: Schematische Darstellung der beiden möglichen Dotierungsmechanismen: a) ein Zn^{2+} - wird durch ein Al^{3+} -Kation ersetzt und ein freies Elektron wird gebildet, b) drei Zn^{2+} - werden durch zwei Al^{3+} -Kationen ersetzt und es wird eine kationische Fehlstelle erzeugt.

Diese kationische Fehlstelle liefert keinen Beitrag zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte, sondern agiert im Gegenteil sogar als Elektronenfalle [225]. In Proben die bei niedrigen Temperaturen hergestellt wurden, scheint dieser Dotiermechanismus sogar leicht zu überwiegen [225]. Zudem nimmt mit zunehmender Aluminium-Dotierungskonzentration die Kristallinität des Zinkoxid-Gitters ab und das Gitter verzerrt sich [232].

Aus den genannten Gründen kann AZO nicht so hoch dotiert werden wie ITO.

Neben der Dotierung mit Fremdatomen kann die Anzahl der freien Ladungsträger aber auch durch die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im Gitter deutlich erhöht werden [233]. Diese unstöchiometrische Erhöhung der Ladungsträgerdichte wird durch eine reduzierende Behandlung der verwendeten Nanopartikel bzw. der hergestellten Schichten erreicht [148]. Pro entferntes Sauerstoffatom im Gitter wird die Anzahl der freien Ladungsträger um zwei Elektronen erhöht [93].

Bei ITO kann sich beim Herstellungsprozess darüber hinaus auch überschüssiger Sauerstoff im Zwischengitter anlagern. Da Indiumoxid in der kubischen Bixbyit-Struktur kristallisiert, die eine CaF_2 -Struktur darstellt, bei der jeder vierte Anionen-Platz nicht besetzt ist, ist reichlich Platz im Zwischengitter vorhanden, in dem sich überschüssiger Sauerstoff einlagern kann. Dieser Sauerstoff vermindert die Ladungsträgerdichte und die Leitfähigkeit in der Schicht, da es einerseits als Falle für die zuvor freien Elektronen und andererseits als Streuzentrum für die verbleibenden freien Elektronen wirkt [91]. Dieser Sauerstoff wird bei der Reduzierungsbehandlung ebenfalls entfernt.

Auch wenn die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen sowohl für ITO als auch für AZO eine deutliche Erhöhung der Ladungsträgerdichte mit sich bringt, ist die Ladungsträgerdichte in AZO-Schichten aufgrund der geringeren möglichen Dotierung immer kleiner als die in ITO-Schichten. So liegt beispielsweise die maximal erreichbare Ladungsträgerdichte für AZO in der Größenordnung von 10^{20} cm^{-3} [68, 234], die von ITO dagegen bei bis zu $1.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [63, 91, 93, 96, 221, 235].

Um mit AZO trotzdem vergleichbare Ergebnisse bezüglich des Reflexionsgrades, des elektrischen Widerstandes usw. wie mit ITO zu erreichen, muss die Anzahl der freien Ladungsträger in der Schicht dadurch erhöht werden, dass sowohl dickere Einzelschichten als auch deutlich mehr Einzelschichten mit AZO appliziert werden, als das mit ITO der Fall ist.

4.4 Diskussion der Eigenschaften unterschiedlich hergestellter Schichten

Wie später ausführlich erläutert wird, können dünne Schichten anhand einer Vielzahl von verschiedenen Herstellungsmethoden appliziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die hergestellten klassischen Sol-Gel- und Nanopartikel-Schichten mit gesputterten Schichten verglichen, weshalb im Folgenden diese drei unterschiedlichen Schichten diskutiert werden.

4.4.1 Vergleich der Eigenschaften von gesputterten, klassischen Sol-Gel- und Nanopartikel-Schichten

Die Eigenschaften von dünnen Schichten sind im Gegensatz zu sog. Bulk Materialien, d.h. klassischen Festkörpern, im Wesentlichen durch die Eigenschaften und Struktur ihrer Oberfläche und evtl. vorhandenen Zwischenschichten bestimmt [82]. Das bedeutet, dass die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften nicht nur von der Kristallinität, sondern auch von der Homogenität der Schichten, der Porosität und Oberflächenrauigkeit abhängen. Je kristalliner, homogener und weniger porös eine Funktionsschicht ist, umso höher ist die Mobilität und auch die Anzahl der freien Ladungsträger, die sich durch die gesamte Schicht bewegen können und damit einhergehend, auch die elektrische Leitfähigkeit sowie der Reflexionsgrad der Funktionsschichten.

Die Struktur der Funktionsschichten hängt dabei maßgeblich von der Art sowie der exakten Durchführung des Herstellungsprozesses ab.

4.4.1.1 Struktur und Morphologie

Gesputterte ITO- und AZO-Funktionsschichten weisen in der Regel eine polykristalline, sehr dichte, kolumnare Struktur mit einer sehr geringen Porosität auf [183, 236]. Bei klassischen Sol-Gel-ITO- und -AZO-Funktionsschichten wird beim Herstellungsprozess aus den applizierten Nassfilmen die Organik durch einen Sintervorgang heraus gebrannt. Eine vollständige Verdichtung dieser Funktionsschichten ist daher nahezu unmöglich, sodass klassische Sol-Gel-Funktionsschichten gewöhnlich deutlich poröser sind als beispielsweise gesputterte Funktionsschichten [237]. Zudem haben klassische Sol-Gel-Funktionsschichten eine relativ offene, kolumnare Korngrenzen-Struktur im Vergleich zu gesputterten Schichten, die aus größeren und dichter gepackten Kristalliten bestehen [236, 238]. Dabei hängt die ausgebildete Struktur der Funktionsschichten auch vom verwendeten Material ab. So bilden laut [90] klassische Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten beispielsweise eine weniger stark ausgeprägte Korngrenzen-Struktur aus als ITO-Funktionsschichten.

Die Funktionsschichten, die anhand von redispergierten Nanopartikel-Solen hergestellt wurden, bestehen aus lose gepackten und nicht orientierten Kristallen und weisen eine granulare Struktur mit noch höheren Porositäten und niedrigeren Dichten auf als klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten [42, 239]. Die Porositäten betragen ca. 45 %, wobei die Porengröße ungefähr die Größe der Primärpartikel aufweist [47].

Wie dicht die Nanopartikel-Schichten gepackt werden können und wie gut die einzelnen kristallinen Partikel zueinander in Kontakt stehen, hängt dabei von der Güte der Redispergierung und der Stabilisierung der verwendeten Nanopartikel-Sole ab [31]. Dabei beeinflusst die Packungsdichte nicht nur die Porosität der Schicht, sondern auch welcher Ladungstransport in den Nanopartikel-Schichten dominiert. Laut [240] stellt bei dicht gepackten Schichten das sog. Fluktuation induzierte Tunneln den dominanten Ladungstransport dar, bei weniger dicht gepackten Schichten dagegen der thermisch induzierte Ladungstransport.

Aufgrund den unterschiedlichen Morphologien unterscheiden sich verschieden hergestellte TCO-Schichten nicht nur in ihren infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften, sondern auch in ihren Brechungsindizes [241]. Dies wird im Folgenden näher diskutiert.

4.4.1.1.1 Elektrische und infrarot-optische Eigenschaften

Aufgrund der höheren Porositäten und niedrigeren Dichten weisen allgemein Sol-Gel-Schichten in der Regel niedrigere Mobilitäten und Ladungsträgerdichten und als Konsequenz daraus niedrigere elektrische Leitfähigkeiten und auch niedrigere Reflexionsgrade auf als gesputterte Schichten [238, 241].

Die erzielten Ladungsträgerdichten, Mobilitäten, elektrischen Widerstände und Reflexionsgrade im infraroten Spektralbereich von Sol-Gel-Schichten im Allgemeinen (d.h. von klassischen Sol-Gel- und Nanopartikel-Schichten) können verbessert werden, wenn dickere Einzelschichten und / oder mehrere Einzelschichten appliziert [241, 242] und die Schichten beispielsweise zunächst unter Sauerstoff und anschließend unter Varigon-Atmosphäre gesintert werden [240]. Je höher dabei die Sintertemperatur ist, umso größere Ladungsträgermobilitäten und umso kleinere elektrische Widerstände können laut [30, 47, 238, 241] erzielt werden. Wobei durch die Erhöhung der Sintertemperatur laut [241] vor allem ein Anstieg der Ladungsträgermobilität erreicht wird, sodass die Verbesserung des Widerstandes maßgeblich auf einer geringeren Streuung der Elektronen an Korngrenzen beruht.

Betrachtet man die unterschiedlichen Sol-Gel-Schichten, sind die elektrischen Leitfähigkeiten und die Reflexionsgrade im infraroten Spektralbereich, die mit Nanopartikel-Schichten realisiert werden können, niedriger als die der klassischen Sol-Gel-Schichten. Zwar weisen die einzelnen kristallinen Partikel selbst elektrische Widerstände auf, die durchaus mit den (makroskopischen) elektrischen Widerständen von gesputterten Schichten zu vergleichen sind [42, 233]. Der makroskopische elektrische Widerstand der Nanopartikel-Schichten ist aber aufgrund der granularen morphologischen Struktur deutlich kleiner, da die Verbindungen zwischen den Partikeln nicht perfekt sind, sodass sog. Leitfähigkeitspfade unterbrochen sind [233]. Wie bereits erläutert, sind auch die Mobilitäten innerhalb der Partikel, die über optische Messungen bestimmt werden können, viel größer als die anhand von Hall-Messungen bestimmbar makroskopischen Mobilitäten der gesamten Nanopartikel-Schicht [96]. Bei Nanopartikel-Schichten sind die elektrischen Eigenschaften somit noch stärker durch die sehr hohe Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen begrenzt als es bei klassischen Sol-Gel-Schichten der Fall ist [42, 233]. Damit Nanopartikel-Schichten einen möglichst geringen elektrischen Widerstand aufweisen, sollten sie aus möglichst großen TCO-Partikeln bestehen, weil der intragranulare Widerstand innerhalb der Partikel kleiner ist als der intergranulare [243], was im Folgenden noch näher erläutert wird.

4.4.1.1.1.1 Elektrischer Widerstand von Nanopartikel-Schichten

Den gesamten elektrischen Widerstand einer ITO-Nanopartikel-Schicht R_{Nano} kann man über drei Beiträge beschreiben. Neben dem spezifischen Widerstand der einzelnen ITO-Partikel $R_{\text{spez, Partikel}}$ der den intragranularen Widerstand darstellt, gibt es noch die intergranularen Beiträge über den Kontaktwiderstand R_{K} zwischen den einzelnen ITO-Partikel und einen Widerstand R_{ad} der auf den adsorbierten Stabilisatoren bzw. Vernetzern beruht (siehe Abb. 4.8) [244]. Laut [244] ergibt sich der gesamte elektrische Widerstand über die Gleichung:

$$\frac{1}{R_{\text{Nano}}} = \frac{1}{R_{\text{spez, Partikel}} + R_{\text{K}}} + \frac{1}{R_{\text{ad}}} \quad (4.1)$$

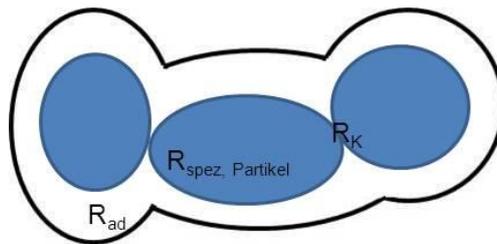


Abb. 4.8: Schematisches Modell des gesamten elektrischen Widerstandes der sich in einer Nanopartikel-Schicht aus drei Beiträgen zusammensetzt. Die adsorbierten Stabilisator- bzw. Vernetzermoleküle sind durch eine umhüllende schwarze Linie dargestellt.

Der spezifische Widerstand der einzelnen ITO-Partikel kann, wie bereits ausführlich erläutert, über die Dotierungskonzentration des Indiumoxides und eine reduzierende Behandlung erniedrigt werden, indem die Anzahl der freien Ladungsträger pro ITO-Kristall erhöht wird. Die beiden anderen Beiträge können anhand der Formulierung der Nanopartikel-Sole, d.h. vor allem durch die Auswahl und Menge der Stabilisatoren und Vernetzer [244, 245] sowie bei der Präparation der Schichten durch die Art der Aushärtung und Nachbehandlung der Schichten beeinflusst werden [240].

Werden die Nanopartikel-Schichten länger mit UV-Licht ausgehärtet oder nach der Aushärtung mit UV-Licht zusätzlich mit einer Temperaturbehandlung unter reduzierender Atmosphäre behandelt, kann der elektrische Widerstand auch bei geringen Temperaturen laut [243] gesenkt werden. Wenn Nanopartikel-Schichten (auf Glas) sogar bei deutlich höheren Temperaturen von ca. 550 °C reduziert werden, kann der gesamte elektrische Widerstand der Schichten laut [233] deutlich verringert werden, weil der organische Binder aus den Schichten gebrannt wird.

Bezüglich des elektrischen Widerstandes ist es zwar günstiger, wenn die Nanopartikel-Schichten aus möglichst großen Nanopartikeln bestehen, bezüglich des Transmissionsgrades der Schicht allerdings nachteilig [30]. Erreichen die Partikel Größen, die in etwa der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes entsprechen, wird das sichtbare Licht gestreut und der Transmissionsgrad der Schicht sinkt.

4.4.1.1.1.2 Brechungsindizes

Die Porosität und Dichte der Schichten haben auch Einfluss auf die optischen Konstanten der Funktionsschichten; Funktionsschichten die eine hohe Porosität aufweisen, haben einen signifikant kleineren Brechungsindex als sehr dicht gepackte Schichten [233]. Somit haben gesputterte Schichten größere Brechungsindizes als Sol-Gel-Schichten im Allgemeinen.

Neben den in Kapitel 2.3.4 erwähnten Einflussfaktoren hängen darüber hinaus insbesondere bei klassischen Sol-Gel-Schichten die optischen Konstanten von den Ausheizverfahren ab, d.h. wie lange welche Temperaturen und welche Gase dabei zum Einsatz kommen [100]. Bei ITO-Schichten sind die optischen Konstanten mit den Prozessparametern nicht eng korreliert; so führt beispielsweise eine höhere Ausheiztemperatur nicht immer zu höheren optischen Konstanten [101, 105]. Laut [246] können dagegen die optischen Konstanten von AZO-Schichten sowohl durch eine Erhöhung der Ausheiztemperatur als auch durch eine Verlängerung der Ausheizdauer erhöht werden. Insbesondere die Zunahme des Imaginärteils k des Brechungsindex im Infraroten kann dabei über eine Zunahme der Anzahl der freien Ladungsträger beim Ausheizen erklärt werden [105]. Betrachtet man dagegen den Realteil n des Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 500 nm, nimmt dieser sowohl bei ITO- als auch bei AZO-Schichten mit zunehmender Ladungsträgerdichte ab [87, 90]. Aufgrund des sog. Burstein-Moss-Effektes (wegen der Dotierung der Halbleiter kommt es zu einer Vergrößerung der effektiven Bandlücke) verschieben sich die Bandkante und die Plasmakante zu höheren Energien und damit zu kleineren Wellenlängen hin. Daher verschiebt sich die Dispersionskurve und es ergibt sich bei der Wellenlänge von 500 nm ein geringerer Brechungsindex n . Bei Nanopartikel-Schichten hängen die optischen Konstanten analog auch von der UV-Behandlung ab. Je länger und je höher die Bestrahlungsdosis ist, umso größer sind auch die optischen Konstanten [247].

4.4.1.2 Alterung

Bei Sol-Gel-Schichten, insbesondere den Nanopartikel-Schichten, tritt im Gegensatz zu gesputterten Schichten eine Art Alterungsprozess auf; der elektrische Widerstand von Schichten, die an Luft gelagert werden, nimmt mit der Zeit zu [248]. Dabei beruht die Erhöhung des elektrischen Widerstandes laut [248] auf der Abnahme der Ladungsträgerdichte und nicht auf einer Änderung der Mobilität der Ladungsträger. Aufgrund der hohen Porositäten und der damit verbundenen größeren Oberfläche können Schichten, die aus vernetzten Nanopartikel bestehen, mehr mit der Umgebungsatmosphäre, d.h. vor allem mit der vorhandenen Feuchtigkeit, Sauerstoff und Verschmutzungen reagieren, was die elektrischen Eigenschaften der Schichten beeinflusst [233]. Der genaue Mechanismus ist noch nicht abschließend geklärt, aber wahrscheinlich lagert sich vor allem Sauerstoff an die Oberflächen an, sodass die während der Reduzierungsbehandlung erzeugten Sauerstofffehlstellen teilweise aufgefüllt werden [25, 30, 233, 249]. Durch eine Temperatur- oder UV-Behandlung kann der elektrische Widerstand der Schichten (zumindest teilweise) wieder verkleinert werden [25, 30, 236, 248].

Die elektrischen Eigenschaften von gesputterten Schichten sind deutlich stabiler als die von Sol-Gel-Schichten und weniger durch die Atmosphäre beeinflussbar [236].

4.4.1.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend dargestellt können mit Sol-Gel-Funktionsschichten aufgrund ihrer Struktur die hervorragenden elektrischen Eigenschaften, die gesputterte Schichten aufweisen, nicht erreicht werden. Funktionsschichten, die über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt werden, weisen deutlich höhere elektrische Widerstände auf, weil die makroskopische Leitfähigkeit wegen der vorhandenen Korngrenzen stark eingeschränkt ist. Die infrarot-optischen Eigenschaften von Sol-Gel-Funktionsschichten sind ebenfalls nicht so gut wie die von gesputterten Schichten, d.h. insbesondere die Reflexionsgrade sind niedriger und die Gesamtemissionsgrade höher. Betrachtet man die Reflexionsgrade von Nanopartikel, klassischen Sol-Gel- und gesputterten Funktionsschichten, weisen insbesondere letztere einen deutlich anderen Verlauf auf. Je höher die Anzahl und Mobilität der freien Ladungsträger ist, bei umso kleineren Wellenlängen beginnt der Anstieg der Reflexionsgrade, umso steiler ist dieser Anstieg und umso höher ist die maximal erreichte Höhe der Reflexionsgrade.

4.4.2 Vergleich der Eigenschaften von ITO- und AZO-Funktionsschichten

Die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von unterschiedlich gefertigten Funktionsschichten hängen natürlich nicht nur vom gewählten Herstellungsprozess und evtl. Nachbehandlungen ab, sondern auch vom verwendeten Material. Da beispielsweise klassische Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten nur mit einer deutlich geringeren Dotierung als klassische Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten hergestellt werden können (siehe Kapitel 4.3), müssen AZO-Funktionsschichten deutlich dicker appliziert werden, um eine vergleichbare Menge an freien Ladungsträgern und damit vergleichbare infrarot-optische und elektrische Eigenschaften zu erzielen. Daher müssen klassische Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten sowohl mit dickeren Einzelschichten als auch, da die maximale Einzelschicht-Dicke durch den Herstellungsprozess beschränkt ist, mit deutlich mehr Einzelschichten hergestellt werden.

Generell können mit AZO-Schichten bisher aber nicht die gleichen infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften wie mit ITO-Schichten realisiert werden. So wurde beispielsweise für ITO von Beweglichkeiten von bis zu $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, für AZO dagegen von Beweglichkeiten nicht größer als $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berichtet [91]. Aufgrund der höheren Mobilitäten und der höheren Ladungsträgerdichte die in ITO vorliegen können, kann in ITO-Schichten grob geschätzt eine vier Mal höhere Leitfähigkeit erreicht werden als in AZO-Schichten [91].

5 Sol-Gel-Prozesse: theoretische Aspekte und Präparation

5.1 Herstellung dünner, transparenter, leitfähiger Schichten

Spektralselektive dünne Schichten auf der Basis von Metalloxiden können, wie bereits in Kapitel 4.4 angedeutet, über eine Vielzahl verschiedener Verfahren hergestellt werden [36]. Die gängigsten Beschichtungstechniken von dünnen, transparenten, leitfähigen Schichten können im Wesentlichen in zwei verschiedene Hauptkategorien unterschieden werden: Beschichtungsverfahren über Gasphasenabscheidung und nasschemische Verfahren [147].

Bei den Verfahren über die Gasphasenabscheidung unterscheidet man wiederum zwischen physikalischen Gasphasenabscheidungen (engl. Physical Vapor Deposition, PVD) und chemischen Gasphasenabscheidungen (engl. Chemical Vapor Deposition, CVD) [215, 250].

Bei den physikalischen Gasphasenabscheidungsverfahren findet die Abscheidung des Gases von einer Quelle auf ein kaltes Substrat unter niedrigen Drücken in einer Probenkammer statt. Das Gas kann dabei durch thermische Verdampfung oder über ein Bombardement einer geeigneten Quelle mittels hochenergetischen Partikeln (Sputtern) erzeugt werden [147, 250]. Zu diesen vakuumbasierten Beschichtungsverfahren zählen somit das Elektronenstrahlverdampfen (engl. electron beam evaporation), das Laserstrahlverdampfen (engl. pulsed laser deposition), das Gleichspannungssputtern oder DC-Sputtern, das Hochfrequenzsputtern (engl. radio frequency sputtering, r.f. sputtering) und das Magnetronsputtern, um nur die wichtigsten Verfahren zu nennen.

Bei den chemischen Gasphasenabscheidungsverfahren werden dagegen auf erhitzten Substraten aufgrund einer chemischen Reaktion die Funktionsschichten abgeschieden. Dabei wird das Gas bei hohen Temperaturen über die Substrate geleitet, wo es sich zersetzt. Es existieren mehrere Gasphasenabscheidungsverfahren; das thermische CVD, Plasma CVD und das Laser CVD. Bei dem thermischen und dem Laser CVD werden hohe Temperaturen benötigt, bei dem Plasma CVD werden die chemischen Reaktionen über die Erzeugung von Plasmen angetrieben, wobei die Temperaturbelastung der Substrate weniger hoch ist [147].

Schichten, die über Gasphasenabscheidungsverfahren hergestellt wurden, weisen zumeist sehr gute elektrische und optische Eigenschaften auf, allerdings sind diese Verfahren wesentlich komplexer als nasschemische Verfahren. Bei nasschemischen Verfahren wird eine flüssige Beschichtungslösung in geeigneter Weise auf die zu beschichtenden Substrate aufgebracht und ausgehärtet, sodass keine Vakuumprozesse oder aufwendigen Apparaturen nötig sind, wie es in der Regel bei Gasphasenabscheidungsverfahren der Fall ist. Zudem sind nasschemische Verfahren, wie der Sol-Gel-Prozess, flexibler bezüglich der Geometrie und der Anzahl der zu beschichtenden Substrate und zeichnen sich darüber hinaus durch eine hohe Schichtqualität aus [147, 233, 248]. So ist es über den Sol-Gel-Prozess beispielsweise auch möglich, die Innenseiten von Röhren homogen zu beschichten [251]. Ein weiterer großer Vorteil der nasschemischen Beschichtungsverfahren ist, dass die Schichten direkt strukturiert werden können, beispielsweise durch Belichtungs- oder durch Druckprozesse [228, 233].

Sämtliche Beschichtungsverfahren, die auf Sol-Gel-Prozessen basieren, zählen zu den nasschemischen Beschichtungsverfahren. Zu den Sol-Gel-Prozessen zählen wiederum neben den klassischen Sol-Gel-Prozessen auch redispergierte Nanopartikel-Sole [252]. Ein Sol stellt dabei laut [253] eine homogene, fein verteilte Dispersion von 10 nm bis 100 nm großen Kolloiden in einem Lösungsmittel dar, wobei die Kolloide aufgrund der Brownschen Bewegung nicht absinken. Derartige nanopartikuläre Dispersionen müssen stabilisiert sein, damit die Wechselwirkung der Partikel untereinander sehr klein ist, sodass eine Aggregation zu größeren Teilchen im Sol vermieden wird [43].

Um Funktionsschichten nasschemisch auf verschiedenen Substraten aufzubringen, haben sich mehrere Techniken etabliert. Sowohl im Labormaßstab als auch in der industriellen Fertigung kommen

als Beschichtungsverfahren das Rakeln, das Foulardieren, das Schleudern bzw. Spin-Coating-Verfahren und das Tauchzieh- bzw. Dip-Coating-Verfahren zum Einsatz. In der vorliegenden Arbeit wurden das Spin-Coating- und vor allem das Dip-Coating-Verfahren verwendet, da diese Verfahren in Verbindung mit den verschiedenen untersuchten Solen einige Vorteile aufweisen.

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die verwendeten Beschichtungsverfahren, d.h. das Dip- und das Spin-Coating-Verfahren erläutert, mit welchen sämtliche Funktionsschichten im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden. Nachdem die Substratvorbereitung erläutert wurde, werden im Anschluss die verwendeten verschiedenen Sol-Gel-Prozesse diskutiert. Dabei werden zunächst bei dem klassischen Sol-Gel-Verfahren die chemischen und theoretischen Aspekte und dann die Präparation der Sole sowie der Funktionsschichten erläutert, bevor auf die theoretischen Aspekte sowie die Präparation der Nanopartikel-Sole und Nanopartikel-Funktionsschichten eingegangen wird.

5.2 Sol-Gel-Beschichtungsverfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Funktionsschichten hauptsächlich über das Dip-Coating-Verfahren aber auch über das Spin-Coating-Verfahren hergestellt. Daher werden im Folgenden diese beiden Beschichtungsverfahren erläutert.

5.2.1 Dip-Coating-Verfahren

Das Dip-Coating-Verfahren ist das meist genutzte Verfahren für industrielle Anwendungen und Anwendungen im Labormaßstab und hat gleich mehrere Vorteile [147, 254]. So können mit diesem einfach prozessierbaren, kostengünstigen und ökonomischen Verfahren mit geringem Materialaufwand auch großflächige, nicht planare oder sogar speziell geformte Substrate wie z.B. Röhren beidseitig homogen beschichtet werden [248, 255 - 257]. Zudem ist das Dip-Coating-Verfahren eines der wenigen Verfahren, welches es ermöglicht beidseitig Beschichtungen zu applizieren [254]. Das Dip-Coating-Verfahren zeichnet sich besonders dadurch aus, dass gedippte Funktionsschichten hohe optische Schichtqualitäten und eine hohe Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften aufweisen, da die Schichten sehr homogen appliziert werden können [147, 248, 258]. Daher wurde dieses Verfahren im Rahmen dieser Arbeit maßgeblich verwendet. Darüber hinaus ist es möglich, Schichten mit einer überraschend kleinen Oberflächenrauigkeit herzustellen, sodass derartige Schichten auch verwendet werden können, um Oberflächenrauigkeiten von Substraten oder von gesputterten Schichten zu glätten [233, 254, 259, 260].

Die Nachteile des Dip-Coating-Verfahrens sind, dass relativ große Lösungsmengen benötigt werden und dass das Behältnis, welches das Sol enthält, während des Beschichtungsvorganges offen ist. Dadurch kann bei längeren Beschichtungsprozessen Lösungsmittel aus dem Sol verdunsten, was die rheologischen Eigenschaften des Sols und schließlich die Schichtdicke der gedippten Funktionsschicht beeinflussen kann.

In Abb. 5.1 ist schematisch der Beschichtungsvorgang beim Dip-Coating-Verfahren dargestellt. Laut [261, 262] kann dieser Vorgang in verschiedene Teilschritte unterteilt werden: das Eintauchen des Substrates, das Verweilen im Sol, das Herausziehen und das Verdampfen des Lösungsmittels.

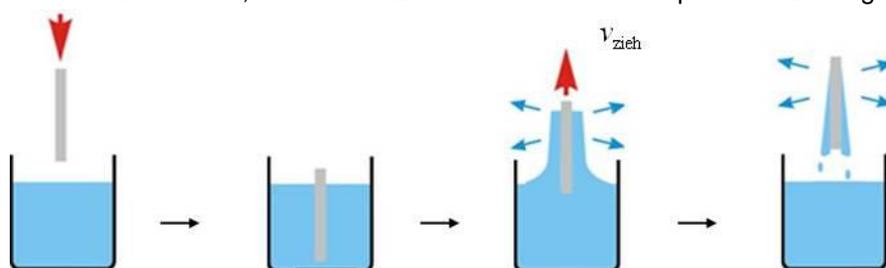


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des Beschichtungsvorganges eines Substrates anhand des Dip-Coating-Verfahrens.

Bei diesem Beschichtungsverfahren wird das saubere, zu beschichtende Substrat mithilfe eines Dip-Coaters in das Sol eingetaucht und nach einer Verweilzeit erschütterungsarm mit einer definierten, konstanten Ziehgeschwindigkeit vertikal aus dem Sol heraus gezogen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für sämtliche Beschichtungslösungen und Substrate eine Verweildauer von 30 s gewählt, sodass die Verwirbelungen, die durch den Eintauchvorgang entstehen, abgeklungen sind und ein Temperatenausgleich zwischen dem Substrat und der Beschichtungslösung stattfinden konnte. Dadurch können Inhomogenitäten in der applizierten Schicht vermieden werden [215].

Während des Herausziehens des zu beschichtenden Substrates bleibt zunächst ein Nassfilm an der Substratoberfläche haften. Die Dicke d_{nass} des applizierten Nassfilmes hängt neben der dynamischen Viskosität η hauptsächlich von der Ziehgeschwindigkeit v_{zieh} ab, mit der das Substrat aus der Beschichtungslösung heraus gezogen wird [215]. Der Zusammenhang ist über die Landau-Levich-Gleichung gegeben [147, 253, 263]:

$$d_{\text{nass}} = c_{\text{dip}} \cdot \frac{(\eta \cdot v_{\text{zieh}})^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} . \quad (5.1)$$

Die weiteren eingehende Faktoren sind die Oberflächenspannung γ an der Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf, die Dichte des Sols ρ , die Erdbeschleunigung g und die Konstante c_{dip} , die für Newtonsche Flüssigkeiten den Wert $c_{\text{dip}} = 0.94$ annimmt [254, 264, 265].

Diese Gleichung beschreibt die Nassfilmdicke des applizierten Sols allerdings nur dann korrekt, wenn die sog. Kapillarzahl C_a [215, 266, 267], die sich aus der dynamischen Viskosität, der Ziehgeschwindigkeit und der Oberflächenspannung zusammensetzt, klein ist:

$$C_a = \frac{\eta \cdot v}{\gamma} < 10^{-2} . \quad (5.2)$$

Da die Ziehgeschwindigkeiten und die Viskosität der verwendeten Sole in dieser Arbeit gering genug sind, ist die Kapillarzahl klein genug und die Landau-Levich-Gleichung (5.1) somit gültig. Da die Viskosität, die Grenzflächenspannung und die Dichte sämtlicher Beschichtungslösungen sich während des Beschichtungsprozesses nicht ändern, weil eine Verdampfung des Lösungsmittels im Sol während des Beschichtungsprozesses vernachlässigbar klein ist, wird die Schichtdicke der Funktionsschichten maßgeblich über die Ziehgeschwindigkeit und die Schichtanzahl bestimmt.

5.2.2 Spin-Coating-Verfahren

Die zuvor aufgezählten Nachteile beim Dip-Coating-Verfahren bestehen beim Spin-Coating-Verfahren nicht, da nur eine vergleichsweise geringe Solmenge hergestellt werden muss und die jeweilige Menge, die auf das Substrat aufgeschleudert wird, stets aus einem verschlossenen Behälter entnommen wird. Allerdings ist der Materialaufwand bezogen auf die tatsächlich applizierte Solmenge beim Spin-Coating-Verfahren deutlich höher, da ein Großteil des hergestellten Sols bei diesem Verfahren durch das Abschleudern verloren geht. Zudem können die Funktionsschichten nur einseitig auf die Substrate appliziert werden und die Funktionsschichten weisen bei den in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel-Solen eine etwas geringere Homogenität auf als die gedippten Funktionsschichten.

Beim Spin-Coating-Verfahren wird die Beschichtungslösung auf ein Substrat aufgetragen, welches horizontal auf einem Drehteller, dem sog. Chuck mittels Vakuum fixiert ist. Durch die Drehung des Substrates wird die Beschichtungslösung gleichmäßig ausgebreitet, sodass eine gleichmäßige Beschichtung des Substrates erfolgt [268]. Das Sol kann dabei auf ein sich drehendes Substrat, oder

auf ein zunächst ruhendes Substrat gegeben werden. Da ein Großteil der aufgetragenen Beschichtungslösung abgeschleudert wird, muss bei der Auftragung immer mehr von der Lösung verwendet werden, als letztendlich auf dem Substrat als Film verbleibt, sodass der Solverbrauch deutlich höher ist als beim Dip-Coating-Verfahren.

Der Beschichtungsvorgang über das Spin-Coating-Verfahren kann in vier Prozessschritte eingeteilt werden: das Auftragen, das Anschleudern, das Abschleudern und die Verdampfung [253, 261, 262, 269]. Diese vier Prozessschritte sind in Abb. 5.2 dargestellt.

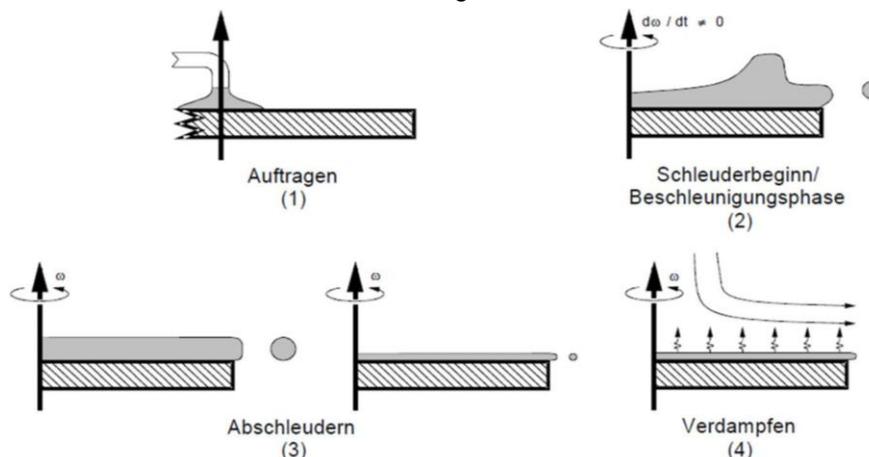


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der vier Prozessschritte beim Spin-Coating-Verfahren (entnommen aus [270]).

Nach der Auftragung der Beschichtungslösung im ersten Schritt erfolgt beim Anschleudern (spin-up) im zweiten Schritt die vollständige Benetzung des Substrates. Sofern die Lösung auf ein ruhendes Substrat aufgebracht wurde, beschleunigt das Substrat während dieses Schrittes auf die endgültige Rotationsgeschwindigkeit. Während des dritten Schrittes, dem Abschleudern (spin-off), wird überschüssige Flüssigkeit durch die auf sie wirkende Zentrifugalkraft nach außen abgeführt, da die Rotation durch die Viskosität der Flüssigkeit auf die Lösung übertragen wird [151]. Bei diesem Schritt dünnt der Flüssigkeitsfilm bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit weiter aus, wobei im Idealfall die Filmhomogenität mit abnehmender Filmdicke zunimmt [151]. Während der Film ausdünnt, nimmt die Menge der überschüssigen Flüssigkeit, die abgeschleudert wird, ab, da der Fließwiderstand umso größer wird, je dünner der Film wird. Der Fließwiderstand nimmt zu, da die Konzentration der nichtflüchtigen Anteile zunimmt und somit die Viskosität steigt [253]. Als vierter Schritt wird die Verdampfung des Lösungsmittels aus der Schicht angeführt. Werden Newtonsche Flüssigkeiten appliziert, die schergeschwindigkeitsunabhängige Viskositäten aufweisen, wird während dem Abschleudern eine gleichmäßig dicke Beschichtung generiert, da die Viskosität sich nicht über das Substrat verändert und die Reibung die Zentrifugalkraft kompensiert [253, 261]. Weist die Beschichtungslösung dagegen eine schergeschwindigkeitsabhängige Viskosität auf, wie das bei Nanopartikel-Solen sehr häufig der Fall ist, ergeben sich außen dünnere Schichten als innen, da die Fliehkraft außen größer ist [253].

Die Abläufe während des Spin-Coatings wurden erstmals von Emslie et al. im Jahr 1958 theoretisch untersucht [151, 271]. Während des Abschleuderns gilt für die zeitabhängige Schichtdicke $d(t)$ folgender Zusammenhang [253, 271]:

$$d(t) = \frac{d_0}{\sqrt{1 + 4 \cdot \rho \cdot v_{\omega}^2 \cdot d_0 \cdot t / 3\eta}} \quad (5.3)$$

Neben der Anfangsdicke d_0 geht auch die Dichte der Beschichtungslösung ρ , die dynamische Viskosität der Lösung η , die Winkelgeschwindigkeit v_ω und die Zeit t ein. Das bedeutet, dass die Schichtdicke abnimmt, je schneller das Substrat rotiert.

5.3 Substratvorbereitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl handelsübliche Kalk-Natron Glas-Substrate als auch Polycarbonat-Substrate, als Beispiel für einen transparenten Kunststoff, mit TCO-Funktionsschichten beschichtet. Die Reinigung der Substrate ist ein essentiell wichtiger Schritt, da auf einem verunreinigten Substrat die aufgetragenen Beschichtungslösungen nicht vollständig benetzen und damit anhaften können und die Funktionsschichten durch die Verunreinigungen auf der Substratoberfläche negativ beeinflusst werden. Verunreinigungen können zu lokalen Defekten in der Schicht, aber auch zu einer verminderten Homogenität der gesamten Schicht führen [93, 147]. Daher wurden je nach verwendetem Substrat spezielle Reinigungsvorgänge durchgeführt [322].

Die verwendeten Glas-Substrate wurden in Anlehnung an industrielle Reinigungsvorgänge nach dem im Folgenden gezeigten Schema gereinigt (siehe Abb. 5.3).

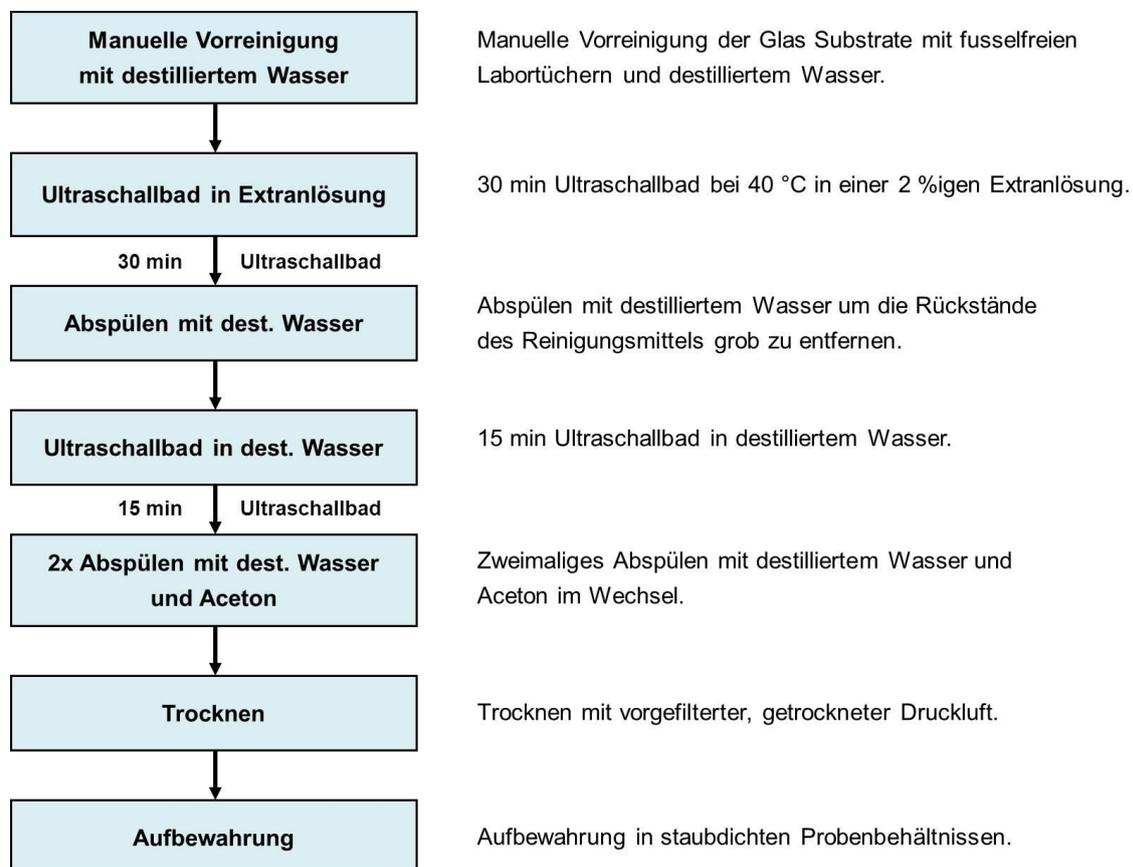


Abb. 5.3: Schema zur Reinigung der verwendeten Glas-Substrate.

Extran® stellt dabei ein chemisches Reinigungsmittel dar, welches eine zuverlässige und rückstandsfreie Reinigung garantiert, indem es sämtliche Verschmutzungen von der Substratoberfläche entfernt und diese in der Badlösung stabilisiert. Damit die Verschmutzungen im Extran-Bad effektiver gelöst werden, wird das Ultraschallbad dabei auf 40 °C erhitzt.

Im Vergleich zu den verwendeten Glas-Substraten weisen Polycarbonat-Substrate nur eine geringe thermische und mechanische Stabilität auf, sodass die Reinigung der PC-Substrate sehr vorsichtig durchgeführt werden muss. Um einen erfolgreichen Reinigungsprozess sicher zu stellen, wurden nur PC-Substrate bezogen und verwendet, die mit einer beidseitigen Schutzfolie versehen waren. Nach

der Entfernung dieser Schutzfolie wurden die Substrate zweimal im Wechsel mit destilliertem Wasser und Isopropylalkohol (IPA) abgewaschen und schließlich mit vorgefilterter, getrockneter Druckluft getrocknet und in staubdichten Probenbehältnissen aufbewahrt.

Mithilfe von Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen wurde die Zuverlässigkeit, aber auch die Notwendigkeit des jeweiligen Reinigungsvorganges an gereinigten und ungereinigten Glas- sowie PC-Substraten überprüft. In der Literatur werden derartige Reinigungsprozesse ebenfalls als zwingend notwendig betrachtet [147, 322, 323].

Um eine Verunreinigung der Sole beim Dip-Coating-Verfahren und generell eine Verunreinigung der Funktionsschichten zu verhindern, wurde jedes Substrat vor der Beschichtung erneut mit Druckluft abgesprüht.

5.4 Sol-Gel-Prozesse: Klassisches Sol-Gel-Verfahren und redispergierte Nanopartikel-Sole

Die klassische Sol-Gel-Technologie ist bereits seit über 160 Jahren Gegenstand der Forschung. Die erste Sol-Gel-Reaktion wurde schon im Jahr 1846 beobachtet, nachdem M. Ebelman zufällig Tetraethylorthosilicat über mehrere Monate hinweg stehen ließ und schließlich feststellte, dass es aufgrund der Luftfeuchtigkeit zu Silica hydrolysiert worden war und fast wie Glas aussah [252, 272, 273]. Die ersten Schichten, die über den klassischen Sol-Gel-Prozess prozessiert wurden, wurden laut [274] von Berger und Geffcken Ende der 1930er Jahre hergestellt [275]. Die Herstellung von spektralselektiven Funktionsschichten auf der Basis von redispergierten Nanopartikel-Solen wird dagegen erst seit Ende des 20. Jahrhunderts erforscht. Die erste Veröffentlichung über Schichten, die anhand von ITO-Nanopartikel-Solen hergestellt wurden, stammt aus dem Jahr 1999 [238].

Wie bereits in Kapitel 4.4 ausführlich diskutiert, weisen TCO-Funktionsschichten, die über das klassische Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, im Vergleich zu Nanopartikel-Funktionsschichten in der Regel bessere infrarot-optische und elektrische Eigenschaften, d.h. insbesondere höhere Reflexionsgrade, niedrigere Gesamtemissionsgrade und niedrigere elektrische Flächenwiderstände auf. Eine vergleichende, schematische Darstellung dieser beiden Sol-Gel-Prozesse ist in Abb. 5.4 gezeigt.

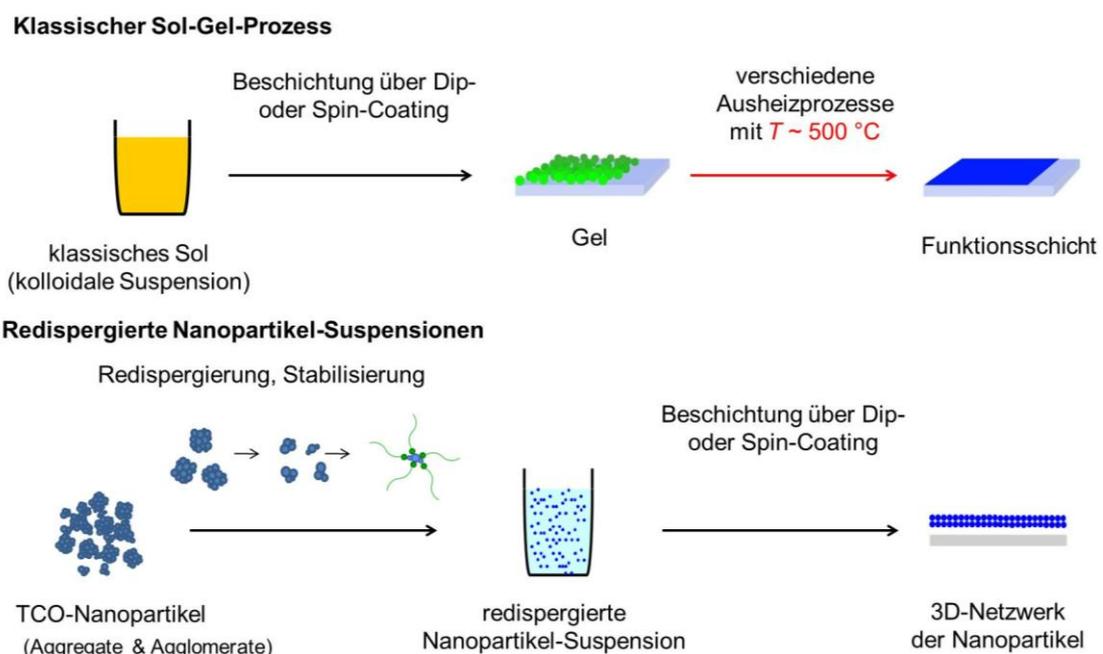


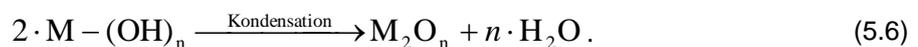
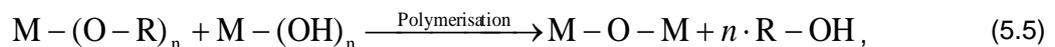
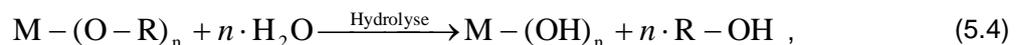
Abb. 5.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Sol-Gel-Prozesse. Oben: Klassischer Sol-Gel-Prozess, bei dem die Kristallisation des verwendeten TCOs während der Schichtherstellung stattfindet. Unten: Verfahren über redispergierte Nanopartikel-Sole, bei dem die Metalloxid-Kristalle bereits vor der Schichtherstellung vorhanden sind.

Der klassische Sol-Gel-Prozess hat allerdings den entscheidenden Nachteil, dass für die Herstellung der kristallinen Funktionsschichten Temperaturen von um die 500 °C notwendig sind, was zur Folge hat, dass nur temperaturstabile Substrate wie Glas mit diesem Verfahren beschichtet werden können. Für die Beschichtung von temperatursensiblen Substraten wie beispielsweise Polycarbonat muss auf das Verfahren über redispergierte Nanopartikel-Sole zurückgegriffen werden. Der fundamentale Vorteil bei diesem Verfahren ist, dass die hohe Temperaturbehandlung, die sowohl für die Kristallisation der Metalloxide als auch für die Bildung der freien Ladungsträger nötig ist, von der eigentlichen Schichtbildung entkoppelt ist [30, 257]. Das bedeutet, dass bei den Nanopartikel-Solen vollständig kristallisierte Metalloxidpartikel verwendet werden, welche bereits die gewünschten elektrischen und optischen Eigenschaften besitzen [276]. Diese Metalloxidpartikel werden in ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch eingebracht, mit Stabilisatoren und Vernetzermolekülen versetzt und anhand von geeigneten Dispergierschritten redispergiert. Nachdem das fertige Sol auf ein Substrat appliziert wurde, kann dieser Nassfilm mittels UV-Licht bei Raumtemperatur ausgehärtet werden, was eine Beschichtung temperatursensibler Substrate ermöglicht [277].

Im Folgenden werden die theoretischen und chemischen Aspekte des klassischen Sol-Gel-Prozesses, als auch dem Prozess über redispergierte Nanopartikel-Sole detailliert erläutert.

5.4.1 Klassischer Sol-Gel-Prozess

Beim klassischen Sol-Gel-Prozess, wie er im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, werden Vorstufenverbindungen in einem oder mehreren Lösungsmitteln gelöst, sodass sich durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen Molekülcluster ausbilden. Die ablaufenden chemischen Prozesse werden durch die folgenden, grundlegenden Gleichungen beschrieben [36, 215, 253, 278]:



Bei der Ausbildung der Molekülcluster wird dabei abhängig vom pH-Wert des Sols entweder die Ausbildung eines Netzwerkes oder ein Partikelwachstum begünstigt [279].

Wird ein klassisches Sol über das Dip-Coating-Verfahren auf ein Substrat aufgebracht, wie das in Kapitel 5.2.1 erläutert wurde, fließt der applizierte Nassfilm teilweise von der Substratoberfläche ab und wird dabei zunächst immer dünner (Newtonsches Fließverhalten). Zudem verdunstet (unabhängig vom gewählten Beschichtungsvorgang) mit dem Beginn der Beschichtung ein Teil des Lösungsmittels, sodass die Konzentration der schichtbildenden Substanzen zunimmt und sich die Solpartikel einander immer weiter annähern [280]. Unterschreiten die einzelnen Solpartikel zueinander schließlich einen Abstand der in der Größe des sog. kritischen Radius liegt, schlägt die Abstoßung der in den anorganischen Solen elektrostatisch stabilisierten Solpartikel aufgrund des Stern-Potentials in eine Anziehung um. Dadurch werden die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen vorangetrieben, sodass der Gelierungsprozess beginnt, bei dem eine Vernetzung der Solpartikel zu einem Gel stattfindet. In Abb. 5.5 (a) ist das Sternpotential und in Abb. 5.5 (b) die Gelbildung beim Dip-Coating-Vorgang mit den elektrostatisch stabilisierten Solpartikel dargestellt. Die Gelbildung nach der Beschichtung über das Spin-Coating-Verfahren läuft völlig analog ab.

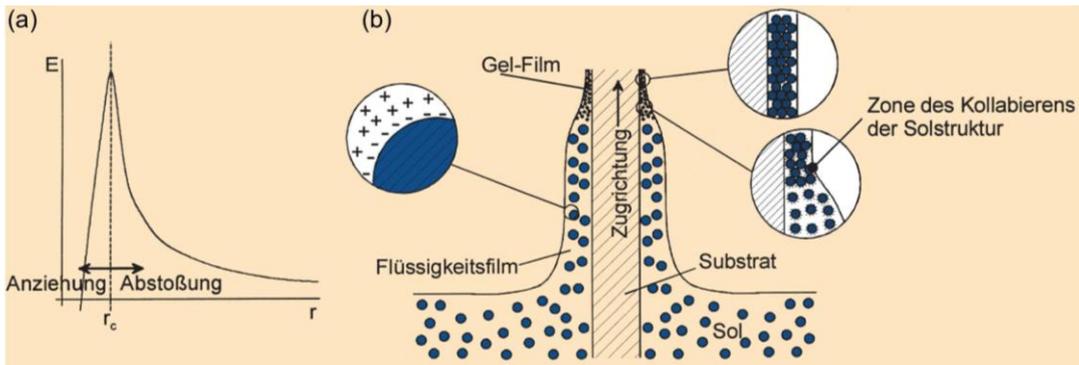


Abb. 5.5: (a): Die freie Enthalpie des Systems E in Abhängigkeit vom Abstand r der Solpartikel zueinander stellt das Sternpotential dar. Wird der kritische Radius r_c unterschritten, stoßen sich die Solpartikel nicht mehr ab, sondern ziehen sich gegenseitig an. (b): Beschichtung eines Substrates über das Dip-Coating-Verfahren. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels nähern sich die Partikel immer weiter an, sodass eine Gelbildung eintritt (entnommen aus [43]).

Durch die Vernetzung verliert die Beschichtung ihre Fließfähigkeit, sodass der viskose Sol-Film in eine feste Gel-Schicht übergeht. Das beim Trocknen entstehende Gel besteht aus einem durchgängigen Skelett, welches eine flüssige Phase einschließt. Der Flüssigkeitsanteil in noch nassen Gel-Filmen ist dabei sechs- bis siebenmal höher als der von festen Bestandteilen, weshalb diese Gele eine weiche Konsistenz aufweisen [215, 281]. Sämtliche beschriebenen Vorgänge während und kurz nach dem Beschichten sind in Abb. 5.6 am Beispiel des Dip-Coating-Verfahrens gezeigt. In dieser Abbildung ist ebenfalls die Landau-Levich-Gleichung gezeigt, die für die verwendeten Sole die Dicke der applizierten Nassfilme beschreibt.

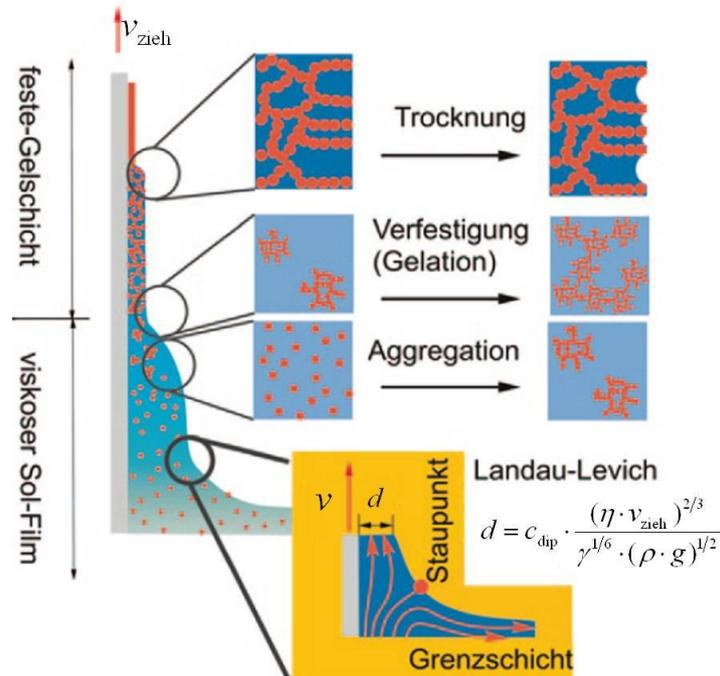


Abb.5.6: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Applizieren eines klassischen Sols anhand des Dip-Coating-Verfahrens (entnommen aus [51]).

Das weitere Trocknen der applizierten Schichten findet in einem mit Druckluft durchströmten Ofen bei Temperaturen statt, die dem jeweils verwendeten Material angepasst sind. Dadurch wird das Heraustreiben der Lösungsmittel und des Wasserdampfes unterstützt, wodurch Polymerisationsprozesse begünstigt werden [215]. Der gesamte Trocknungsprozess erfolgt dabei in zwei Phasen [253, 282]. In der ersten Phase wird sämtliche Flüssigkeit an die Oberfläche der Beschichtung transportiert wo sie verdunstet, wodurch die Beschichtung schrumpft. Zudem verdichtet

sich der Film und formt ein polymeres Netzwerk. Die zweite Phase des Trocknungsprozesses beginnt dann, wenn dieses Netzwerk steif genug ist und dem von der Flüssigkeit ausgeübten Druck widerstehen kann, sodass der Film nicht mehr weiter schrumpft. Nun beginnt der Flüssigkeitsmeniskus in die Poren zu wandern, während die Flüssigkeit weiter verdampft. Nachdem die Flüssigkeit vollständig verdampft ist, wird die Schicht gesintert. Dabei verändert sich die Mikrostruktur der applizierten Beschichtungen und sie werden verdichtet. Um Funktionsschichten mit optimierten Eigenschaften zu applizieren, muss der Trocknungsprozess dem verwendeten Sol angepasst werden.

Von den in dieser Arbeit verwendeten Silica-, ITO- und AZO-Sole werden im Folgenden zunächst die chemischen und theoretischen Aspekte, die Präparation der Sole und schließlich die Herstellung der jeweiligen Funktionsschichten diskutiert.

Für die Herstellung von spektralselektiven klassischen Sol-Gel-ITO- und -AZO-Funktionsschichten sind, abhängig vom verwendeten Sol, mehrere Beschichtungszyklen und Ausheizverfahren notwendig. Bevor die klassischen Sol-Gel-ITO- oder -AZO-Funktionsschichten appliziert wurden, wurde jeweils eine Silica-Diffusionsbarriere direkt auf den verwendeten Glas-Substraten appliziert. Auf diese Silica-Diffusionsbarriere werden anschließend sukzessiv die gewünschte Anzahl an TCO-Schichten aufgebracht. Die Substrate werden dabei nach der Applizierung jeder einzelnen Schicht einem Zwischenheizprozess unterworfen. Durch das Zwischenheizen wird bereits ein Großteil der Flüssigkeit, die in den Gelen enthalten war, ausgetrieben und die Kristallisation der einzelnen TCO-Schichten wird begünstigt. Nachdem die letzte Schicht appliziert und dem Zwischenheizprozess unterworfen wurde, durchläuft das Substrat erneut einen Ausheizprozess, das sog. Endheizen. Bei diesem Endheizprozess wird das restliche Lösungsmittel vollständig ausgetrieben und die Kristallisation der Funktionsschicht abgeschlossen. Zudem findet während des Endheizens eine Reduzierung, d.h. eine Erzeugung von Sauerstofffehlstellen in den ITO- und AZO-Funktionsschichten statt, um die infrarot-optischen und elektrischen Schichteigenschaften zu optimieren.

Sämtliche über das klassische Sol-Gel-Verfahren applizierten Schichten wurden über das Dip-Coating-Verfahren hergestellt und alle Zwischen- sowie die Endheizprozesse wurden im Computer gesteuerten Rohrofen R59/5/S der Firma Nabertherm durchgeführt. Dieser ist an ein Gasmischpanel angeschlossen, um komplexe Temperaturverläufe unter verschiedenen Gasatmosphären realisieren zu können.

5.4.1.1 Silica

5.4.1.1.1 Chemische und theoretische Aspekte

Alle Funktionsschichten, deren Herstellung über das klassische Sol-Gel-Verfahren erfolgte, wurden auf Kalk-Natron Gläser der Glaswarenfabrik Kerl Hecht appliziert. Diese Gläser bestehen laut Herstellerangaben neben Siliziumdioxid (SiO_2), welches einen Anteil von 72.20 % aufweist, auch zu 14.30 % aus Natriumoxid (Na_2O), zu 6.40 % aus Calciumoxid (CaO), zu 4.30 % aus Magnesiumoxid (MgO), zu jeweils 1.20 % aus Kaliumoxid (K_2O) bzw. aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) sowie aus Schwefeltrioxid (SO_3 , 0.30 %) und Eisenoxid (Fe_2O_3 , 0.03 %). Um zu verhindern, dass bei den Zwischen- und Endheizprozessen der ITO- und AZO-Funktionsschichten Kationen, vor allem Na^+ , Ca^{2+} - und K^+ -Ionen, von den Glas-Substraten in die Funktionsschichten eindiffundieren und dort als geladene Störstellen die elektrischen und infrarot-optischen Eigenschaften beeinträchtigen, wurden alle verwendeten Glas-Substrate mit einer sog. Silica-Diffusionsbarriere versehen. Neben ihrer Eigenschaft als Sperrschicht hat die Silica-Diffusionsbarriere des Weiteren den Vorteil, dass sie auch mikroskopische Unebenheiten auf der Oberfläche, d.h. Oberflächenrauigkeiten der verwendeten Glas-Substrate ausgleicht. Zudem konnte in vorhergehenden Arbeiten gezeigt werden, dass der Gesamtemissionsgrad von ITO-Funktionsschichten auf Glas-Substraten im infraroten Spektralbereich weiter gesenkt werden kann, wenn die verwendeten Glas-Substrate mit einer Silica-Schicht versehen sind [283]. Bei den Gesamtemissionsgraden von AZO-Funktionsschichten kann dagegen kein

merklicher Einfluss der Silica-Schichten beobachtet werden [283]. Trotzdem wurden auch sämtliche AZO-Funktionsschichten im Rahmen dieser Arbeit auf Glas-Substraten appliziert, die mit einer Silica-Diffusionsbarriere versehen worden waren.

Als Vorstufenverbindung kommt für das verwendete Silica-Sol Tetraethylorthosilicat ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ – auch Tetraethoxysilan genannt, kurz TEOS) zum Einsatz. In Abb. 5.7 ist die chemische Struktur eines TEOS-Moleküls gezeigt. Ein TEOS-Molekül besteht aus einem Siliziumatom (Si), welches tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben ist, wobei an jedes Sauerstoffatom jeweils eine Ethyl-gruppe angelagert ist.

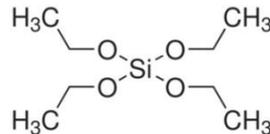
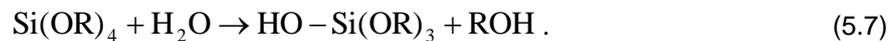


Abb. 5.7: Schematische Darstellung eines Tetraethoxysilan- (TEOS-) Moleküls.

Wird zu TEOS Wasser und ein Katalysator gegeben, setzen Hydrolysereaktionen ein, bei denen ein Sauerstoff mit angelagertem Ethylrest (im Folgenden als „R“ bezeichnet) abgespalten und durch eine OH-Gruppe ersetzt wird [253]:



Diese Hydrolysereaktion mit der anschließenden Substitution ist schematisch in Abb. 5.8 dargestellt.



Abb. 5.8: Schematische Darstellung einer Hydrolysereaktion, bei der ein Sauerstoff mit angelagertem Ethylrest „R“ abgespalten und durch eine OH-Gruppe ersetzt wird (entnommen aus [284]).

Parallel zu den Hydrolysereaktionen, die an allen vier Bindungen des TEOS-Moleküls stattfinden können, setzen auch Kondensationsreaktionen ein. Von zwei Molekülen, die jeweils mindestens eine hydrolysierte Endgruppe aufweisen, spaltet sich von der einen hydrolysierten Endgruppe ein Wasserstoffatom und von einer hydrolysierten Endgruppe des anderen Moleküls eine OH-Gruppe ab (siehe Abb. 5.8). Dadurch entsteht einerseits eine chemisch stabile Si-O-Si-Brücke und andererseits ein Wassermolekül, welches wieder für weitere Hydrolysereaktionen zur Verfügung steht, was über folgende Reaktionsgleichung beschrieben wird:



Zur Veranschaulichung ist in Abb. 5.9 ein derartiges Reaktionsschema gezeigt.



Abb. 5.9: Schematische Darstellung einer Kondensationsreaktion bei der ein Wassermolekül abgespalten und eine chemisch stabile Si-O-Si-Brücke gebildet werden (entnommen aus [284]).

Da diese Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen an allen Endungen des TEOS-Moleküls stattfinden können, stellen sie die Grundlage eines Polymerisationsprozesses dar, bei dem Komplexe bestehend aus einigen hundert bis tausend Molekülen entstehen können. Dabei hängt die Art des Wachstums vom pH-Wert der Lösung ab in der die Reaktionen ablaufen. In basischen Lösungen wird das Partikelwachstum und in sauren Lösungen dagegen eine verzweigte Netzwerkbildung begünstigt [285]. Beim Trocknen der Silica-Beschichtung entsteht durch die Vernetzung der einzelnen Cluster ein Gel, welches beim Ausheizprozess zu der Silica-Diffusionsbarriere gesintert wird.

5.4.1.1.2 Präparation der Silica-Sole

In Abb. 5.10 ist der Präparationsprozess für 120 ml beschichtungsfähiges Silica-Sol dargestellt. Der Herstellungsablauf für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Silica-Sol wurde auf der Grundlage von [253] erarbeitet.

Das fertige Sol ist über mehrere Monate hinweg stabil, sofern es lichtgeschützt und luftdicht verschlossen aufbewahrt wird. Allerdings wurde spätestens nach zweimonatiger Verwendung ein neues Sol hergestellt, um eine fortschreitende Gelierung im Sol und damit eine Veränderung der Silica-Diffusionsbarriere ausschließen zu können.

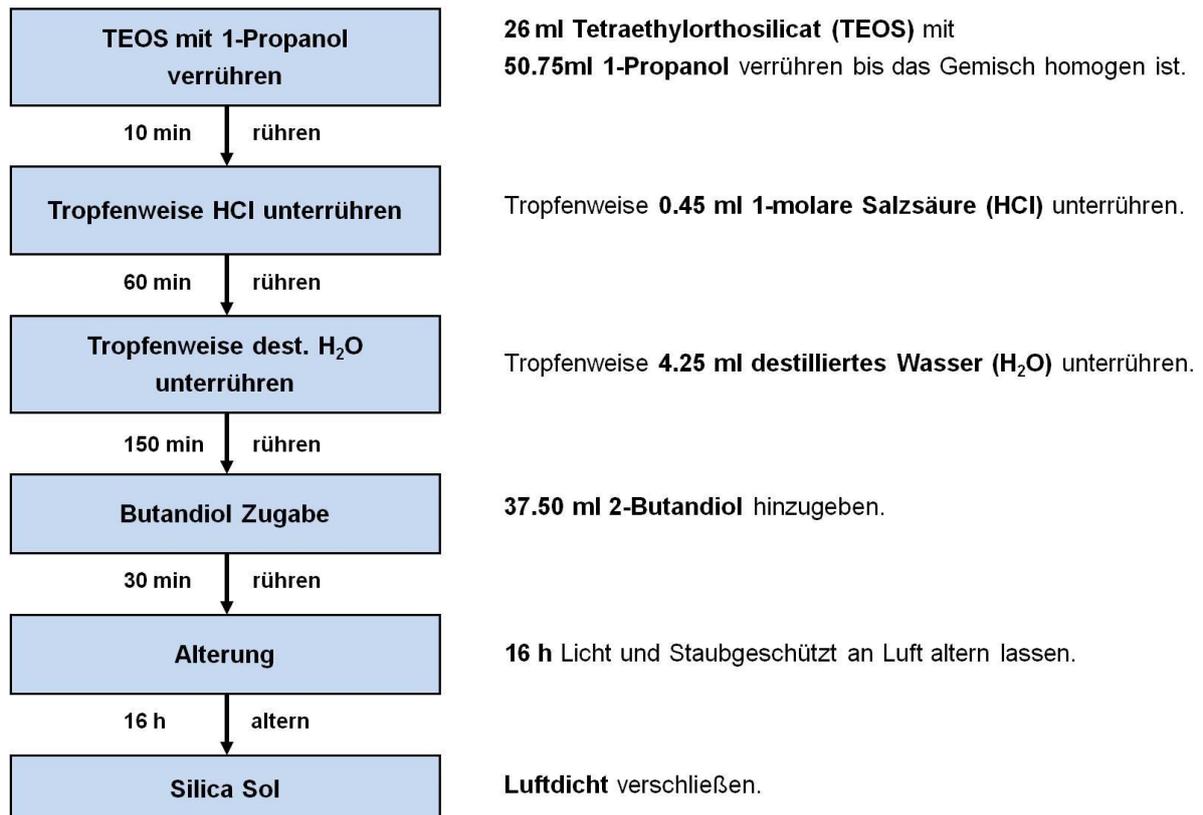


Abb. 5.10: Schema zur Herstellung von 120 ml beschichtungsfähigem Silica-Sol.

5.4.1.1.3 Herstellung der Silica-Diffusionsbarrieren

Sämtliche Silica-Diffusionsbarrieren wurden über eine Einfach-Beschichtung der Glas-Substrate mit dem zuvor beschriebenen Silica-Sol realisiert. Die Silica-Diffusionsbarrieren wurden jeweils mit einer Ziehgeschwindigkeit von 140 mm/min gedippt. Die beschichteten Substrate wurden anschließend mit einer Heizrate von 200 °C/h auf 500 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 30 min konstant gehalten, bevor die Substrate bei einer durchschnittlichen Abkühlrate des Ofens von ca. 100 °C/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Während des gesamten Prozesses wurde Druckluft durch den Rohrofen geleitet. In Tab. 5.1 ist das Ausheizverfahren der Silica-Schichten gezeigt.

Tab. 5.1: Ausheizverfahren der Silica-Diffusionsbarrieren auf den verwendeten Kalk-Natron Glas-Substraten.

Heizintervall	t_{Dauer} [min]	T_{Start} [°C]	T_{End} [°C]	Gasatmosphäre
1	150	Raumtemp.	500	Druckluft
2	30	500	500	Druckluft
3	~ 300	500	Raumtemp.	Druckluft

Bis zu Temperaturen von ca. 250 °C erfolgt der Gelierungsvorgang der Silica-Schichten und die Lösungsmittelrückstände werden vollständig ausgetrieben. Bei höheren Temperaturen verdichten sich die Schichten zunehmend, die Porosität nimmt ab, bis bei 500 °C die Kristallisation abgeschlossen ist. Damit die Kristallisation vollständig erfolgen kann, werden die beschichteten Substrate im zweiten Heizintervall für 30 min bei 500 °C gehalten, bevor sie im dritten Heizintervall abkühlen.

5.4.1.2 ITO

5.4.1.2.1 Chemische und theoretische Aspekte

Bei der Herstellung der ITO-Sole kamen anorganische Metallsalze als Vorstufenverbindungen zum Einsatz. In der Literatur werden zwar häufiger Metallalkoholate als Vorstufenverbindungen beschrieben, allerdings sind anorganische Metallsalze besser verfügbar und kostengünstiger, weshalb diese in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden [253, 286, 287]. Darüber hinaus sind anorganische Metallsalze einfacher zu verarbeiten, da Metallalkoholate, d.h. die Salze aus Metall-Kationen und Alkohol-Anionen, reaktiver sind [283].

Aus diesen Gründen wurde als Vorstufenverbindung Indium(III)-Nitrat ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) verwendet, welches schematisch in Abb. 5.11 dargestellt ist.

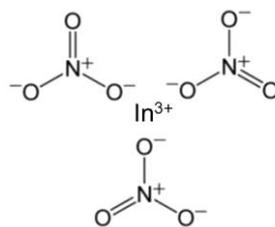
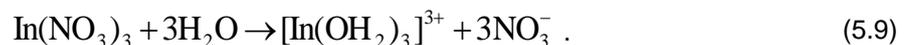


Abb. 5.11: Schematische Darstellung von Indiumnitrat.

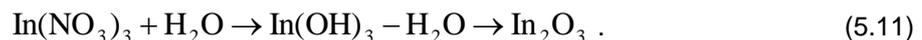
Gibt man diese Vorstufenverbindung in ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, wird es durch das vorhandene Wasser im Lösungsmittel aufgelöst, da die In^{3+} -Ionen durch die hohe Elektronegativität der freien Sauerstoff Elektronen im Wassermolekül stark gebunden werden:



Bei dieser Reaktion findet eine Ladungsverlagerung der Elektronen zum Indium hin statt, sodass die Wasserstoffatome reaktiver werden. Dadurch kann diese Verbindung, je nachdem wie sauer das Sol und wie stark die Ladungsverlagerung ist, durch eine Hydrolysereaktion Protonen abspalten [253]:



Aus der Vorstufenverbindung, dem Indium(III)-hydroxid $\text{In}(\text{OH})_3$, bildet sich allerdings erst bei hohen Temperaturen, d.h. beim Ausheizen der applizierten Nassfilme und nicht im Sol, kristallines Indiumoxid (In_2O_3) aus. In der folgenden, nicht stöchiometrischen Reaktionsformel ist die Gesamtreaktion des Prozesses anschaulich dargestellt [288]:



Um ein beschichtungsfähiges Sol zu erhalten, bei welchem die beschriebene, fortschreitende Aggregation der Solpartikel zu einem vollständigen Gelkörper verhindert oder zumindest hinausgezögert wird, müssen der Beschichtungslösung Komplexbildner bzw. Stabilisatoren zugegeben werden. Dafür können unter anderem Carbonsäuren verwendet werden [286]. Als Beispiel ist im Folgenden die Reaktion mit Essigsäure (CH_3COOH) gezeigt:



Anstelle von oder zusätzlich zu Carbonsäuren können aber auch β -Diketone verwendet werden [286].

Ein Beispiel dafür ist Acetylaceton ($\text{CH}_3\text{COCHC}(\text{OH})\text{CH}_3$):



Die Reaktion des Indiumnitrates mit den zugegebenen Komplexbildnern bzw. Stabilisatoren zögert die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen soweit hinaus, dass die Gelierung verhindert wird und das Sol über einen langen Zeitraum stabil und beschichtungsfähig bleibt.

Eine Dotierung des Indiumoxides mit Zinn wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die Zugabe von Zinn(IV)-chlorid SnCl_4 realisiert. Dabei ist eine homogene Verteilung der Sn^{4+} -Ionen in der applizierten Funktionsschicht durch eine homogene Verteilung der Ionen im Sol gewährleistet [283].

5.4.1.2.2 Präparation der ITO-Sole

Der Herstellungsprozess eines ITO-Sols mit einem Dotierungsverhältnis von 20 % ($\text{In} : \text{Sn} = 80 : 20$) und einer Gewichtskonzentration von 10 wt.% bezogen auf die Gesamtmasse ist exemplarisch in Abb. 5.12 gezeigt.

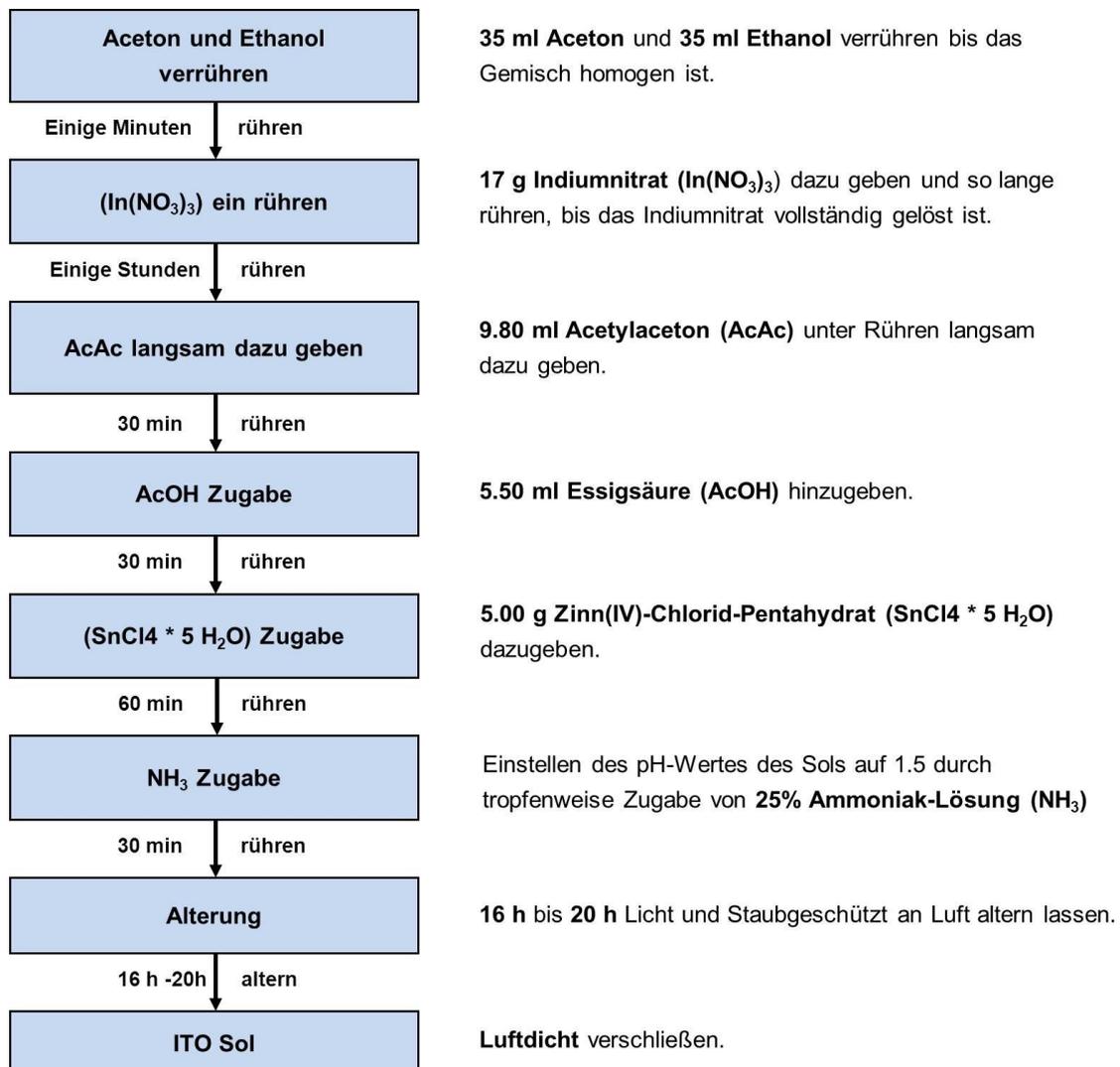


Abb. 5.12: Schema zum Herstellungsprozess eines ITO-Sols mit einem Dotierungsverhältnis von 20 % ($\text{In} : \text{Sn} = 80 : 20$) und einer Gewichtskonzentration von 10 wt.% bezogen auf die Gesamtmasse.

Bei ITO-Solen hat es sich als Vorteil erwiesen, ein Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Ethanol zu verwenden. Aufgrund der unterschiedlichen Siedetemperaturen der Lösungsmittel ist so ein gleichmäßiges Verdichten der Funktionsschicht während des Verdampfens des Lösungsmittels nach

dem Beschichtungsvorgang möglich, sodass homogenere Schichten präpariert werden können. Als Stabilisator kommt Acetylaceton und als Komplexbildner Essigsäure zum Einsatz.

ITO-Sole, die nach diesem Herstellungsprozess gefertigt wurden, sind für mehrere Monate stabil. Um den Einfluss einer fortschreitenden Gelierung innerhalb des Sols auszuschließen und um die Reproduzierbarkeit der Funktionsschichten zu gewährleisten, wurden die Beschichtungslösungen allerdings nicht länger als zwei Monate verwendet.

5.4.1.2.3 Herstellung der ITO-Funktionsschichten

Die ITO-Funktionsschichten wurden (sofern nicht anders angegeben) mit einer Ziehgeschwindigkeit von 200 mm/min gedippt, da bei dieser Geschwindigkeit rissfreie, homogene Schichten appliziert werden können, die optimierte infrarot-optische und elektrische Eigenschaften aufweisen. Der Zwischenheizprozess der ITO-Funktionsschichten ist in Tab. 5.2 gezeigt.

Tab. 5.2: Zwischenheizverfahren der klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten.

Heizintervall	t_{Dauer} [min]	T_{Start} [°C]	T_{End} [°C]	Gasatmosphäre
1	20	150	150	Druckluft
2	60	150	480	Druckluft
3	30	480	480	Druckluft
4	~ 300	480	Raumtemp.	Druckluft

Es zeigte sich, dass es für die Optimierung der Schichteigenschaften von ITO von Vorteil ist, wenn die beschichteten Substrate in einen auf 150 °C vorgeheizten Rohrofen gegeben und bei dieser Temperatur für 20 min gehalten werden [283]. Dadurch wird der Gelierungsvorgang der ITO-Beschichtungen vorangetrieben und die Entfernung der Lösungsmittel unterstützt. Die ausgetriebenen Lösungsmittel werden durch den Luftstrom von ca. 40 l/h aus dem Rohrofen entfernt. Anschließend wird innerhalb einer Stunde die Temperatur auf 480 °C erhöht und diese Temperatur schließlich für 30 min gehalten. Der Abkühlvorgang der ITO-Schichten muss relativ langsam ablaufen und es müssen plötzliche größere Temperaturschwankungen vermieden werden, da sonst mechanische Spannungen auftreten, die zu einer unerwünschten Rissbildung führen können.

Nachdem die gewünschte Schichtanzahl erreicht und der letzte Zwischenheizprozess durchgeführt wurde, erfolgt der Endheizprozess, der für die ITO-Funktionsschichten in Tab. 5.3 dargestellt ist.

Tab. 5.3: Optimiertes Endheizverfahren der klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten.

Heizintervall	t_{Dauer} [min]	T_{Start} [°C]	T_{End} [°C]	Gasatmosphäre
1	60	Raumtemp.	300	Sauerstoff
2	3	300	300	Argon
3	45	300	420	Varigon
4	30	420	420	Varigon
5	3	420	420	Argon
6	~ 300	420	Raumtemp.	Kohlenstoffdioxid

Der Endheizprozess setzt sich aus mehreren Phasen mit unterschiedlichen Gasatmosphären zusammen. Während des ersten Heizintervalls werden die Substrate mit reinem Sauerstoff umspült, statt wie beim Zwischenheizprozess mit Druckluft. Dadurch soll zum einen die restlose Entfernung von jedweden organischen Rückständen im Schichtsystem begünstigt und zum anderen eine gute kristallographische Verbindung zwischen den aufgetragenen Einzelschichten gefördert werden.

Darüber hinaus fördert die Sauerstoff-Atmosphäre ein Wachstum der Kristallite, sodass sowohl der Transmissionsgrad als auch der Reflexionsgrad erhöht werden [63]. Durch das Überangebot von Sauerstoff findet aber auch ein Auffüllen von Zwischengitterplätzen in der Kristallstruktur des Indiumoxides statt, sodass einige Indiumatome von mehr als den üblichen sechs Sauerstoffatomen koordiniert sind. Derartig in die Kristallstruktur eingebaute Sauerstoffatome stellen neutrale Störstellen dar, die die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der ITO-Schichten verschlechtern. Um diese aus den Funktionsschichten zu entfernen werden die beschichteten Substrate in den Heizintervallen 3 und 4 mit Varigon umspült. Varigon stellt ein Gasgemisch aus 95 % Argon und 5 % Wasserstoff dar, wodurch dieses Gas reduzierend auf die Funktionsschichten wirkt. Durch diese Reduzierungsbehandlung werden nicht nur die auf Zwischengitterplätzen überzählig eingebauten, sondern auch weitere Sauerstoffatome aus dem Gitter entfernt. Dadurch werden die gewünschten Sauerstofffehlstellen erzeugt, was die Ladungsträgerdichte der Funktionsschichten erhöht und damit die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften verbessert [63]. Die Temperatur während des Reduzierungsvorgangs darf nicht zu hoch gewählt werden, da sonst metallisches Indium gebildet wird und sich die Funktionsschichten schwarz verfärben.

Während des Abkühlvorganges werden die Substrate schließlich mit Kohlenstoffdioxid umspült. Dadurch wird ein restloses Entfernen redundanter Sauerstoffatome innerhalb des Schichtsystems begünstigt und zudem die elektrische Leitfähigkeit der erzeugten Gesamtfunktionsschicht erhöht [325, 326].

Um eine explosive Vermischung von Sauerstoff und Varigon zu vermeiden und um ungewollte Reaktionen zu verhindern, wird während der kurzen Heizintervalle 2 und 5 Argon durch den Rohrofen geleitet.

5.4.1.3 AZO

5.4.1.3.1 Chemische und theoretische Aspekte

Auch bei der Herstellung der AZO-Sole kamen aus den gleichen Gründen wie bei den ITO-Solen anorganische Salze, d.h. im Rahmen dieser Arbeit Zinkacetat-Dihydrat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und für die Dotierung Aluminiumnitrat-Nonahydrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, als Vorstufenverbindung zum Einsatz [45]. In Abb. 5.13 ist die chemische Struktur von Zinkacetat, Aluminiumnitrat sowie Diethanolamin (welches als Stabilisator verwendet wurde) gezeigt.

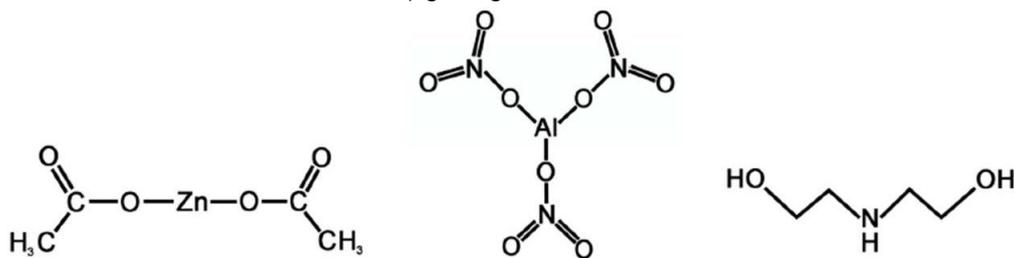
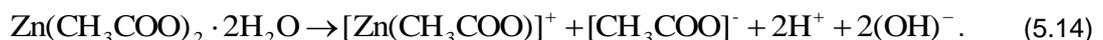


Abb. 5.13: Chemische Struktur von Zinkacetat (links), Aluminiumnitrat (Mitte) und Diethanolamin (rechts).

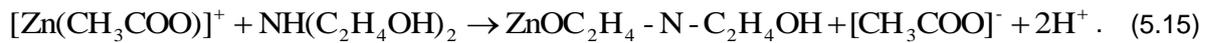
Bei der Herstellung der Beschichtungslösung hydrolysiert das Zinkacetat, welches das Zinksalz der Essigsäure (CH_3COOH) darstellt, im Lösungsmittel und es bildet sich ein Zink-Monoacetat [289]:



Dabei reagiert das Acetat-Ion ($[\text{CH}_3\text{COO}]^-$) mit einem Proton (H^+) zu Essigsäure, welche beim Ausheizen der beschichteten Substrate aus der Funktionsschicht verdampft [290].

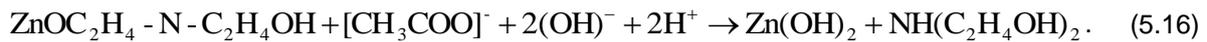
AZO-Sole werden ebenfalls stabilisiert um die Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zu kontrollieren und ein Ausfallen des Sols zu verhindern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Stabilisator Diethanolamin ($\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, kurz DEA) verwendet [45, 202, 291,

292]. DEA bildet mit dem Zink-Monoacetat eine stabilere Vorstufenverbindung im Sol, indem es als Ligand fungiert [253, 289]:



Auch bei diesem Reaktionsschritt reagiert das entstehende Acetat-Ion mit einem Proton zu Essigsäure, welche beim Ausheizen verdampft. Die Verwendung von DEA als Stabilisator hat den Vorteil, dass die Löslichkeit des Zinkacetats im Lösungsmittel verbessert und damit der Herstellungsprozess des Sols beschleunigt wird.

Im weiteren Reaktionsverlauf reagiert das mit DEA stabilisierte Zink-Ion mit den in Reaktionsschritt (5.14) entstanden Hydroxid-Ionen zu Zinkhydroxid [290, 293]:



Aus dem Zinkhydroxid entsteht schließlich bei höheren Temperaturen Zinkoxid, wobei der dafür notwendige Sauerstoff aus der Luft, bzw. der Umgebungsluft genommen wird [290]. Diese Reaktion ist in der folgenden nicht stöchiometrischen Reaktionsgleichung veranschaulicht:



Bei höheren Temperaturen findet zudem eine Thermolyse des Zinkacetats zu Zinkoxid statt, sodass auch Zinkacetat, welches in der Beschichtungslösung nicht hydrolysiert vorliegt, Zinkoxid bildet [294]. Der Reaktionsverlauf ist in folgender Gleichung dargestellt:



Für die Dotierung des Zinkoxides mit Aluminiumatomen wurde den Solen im Rahmen dieser Arbeit Aluminiumnitrat-Nonahydrat zugegeben, welches das Aluminiumsalz der Salpetersäure darstellt. Im Lösungsmittel durchläuft das eingebrachte Aluminium ebenfalls Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, sodass das Al^{3+} -Ion vom Nitratrest getrennt und schließlich anstelle eines Zn^{2+} -Ions im ZnO-Kristallgitter eingebaut wird.

Bei AZO-Solen führt eine homogene Verteilung der Dotierungsatome im Sol ebenfalls zu einer homogenen Dotierung der Funktionsschicht.

5.4.1.3.2 Präparation der AZO-Sole

Der in Abb. 5.14 gezeigte Herstellungsprozess der verwendeten AZO-Sole mit einer Dotierungskonzentration von 0.75 at.% wurde auf der Basis von [291] erarbeitet und in vorangegangenen Arbeiten konsequent weiter entwickelt [283].

Für die Herstellung von AZO-Solen wird als Lösungsmittel reines IPA verwendet, da sich ein Lösungsmittelgemisch, wie es bei ITO-Solen verwendet wird, aufgrund einer geringeren Solstabilität nicht bewährt hat. Durch die Zugabe des Stabilisators Diethanolamin (DEA) wird die Löslichkeit des Zinkacetats erhöht und das Gemisch aus Lösungsmittel und Vorstufenverbindung klar auf. Zudem hat die Verwendung von DEA den Vorteil, dass derartig hergestellte AZO-Funktionsschichten eine sehr hohe Transparenz und eine eindeutig bevorzugte Kristallorientierung in der [100]-Kristallrichtung aufweisen, wodurch die Leitfähigkeit der Schichten begünstigt wird [324]. Für die Aluminium Dotierung des Zinkoxides wird Aluminiumnitrat-Nonahydrat verwendet. Die abschließende Wärmebehandlung begünstigt das vollständige Auflösen des Aluminiumnitrates.

Das fertige Sol ist luftdicht verschlossen und lichtgeschützt aufbewahrt ebenfalls mehrere Monate stabil. Bei verschiedenen AZO-Solen sind dennoch gelegentlich einige Kristalle aus dem Sol ausgefallen. Dieser Prozess ist allerdings reversibel, die Kristalle können durch erneutes Erwärmen des Sols auf 60 °C wieder gelöst werden, ohne dass die Qualität der Beschichtungslösung vermindert wird. Trotzdem wurden auch AZO-Sole nicht länger als zwei Monate verwendet, um eine fortschreitende Gelierung in der Beschichtungslösung auszuschließen.

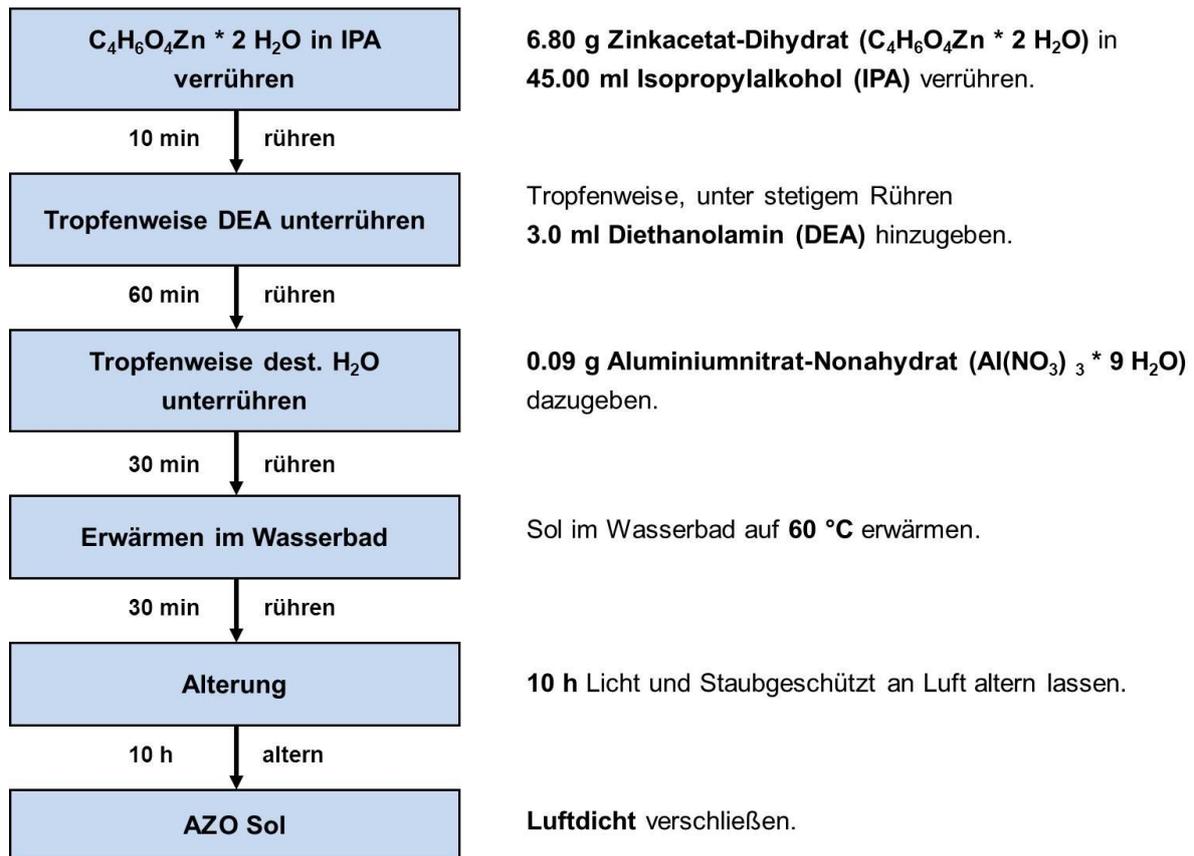


Abb. 5.14: Schema zum Herstellungsprozess eines beschichtungsfähigen AZO-Sols mit einer Dotierkonzentration von 0.75 at. %.

5.4.1.3.3 Herstellung der AZO-Funktionsschichten

Um homogene und rissfreie AZO-Funktionsschichten mit optimierten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften zu erhalten, wurden diese mit einer Ziehgeschwindigkeit von 60 mm/min gedippt. Da die AZO-Sole eine deutlich niedrigere Dotierkonzentration als die ITO-Sole aufweisen, müssen die einzelnen AZO-Schichten langsamer und somit dicker, sowie mit deutlich mehr Einzelschichten appliziert werden, um ähnliche infrarot-optische und elektrische Eigenschaften wie bei ITO-Funktionsschichten zu erreichen (vgl. Kap. 4.4.2). Das Zwischenheizverfahren für AZO-Funktionsschichten ist in Tab. 5.4 gezeigt.

Tab. 5.4: Zwischenheizverfahren der klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten.

Heizintervall	t_{Dauer} [min]	T_{Start} [°C]	T_{End} [°C]	Gasatmosphäre
1	150	Raumtemp.	500	Luft
2	30	500	500	Luft
3	~ 300	500	Raumtemp.	Luft

Beim Zwischenheizverfahren der klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten werden die Schichten bei Raumtemperatur in den Rohrofen gegeben, da ein vorgeheizter Ofen bei AZO keine besseren Schichten liefert wie das bei ITO der Fall ist. Der Abkühlvorgang muss analog zu den ITO-Funktionsschichten bei AZO-Funktionsschichten ebenfalls relativ langsam ablaufen, um mechanische Spannungen zu vermeiden und es wird beim Zwischenheizverfahren für AZO ebenfalls ein Luftstrom von ca. 40 l/h durch den Rohrofen geleitet um ausgetriebene Lösungsmittel zu entfernen. Das optimierte Endheizverfahren für AZO-Funktionsschichten ist in Tab. 5.5 gezeigt. Bei AZO wird in den ersten beiden Heizschritten, bei denen die beschichteten Substrate auf die Temperatur 500 °C erhitzt und anschließend für zwei Stunden bei 500 °C gehalten werden, ebenfalls Sauerstoff anstatt Luft über

die Substrate geleitet. Die Verwendung von Sauerstoff begünstigt auch bei den AZO-Funktionsschichten die restlose Entfernung organischer Rückstände im gesamten Schichtsystem und verbessert die kristallographische Verbindung zwischen den einzelnen applizierten Schichten. Im dritten Heizschritt wird die Temperatur um 10 °C unter Argon-Atmosphäre erhöht, sodass der Reduzierungsvorgang im vierten Heizschritt unter Varigon-Atmosphäre bei einer Temperatur von 510 °C stattfindet. Der Abkühlvorgang der AZO-Funktionsschichten findet ebenfalls unter Varigon-Atmosphäre statt, da es herausstellte, dass diese Atmosphäre sich im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid (wie bei ITO) oder einem Inertgas (z.B. Argon oder Stickstoff) positiv auf die Schichteigenschaften auswirkt.

Tab. 5.5: Optimiertes Endheizverfahren der klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten.

Heizintervall	t_{Dauer} [min]	T_{Start} [°C]	T_{End} [°C]	Gasatmosphäre
1	120	Raumtemp.	500	Sauerstoff
2	60	500	500	Sauerstoff
3	30	500	510	Argon
4	60	510	510	Varigon
5	~ 300	510	Raumtemp.	Varigon

5.4.2 Redispergierte Nanopartikel-Sole

5.4.2.1 Theoretischen Aspekte

Bei der Herstellung von redispergierten Nanopartikel-Solen werden (wie in Abb. 5.4 illustriert ist) Metalloxydpartikel, die entsprechende Vorbehandlungen erfahren haben, in ein geeignetes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch eingebracht, in dieser Dispersion redispergiert sowie stabilisiert und schließlich, nachdem die Beschichtungslösungen auf Substrate geeignet aufgebracht wurden, vernetzt. Dabei spielt die Funktionalisierung der Oberfläche der Nanopartikel eine entscheidende Rolle in der Präparation, da sie nicht nur die Garantie für die erfolgreiche Redispergierung darstellt, sondern auch neue Wege eröffnet, wie die Schichten ausgehärtet werden können [233]. Im Folgenden werden daher die Dispergierung, Stabilisierung und schließlich die Vernetzung der Metalloxydpartikel näher erläutert.

5.4.2.1.1 Dispergierbehandlung der Metalloxydpartikel

Die in dieser Arbeit verwendeten Metalloxydpartikel weisen Primärpartikelgrößen im Bereich von 10 nm bis 40 nm auf. Die verwendeten Nanopartikel liegen allerdings in der Regel nicht als Primärpartikel, sondern als Aggregate oder gar Agglomerate mit Partikelgrößen von einigen hundert Nanometern bzw. einigen Mikrometern vor (siehe Abb. 5.15).

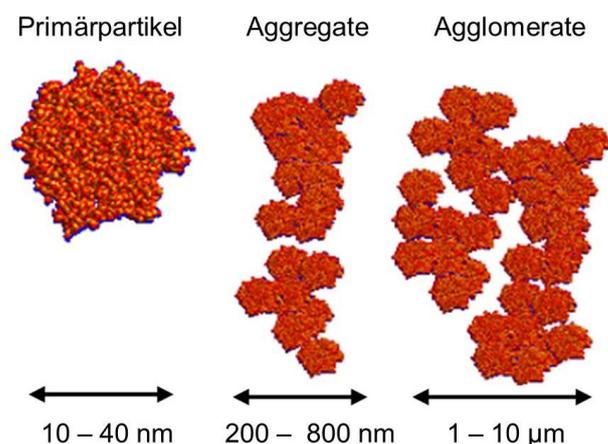


Abb. 5.15: Einteilung der verwendeten Partikel in Primärpartikel, Aggregate oder Agglomerate aufgrund der Größe der Cluster.

Allgemein können sich Primärpartikel aufgrund von Verschmelzungen, Sintervorgängen oder interpartikulären Bindungen zu Aggregaten und Agglomeraten verbinden. Darüber hinaus können sie sich auch während ihres Wachstums, z.B. beim Auskristallisieren in sog. Mutterlaugen zusammen lagern, aber auch während Filtrationen, bei Mahlprozessen oder bei der Lagerung der fertig hergestellten Partikel [295]. Dabei kann generell zwischen sog. harten und weichen Aggregaten und Agglomeraten unterschieden werden [295]. Von harten Aggregaten und Agglomeraten spricht man, wenn die Primärteilchen so stark flächig gebunden sind, dass ein Zerteilen bzw. Aufbrechen praktisch unmöglich ist [295, 296]. Harte Aggregate und Agglomerate können sich insbesondere bei der Herstellung der Partikel ausbilden. Vor allem bei einer nasschemischen Herstellung strebt das hergestellte partikuläre System eine Minimierung seiner Oberflächenenergie an, sodass die Partikel wachsen und / oder agglomerieren [297]. Wird zudem bei dem Herstellungsprozess der Partikel eine Kalzinierung bei höheren Temperaturen notwendig, können sich auch Sinterhalse aufgrund von Kondensationsreaktionen zwischen den Primärpartikeln ausbilden, da die Partikel reaktive Sauerstoff- und OH-Gruppen an der Oberfläche aufweisen [298]. Dagegen spricht man von weichen Aggregaten oder Agglomeraten, wenn die Zusammenlagerungen der Primärpartikel relativ einfach aufgebrochen werden können. Bei solchen weichen Aggregaten und Agglomeraten basiert die Anlagerung der Primärpartikel aneinander vor allem auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräften [299 - 301]. Dabei neigen Partikel mit zunehmend kleineren Primärpartikel Größen zu einer stärkeren Agglomeration, da die Kohäsion aufgrund der Van-der-Waals-Kräfte mit abnehmender Teilchengröße stark zunimmt [241, 298].

Die Partikelgröße im Sol hat nicht nur Einfluss auf die Stabilität der redispergierten Nanopartikel-Sole, sondern auch auf die Qualität der applizierten Funktionsschichten, insbesondere hinsichtlich der optischen Transparenz und des elektrischen Flächenwiderstandes. Allerdings verhalten sich die Transparenz und der elektrische Widerstand einer Funktionsschicht gegenläufig zur Größe der Partikel im Sol. Damit die applizierten Beschichtungen eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich aufweisen, sollten die Partikel so klein wie möglich sein [30]. Zur Vermeidung unerwünschter Streueffekte sollten die Partikel deutlich kleiner sein als die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Um dagegen optimale elektrische Eigenschaften in den makroskopischen Nanopartikel-Schichten zu erreichen, sollten die Partikel so groß wie möglich sein, damit die Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen möglichst klein gehalten wird [30]. Dabei spielt nicht nur die bloße Größe der Partikel eine Rolle, sondern auch wie gut bzw. dicht diese in der Schicht gepackt werden können. Daher ist es bezüglich eines kleinen elektrischen Flächenwiderstandes laut [302] auch von Vorteil, wenn unterschiedlich große Partikel im Sol vorliegen.

Damit eine optimale Partikelgröße in den Beschichtungslösungen vorliegt, müssen die Aggregate und Agglomerate der Nanopartikel demnach durch einen geeigneten Dispergierungsprozess aufgebrochen werden. Solche Dispergierungsprozesse können beispielsweise über Ultraschall-Dissolver, verschiedene Mühlen wie Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen und Dreiwalzenstühle realisiert werden [303]. Da bei Ultraschall-Dissolvern die Handhabung deutlich einfacher ist (wesentlich kürzere Dispergierungszeiten, keine Verunreinigungen bei einem Wechsel des zu untersuchenden Materialsystems aufgrund der verwendeten Mahlkugeln oder einem schwer zu reinigenden Probenraum) wurde im Rahmen dieser Arbeit die Dispergierung der Partikel in den Solen ausschließlich mit Ultraschall-Dissolvern durchgeführt.

Bei jedem Dispergierungsprozess laufen drei Einzelschritte teils hintereinander, teils nebeneinander ab: das Benetzen der Partikel, das eigentliche Dispergieren und das Stabilisieren der Partikel.

Damit sich die Nanopartikel in einer Flüssigkeit fein verteilen lassen, müssen die Partikel mit der Flüssigkeit benetzt, d.h. vollständig von dem flüssigen Medium umgeben sein. Dabei ist beim Ansatz der Dispersion zu beachten, dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeit kleiner als die des Festkörpers ist, sodass die umgebende Flüssigkeit die Partikel auch vollständig benetzen kann. Beim eigentlichen Dispergiervorgang werden die Partikelagglomerate und -aggregate durch den Eintrag von

Dispergierenergie in kleinere Aggregate bzw. idealerweise in Primärpartikel zerteilt. Dabei hängen die Zerkleinerung und damit die Vergrößerung der Oberfläche der Partikel neben der eingebrachten Energiemenge auch von der Oberflächenspannung der Dispersion ab. Je kleiner die Oberflächenspannung ist, desto größer ist die Oberflächenänderung bei gleicher eingebrachter Dispergierenergie [304].

Mit der Vergrößerung der Oberfläche der zerkleinerten Aggregate geht allerdings auch eine Vergrößerung der Grenzflächen zwischen den Partikeln und dem sie umgebenden Medium einher und je größer die Grenzflächenspannung ist, desto höher ist das Bestreben des Feststoffes die Grenzfläche durch sog. Reagglomerieren zu reduzieren. Zudem nehmen die van-der-Waals Kräfte zwischen den Partikeln deutlich zu, wenn die Größe der Partikel verkleinert wird [252]. Um daher eine Reagglomeration der Partikel zu verhindern und die feine Verteilung der Partikel im Sol aufrecht zu erhalten, müssen die zerkleinerten Partikel stabilisiert werden, was im folgenden Kapitel erläutert wird.

Bei der Dispergierung der Partikel ist allerdings auch zu beachten, dass die erreichte Partikelgröße in den Solen sowie die Stabilität der Sole durch ein zu langes Dispergieren negativ beeinflusst werden können, trotz zugegebener Stabilisatoren [305]. Daher ist die ideale Dispergierungszeit ein empirisch zu bestimmender Parameter bei der Optimierung der Nanopartikel-Sole.

5.4.2.1.2 Stabilisierung der Metalloxidpartikel in den Solen

Wie bereits erläutert, ist für die kolloidale Stabilität der redispergierten Nanopartikel-Sole eine Stabilisierung unabdingbar [252]. Eine Stabilisierung der Partikel in den Solen erreicht man durch die Zugabe von Stabilisatoren, d.h. Additivmoleküle, die Gruppen oder Segmente aufweisen, welche eine starke Wechselwirkung in Form von Ionenbindungen, Dipolwechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen mit den Partikeloberflächen eingehen können. Durch die Anlagerung der Stabilisatoren an die reaktiven Partikeloberflächen werden die Partikel passiviert, d.h. gegeneinander abgeschirmt, sodass sie nicht mehr reagglomerieren können. Dabei existieren drei verschiedene Möglichkeiten die Partikeloberflächen zu passivieren: Neben den sog. elektrostatischen und sterischen Stabilisierungen können die elektrostatischen und sterischen Effekte noch zu einer sog. elektrosterischen Stabilisierung kombiniert werden [306].

Eine elektrostatische Stabilisierung erfolgt beispielsweise maßgeblich in wässrigen Systemen, wobei die Wechselwirkung innerhalb der Dispersion sich über die sog. DLVO-Theorie (benannt nach Derjagin, Landau, Verwey und Oberbeek) beschreiben lässt [307]. Die Stabilität wässriger Dispersionen kann als das Wechselspiel von anziehenden und abstoßenden Kräften verstanden werden. Durch die Dissoziation der adsorbierten Additivmoleküle in verankerte Anionen und frei bewegliche Kationen entsteht eine elektrochemische Doppelschicht um die Partikel [304]. Jedes Partikel ist somit von einer Lösung entgegengesetzt geladener Ionen, die vergleichsweise fest an die Partikel gebunden sind, umgeben. Dabei sind sowohl die Anziehungs- als auch Abstoßungskräfte eine Funktion des Abstands der Teilchen voneinander. Die Dispersion ist dann stabil, wenn die Doppelschicht hinreichend stark ausgeprägt ist und die Abstoßung überwiegt. Wird die elektrochemische Doppelschicht allerdings gestört, ist die Dispersion nicht mehr länger stabil, da nun die Anziehungskräfte überwiegen. Diese elektrostatischen Wechselwirkungen können quantitativ durch das sog. Zetapotential beschrieben werden. Je kleiner der Betrag des Zetapotentials ist, umso stärker ist die Tendenz der Teilchen zu agglomerieren [304].

Eine sterische Stabilisierung wird vor allem in lösemittelhaltigen Systemen realisiert. Bei der sterischen Stabilisierung lagern sich die Moleküle der eingesetzten Stabilisatoren durch Adsorption oder kovalente Bindungen an die Partikeloberfläche an, sodass die Partikel quasi durch eine Schutzhülle abgeschirmt werden (siehe Abb. 5.16) [93, 307]. Kommen sich die einzelnen Schutzhüllen zu nahe, sodass sie sich gegenseitig durchdringen, wird ihre Beweglichkeit eingeschränkt und damit

die Entropie des Systems gesenkt [308]. Da eine Verringerung der Entropie nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht erlaubt ist, wandern die von ihrer Schutzhülle umgebenden Partikel wieder auseinander, um diesen Entropieverlust auszugleichen [304].

In Abb. 5.16 sind schematisch die Zerkleinerung sowie die Stabilisierung der Aggregate über eine sterische Stabilisierung dargestellt.

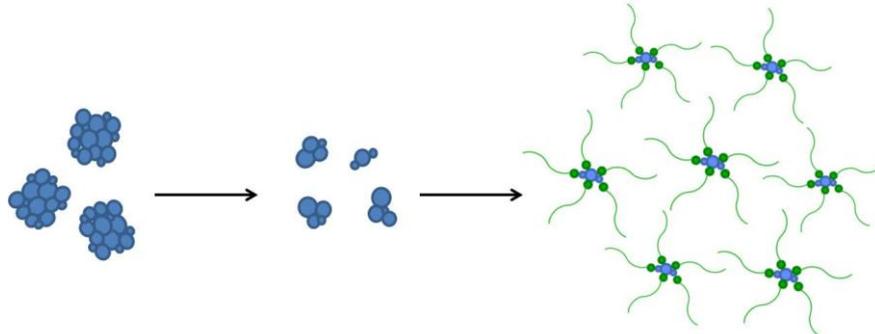


Abb. 5.16: Schematische Darstellung der Zerkleinerung und sterischen Stabilisierung der Partikel.

Bei ITO-Nanopartikeln sind die elektrostatischen Abstoßungen recht klein, sodass eine sterische Stabilisierung bevorzugt verwendet werden sollte [301]. Laut [244] ist bei der Dispergierung von ITO-Nanopartikeln, insbesondere in organischen Lösungsmitteln, eine sterische Stabilisierung zielführender, da das Zetapotential von ITO-Partikeln relativ klein ist.

Für die Stabilisierung von ITO-Nanopartikel eignen sich laut [303] organische Carbonsäuren und ihre Derivate, wie Anhydride und Säureamide bevorzugt, die Säure 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) besonders bevorzugt. Darüber hinaus eignen sich als weitere Stabilisatoren auch Mono- und Polycarbonsäuren wie beispielsweise Ameisen- oder Essigsäure, Diketone wie Acetylaceton oder Diacetyl, Aminosäuren wie β -Alanin, Polyethylenoxid-Derivate wie Tween 80® oder Säureamide wie insbesondere Caprolactam [301, 309], um nur einige mögliche Stabilisatoren aufzuzählen. Für die Stabilisierung von TCO-Nanopartikeln können auch mehrere Stabilisatoren verwendet werden.

5.4.2.1.3 Vernetzung der Metalloxidpartikel

Für die Ausbildung einer Funktionsschicht auf einem (temperatursensiblen) Substrat müssen die verwendeten Nanopartikel einerseits untereinander vernetzt werden und andererseits müssen die Nanopartikel an dem zu beschichtenden Substrat anhaften. Zu diesem Zweck enthalten Nanopartikel-Sole sog. anorganisch-organische Hybridpolymere, die als Vernetzer bzw. Haftvermittler zwischen Partikel und Substrat wirken und so die Ausbildung einer Funktionsschicht, bestehend aus einem dichten Netzwerk von Metalloxidpartikeln, ohne einen Hochtemperaturschritt ermöglichen [310].

Bei der Vernetzung von Metalloxidpartikeln kommen laut [311] am häufigsten Silane zum Einsatz. Im Rahmen dieser Arbeit wurde überwiegend das Epoxyalkoxysilan 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTS) als Vernetzer und Haftvermittler verwendet. GPTS stellt ein organisch modifiziertes Alkoxid dar und verknüpft die anorganische Funktionalität einer hydrolysierbaren Silan-Gruppe mit der Funktionalität eines Epoxy-Ringes, welcher eine polymerisierbare organische Gruppe darstellt. In Abb. 5.17 ist die schematische Struktur eines GPTS-Moleküls dargestellt.

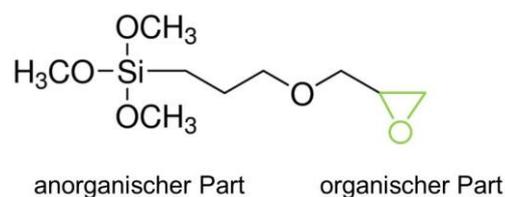


Abb. 5.17: Strukturformel eines GPTS-Moleküls. Der Epoxy-Ring ist grün eingefärbt.

Der anorganische Teil kann sich, nachdem er kondensiert ist, einerseits an die Oberfläche der Metalloxidpartikel anlagern. Da OH-Gruppen an den anorganischen Metalloxidpartikeln, die sich in einer Lösung befinden, angelagert sind, können sich sowohl kovalente Bindungen als auch Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [252]. Dies ist schematisch in Abb. 5.18 gezeigt. Dabei können die GPTS-Moleküle nicht nur mit einer nach der Kondensation entstandenen OH-Gruppe an die Metalloxidpartikel andocken, sondern auch mit mehreren, wie das ebenfalls in Abb. 5.18 angedeutet ist.

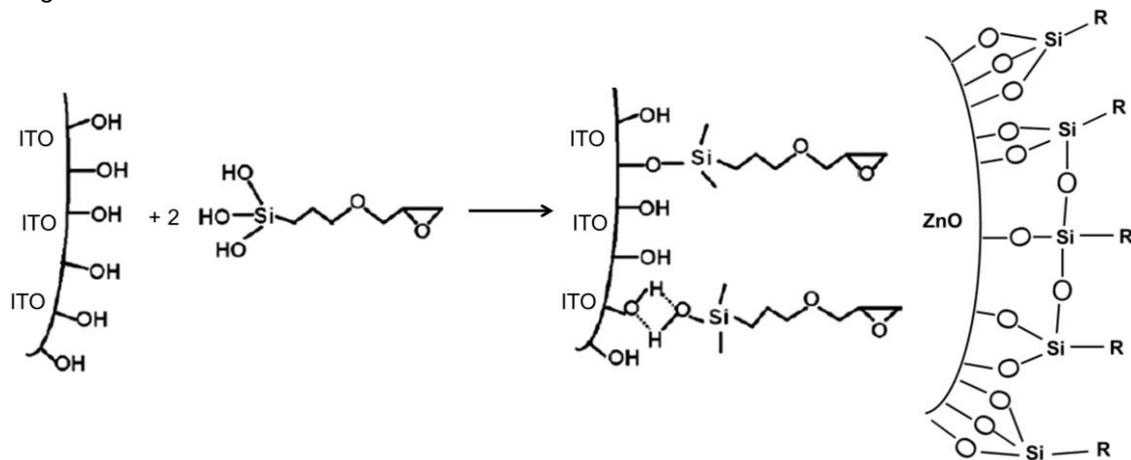


Abb. 5.18: Links: Schematische Darstellung der Anlagerung der anorganischen Teile von GPTS-Molekülen an ITO-Partikel über kovalente Bindungen und über Wasserstoffbrückenbindungen (entnommen aus [312]). Rechts: Schematische Darstellung der Anlagerung von mehreren nach der Kondensation entstanden OH-Gruppen am Beispiel eines ZnO-Partikels (nach [300]).

Andererseits kann der kondensierte anorganische Teil auch ein anorganisches Silica-Netzwerk ausbilden, wodurch die mechanische Beständigkeit der Schicht erhöht wird [233]. Das ist bereits im rechten Teil der Abb. 5.18 angedeutet und im Detail in Abb. 5.19 gezeigt.

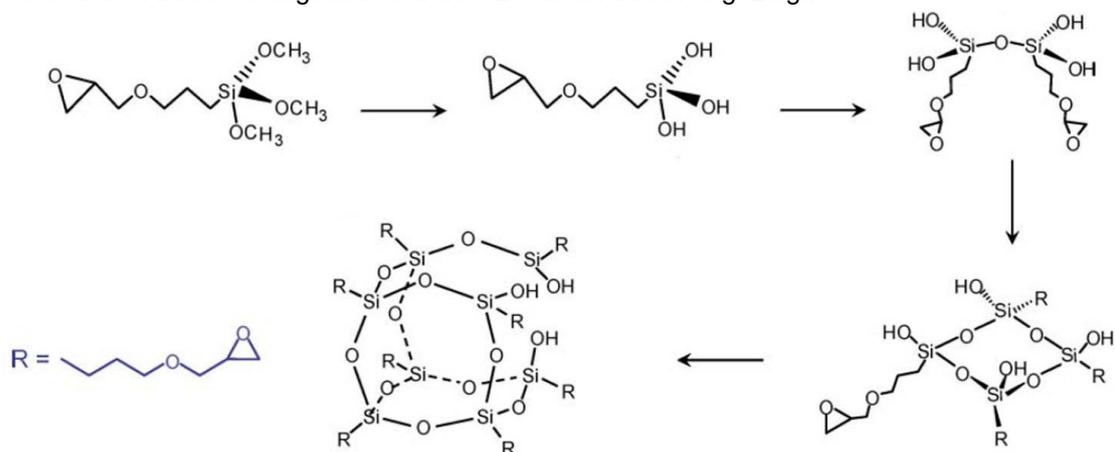


Abb. 5.19: Netzwerkbildung über die anorganischen Teile der GPTS-Moleküle. Zunächst kondensiert der anorganische Teil bevor sich Si-O-Si-Bindungen, sog. Siloxan-Bindungen ausbilden. Durch die Bildung mehrerer Siloxan-Bindungen kann ein Netzwerk entstehen (entnommen aus [313]).

Zeitgleich zur Ausbildung des anorganischen Netzwerkes findet auch eine organische Polymerisation statt, die durch die Öffnung des Epoxy-Ringes möglich wird [313]. Durch die Ausbildung des organischen Netzwerkes sind die Schichten nicht nur mechanisch stabil, sondern auch flexibel [314]. Die Epoxy-Ringe können prinzipiell sowohl über eine photo- oder thermalinduzierte Polymerisation geöffnet werden oder aber auch über basische oder saure Katalysatoren [313]. Da laut [315] und [25] durch eine UV-Behandlung die Ausbildung eines Si-O-Si-Netzwerkes unterstützt bzw. dieses besser ausgebildet wird als mit einer Ofenbehandlung und zudem die erzielten elektrischen Widerstände kleiner sind, wurden in dieser Arbeit die Beschichtungen nach der Auftragung auf die Substrate in der

Regel durch eine UV-Licht Behandlung ausgehärtet. Damit die Polymerisation und Vernetzung über den Eintrag der UV-Bestrahlung gestartet werden kann, wurde den Nanopartikel-Solen der radikalische Photostarter 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ke-ton, welcher unter dem Handelsnamen Irgacure®184 vertrieben wird [316, 317], beigemischt [30, 147, 217, 233].

Nachdem die Epoxy-Ringe geöffnet wurden, kann eine Vielzahl an verschiedenen Reaktionspfaden mit etlichen weiteren Nebenreaktionen ablaufen. In der Literatur finden sich keine Informationen darüber, welche Reaktionen im Detail bzw. bevorzugt ablaufen. Eine Auswahl möglicher Reaktionen ist in Abb. 5.20 gezeigt.

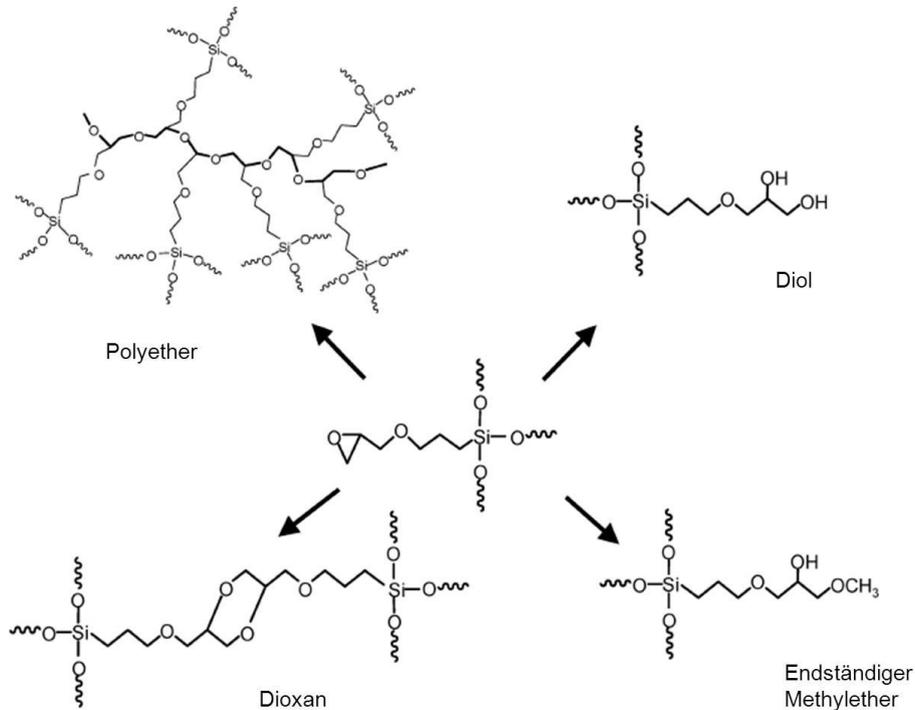


Abb. 5.20: Mögliche Reaktionspfade bzw. Reaktionsprodukte die nach der Öffnung des Epoxy-Ringes eines GPTS-Moleküle ablaufen bzw. entstehen können (entnommen aus [313]).

Neben der Vernetzung der Metalloxidpartikel bewirken die anorganisch-organischen Hybridpolymere aber auch eine gute Anhaftung der Schichten an die Substrate, indem sie kovalente Bindungen an die Glas- oder Polymeroberflächen ausbilden [318 - 320]. Die Anhaftung an eine Glasoberfläche ist exemplarisch in Abb. 5.21 gezeigt.

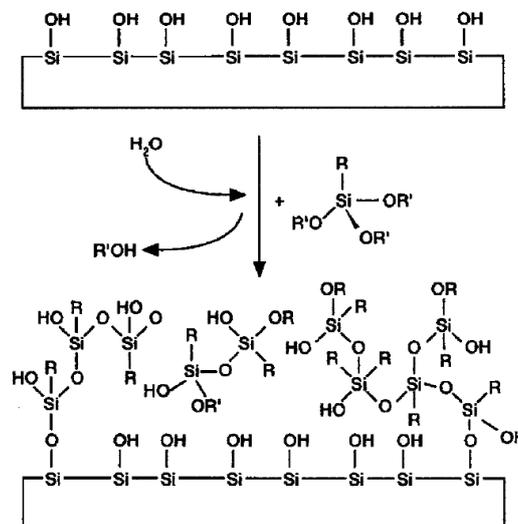


Abb. 5.21: Schematische Darstellung der Anhaftung von anorganisch-organischen Hybridpolymeren an eine Glasoberfläche (entnommen aus [319]).

Die Verwendung von anorganisch-organischen Hybridpolymeren hat im Vergleich zum klassischen Sol-Gel-Prozess nicht nur den Vorteil, dass eine Aushärtung der Funktionsschichten über UV-Licht erfolgen kann und dass die Schichten sowohl hart, d.h. mechanisch stabil als auch flexibel sind, was durch die anorganischen Netzwerkstrukturen bzw. die Eigenschaften der organischen Gruppen dieser Moleküle realisiert werden kann [314].

Ein weiterer Vorteil ist auch, dass aufgrund der vorhandenen organischen Gruppen und deren Vernetzung untereinander bei der Schichtausbildung eine viel geringere Schrumpfung des Volumens der applizierten Beschichtung auftritt, als es beim klassischen Sol-Gel-Prozess der Fall ist [310]. Beim klassischen Sol-Gel-Prozess kann laut [321] bei der Schichtausbildung bei hohen Temperaturen eine Volumenschrumpfung von über 50 % aufgrund der Entfernung der Lösungsmittel auftreten, was zu mechanischen Verspannungen, Inhomogenitäten und letztendlich Rissen in den Schichten führen kann. Da bei der Verwendung von anorganisch-organischen Vernetzern nur eine Volumenschrumpfung von einigen wenigen Prozent auftritt, ist beispielsweise die Rissbildung ebenfalls deutlich geringer [310, 321].

5.4.2.2 Präparation der Funktionsschichten anhand von redispergierten Nanopartikel-Solen

Bei diesem Verfahren wurden verschiedene, kommerziell erworbene Nanopartikel verwendet, die bereits vollständig kristallisiert waren. Im Folgenden wird dargestellt, wie die Partikel einer reduzierenden Temperaturbehandlung unterzogen werden, um ihre Leitfähigkeit zu erhöhen. Anschließend wird die Zusammensetzung der Sole sowie die Redispergierung der Nanopartikel diskutiert und schließlich wird die Beschichtung, Aushärtung und eine evtl. Nachbehandlung der Nanopartikel-Funktionsschichten erläutert.

5.4.2.2.1 Reduzierungsbehandlung der ITO-Nanopartikel

Eine Erzeugung von Sauerstofffehlstellen wird bei den erworbenen ITO-Nanopartikeln über eine reduzierende Temperaturbehandlung unter Varigon-Atmosphäre erreicht. Der schematische Temperaturverlauf während der Reduzierungsbehandlung der ITO-Nanopartikel ist zusammen mit den verwendeten Atmosphären in Tab. 5.6 gezeigt.

Tab. 5.6: Reduzierungsbehandlung der ITO-Nanopartikel.

Heizintervall	t_{Dauer} [min]	T_{Start} [°C]	T_{End} [°C]	Gasatmosphäre
1	60	Raumtemp.	260	Argon
2	60	260	260	Varigon
3	~ 300	260	Raumtemp.	Argon

Die kommerziell erworbenen ITO-Partikel, welche eine gelbe Farbe aufweisen, werden in einem Rohofen zunächst unter Argon-Atmosphäre auf die gewünschte Reduzierungstemperatur erhitzt. Bei der gewünschten Reduzierungstemperatur werden die Partikel anschließend unter Varigon-Atmosphäre für 60 min reduziert, sodass Sauerstofffehlstellen in den Partikeln erzeugt werden. Der Abkühlvorgang findet wieder unter Argon-Atmosphäre statt. Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass es keinen positiven Einfluss auf die Partikel hat, wenn während des Aufheizens oder des Abkühlens auch Varigon über die Partikel geleitet wird. Da Argon deutlich kostengünstiger und zudem als Inertgas nicht brennbar ist, wird Argon während des ersten und letzten Schritts verwendet. Durch die Reduzierungsbehandlung tritt eine spektrale Verschiebung auf, weshalb die ITO-Partikel nach der Reduzierungsbehandlung eine blaue Farbe aufweisen [327, 328], welche mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit einhergeht bzw. diese aufzeigt [248].

5.4.2.2.2 Präparation der ITO-Nanopartikel-Sole

Gegenstand dieser Arbeit ist unter anderem eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Stabilisatoren sowie der verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische. Dazu wurden verschiedene Grundrezepte erarbeitet, deren Zusammensetzung systematisch variiert wurde. Jedes dieser Rezepte enthielt ein Grundlösungsmittel wie z.B. Methanol, Ethanol oder IPA. Neben diesem Grundlösungsmittel wurden je nach Grundrezept weitere Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Diethylenglykolmonobutylether dazugegeben, um die Viskosität des Dispergiermediums zu erhöhen. Zudem enthielt jedes Sol einen oder mehrere Stabilisatoren wie z.B. TODS oder Diacetyl, um die Partikel im Sol zu stabilisieren. Darüber hinaus wurde jedem Sol auch ein Vernetzer wie 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTS) oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) und ein Photostarter wie z.B. 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketone (Handelsname: Irgacure 184) zugegeben, um eine Vernetzungsreaktion der Partikel untereinander und mit dem Substrat unter UV-Licht zu ermöglichen bzw. zu initialisieren.

Auf der Grundlage von [30, 147] wurde das – im Folgenden als Grundrezept „A“ bezeichnete – Rezept erarbeitet, welches in Ab. 5.22 dargestellt ist. Da überwiegend dieses Rezept in vorangegangenen Arbeiten verwendet worden ist, wird es im Folgenden auch als das „bisherige Standardrezept“ bezeichnet.

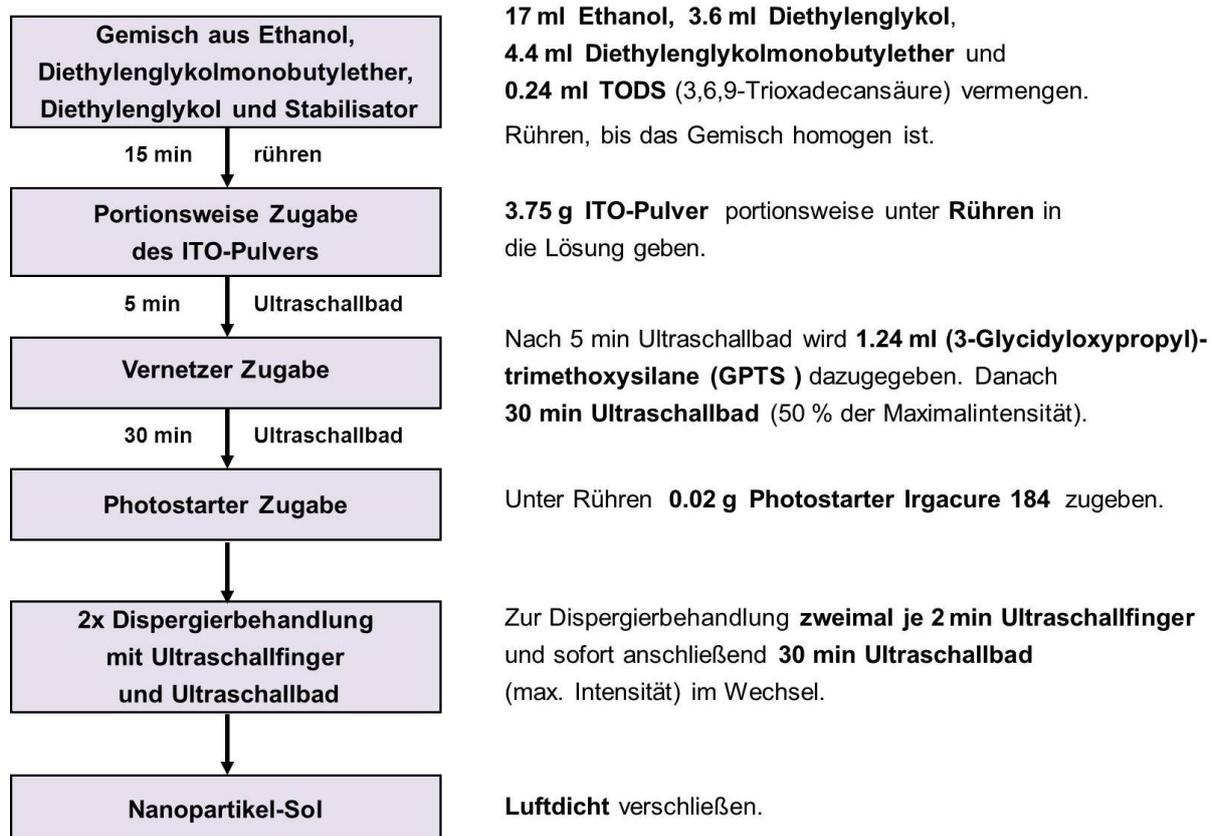


Abb. 5.22: Solherstellung basierend auf dem Grundrezept „A“.

Das Grundrezept „B“ stellt eine Abwandlung des Grundrezepts „A“ dar, bei dem als alleiniges Lösungsmittel 25 ml eines der drei Grundlösungsmittel (Ethanol, Methanol oder IPA) verwendet und ansonsten gleich hergestellt wurde.

Das Grundrezept „C“ wurde auf der Grundlage von [25 - 27, 217, 238, 248, 249, 303, 329] entwickelt und ist in Abb. 5.23 dargestellt.

Bei dem in Abb. 5.22 dargestellten Grundrezept „A“ bzw. dem Grundrezept „B“ enthält das Sol einen Massenanteil von 17 wt.% bzw. 19 wt.% an ITO-Partikeln und einen Volumenanteil von je 5 vol.% von

GPTS, jeweils bezogen auf das Dispergiermedium. Der Photostarter wurde in einem Volumenanteil von 1 vol.% in Bezug auf das GPTS zum Sol dazu gegeben. Das Sol, hergestellt nach Grundrezept „C“ (vgl. Abb. 5.23), weist einen Massenanteil von 15 wt.% an ITO-Partikeln in Relation zu dem Dispergiermedium auf. Der Volumenanteil des GPTS bezogen auf das Dispergiermedium beträgt 6 vol.% und der Volumenanteil des Photostarters bezogen auf die GPTS Menge ebenfalls 1 vol.%.

Bei allen Grundrezepten wurde zunächst das Dispergiermedium angesetzt, welches das Grundlösungsmittel sowie evtl. weitere Lösungsmittel und einen oder mehrere Stabilisatoren enthält. Dieses Gemisch wurde so lange auf einem Magnetrührer gerührt, bis es homogen geworden ist, bevor die ITO-Nanopartikel unter weiterem, stetigem Rühren portionsweise hinzu gegeben wurden. Bei der Zugabe ist darauf zu achten, dass sie langsam genug erfolgt, damit der verwendete Stabilisator gut an den Partikeln angreifen kann. Nachdem die ITO-Nanopartikel in das Dispergiermedium gegeben und das Sol weitere 10 min gerührt wurde, wurde die Dispersion für 5 min in das Ultraschallbad bei 50 % der Maximalintensität gestellt. Diese erste kurze Ultraschallbadbehandlung dient zur Homogenisierung des Sols bevor das GPTS unter Rühren dazu gegeben wird. Anschließend wurde das Sol für weitere 30 min im Ultraschallbad bei 50 % der Maximalintensität behandelt. Schließlich wird der Photostarter unter Rühren hinzu gegeben, bevor die eigentliche Dispergierbehandlung stattfindet. Die Dispergierbehandlung besteht aus einer 2-minütigen Behandlung mit der Ultraschalldispergieranlage bei einer Amplitudeneinstellung von 50 % und einer anschließend 30-minütigen Ultraschallbadbehandlung. Bei der Behandlung mit der Ultraschalldispergieranlage erwärmt sich das Sol aufgrund des hohen Energieeintrages relativ stark. Um ein Verdampfen des Lösungsmittels und somit eine Änderung der Sol-Zusammensetzung zu verhindern, werden sämtliche redispergierten Nanopartikel-Sole in einem Eisbad beschallt. Das Sol durchläuft insgesamt zwei derartige Dispergierbehandlungen bevor es für Beschichtungen benutzt wird. Zwischen den beiden Dispergierbehandlungen wird das Sol für 30 min gerührt.

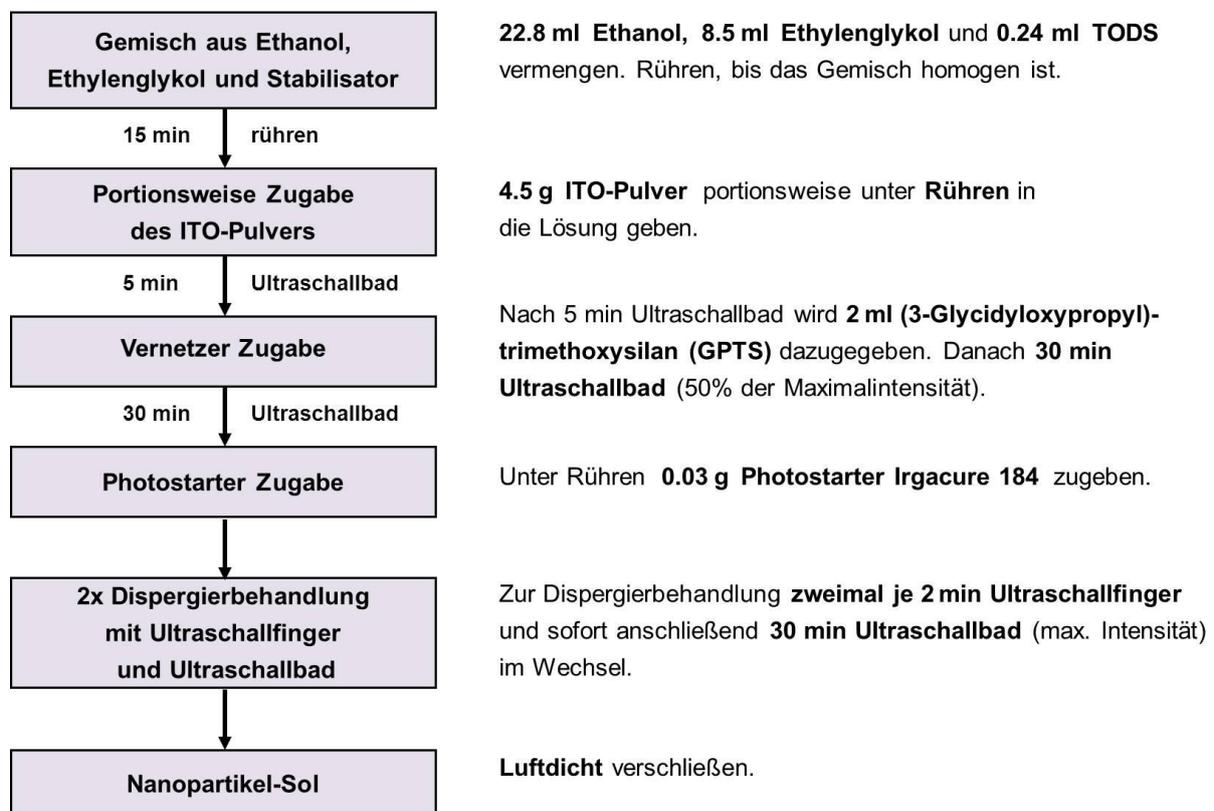


Abb. 5.23: Solherstellung basierend auf dem Grundrezept „C“.

5.4.2.2.3 Herstellung der Funktionsschichten

Die Nanopartikel-Funktionsschichten auf Glas- bzw. PC-Substraten wurden, sofern nicht andere Beschichtungsparameter genannt werden, mit einer Ziehgeschwindigkeit von 140 mm/min bzw. 240 mm/min gedippt. Bei dem Beschichtungsprozess über das Dip-Coating-Verfahren wurden alle Substrate für 30 s im Sol belassen. Nach jeder Beschichtung wurden die beschichteten Substrate sofort unter der UV-Lampe für 80 s pro Seite ausgehärtet. Funktionsschichten die aus mehreren Einzelschichten bestehen, wurden hergestellt indem nach jeder einzelnen Beschichtung ausgehärtet und dann erneut beschichtet wurde.

5.4.2.2.4 Nachbehandlung der Funktionsschichten

Um zu untersuchen, ob der elektrische Flächenwiderstand der Nanopartikel-Schichten weiter gesenkt werden kann, wurden ausgewählte Funktionsschichten auf Glas-Substraten einer Reduzierungsbehandlung unter Varigon-Atmosphäre im Ofen ausgesetzt. Die Reduzierungsbehandlung der Schichten wurde dabei ganz analog zur Reduzierungsbehandlung der Nanopartikel durchgeführt, wie in Kapitel 5.4.2.2.1 erläutert. Des Weiteren erfuhren manche Funktionsschichten nach der regulären UV-Behandlung eine zusätzliche thermische Behandlung im Ofen unter Druckluft.

Darüber hinaus wurden ebenfalls ausgewählte Funktionsschichten einer deutlich längeren UV-Behandlung ausgesetzt.

6 Messungen und Auswertung

6.1 Klassisches Sol-Gel-Verfahren

Im Folgenden werden zunächst die Optimierungen der Zusammensetzung der klassischen Sol-Gel-ITO-Sole sowie die Beschichtungs- und Ausheizparameter bei der Herstellung von ITO-Funktionsschichten diskutiert, bevor auf die Optimierungen der Beschichtungs- und Ausheizparameter bei der Herstellung von klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten eingegangen wird.

6.1.1 ITO

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Anlehnung an vorangegangene Arbeiten einerseits Mehrfach-Beschichtungen, andererseits aber auch Einfach-Beschichtungen (speziell im Hinblick auf die Modellierung von Ellipsometer-Messungen) hergestellt.

In diesem Kapitel werden zunächst Mehrfach-Beschichtungen und dann Einfach-Beschichtungen allgemein diskutiert, bevor der Endheizprozess und die Sol-Zusammensetzung charakterisiert und optimiert werden.

6.1.1.1 Charakterisierung von Mehrfach- und Einfach-Beschichtungen

Obwohl auf die Optimierung des Endheizprozesses sowie der Sol-Zusammensetzung erst in den folgenden Kapiteln eingegangen wird, wurden die Funktionsschichten, die in diesem Kapitel diskutiert werden, bereits mit den optimierten Solen sowie Heizprozessen hergestellt.

6.1.1.1.1 Mehrfach-Beschichtungen – Einfluss der Schichtanzahl

Für die Charakterisierung von Mehrfach-Beschichtungen und deren infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften wurden klassische Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten mit bis zu fünf Einzelschichten appliziert (Sol: ITO-Konzentration von 12 wt.%, pH=1.5; $v_{zieh} = 200$ mm/min, ausgeheizt mit optimierten Endheizverfahren mit 420 °C). Die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften, d.h. die Gesamtreflexionsgrade R_{ges} (330 K), visuellen Transmissionsgrade T_{vis} , Gesamtemissionsgrade ε_{ges} (300 K) und die elektrischen Flächenwiderstände R_{sq} dieser Funktionsschichten sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Die entsprechenden gerichtethemisphärischen Reflexionsgrade sind in Abb. 6.1 gezeigt.

Wie man sowohl an dieser Tabelle als auch in der Abbildung erkennen kann, nehmen die Reflexionsgrade der Funktionsschichten mit zunehmender Anzahl an Einzelschichten zu. Damit einhergehend nehmen die Gesamtemissionsgrade und auch die elektrischen Flächenwiderstände ab. Die visuellen Transmissionsgrade nehmen mit jeder weiteren Einzelschicht und zunehmender Gesamtdicke aufgrund der zunehmenden Streuung der Strahlung ebenfalls ab.

Tab. 6.1: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften der klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten bestehend aus einer bis fünf Einzelschichten.

Schichtanzahl	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
1	0.27	0.64	0.73	321
2	0.55	0.59	0.45	39
3	0.61	0.52	0.39	20
4	0.65	0.43	0.35	12
5	0.65	0.40	0.35	10

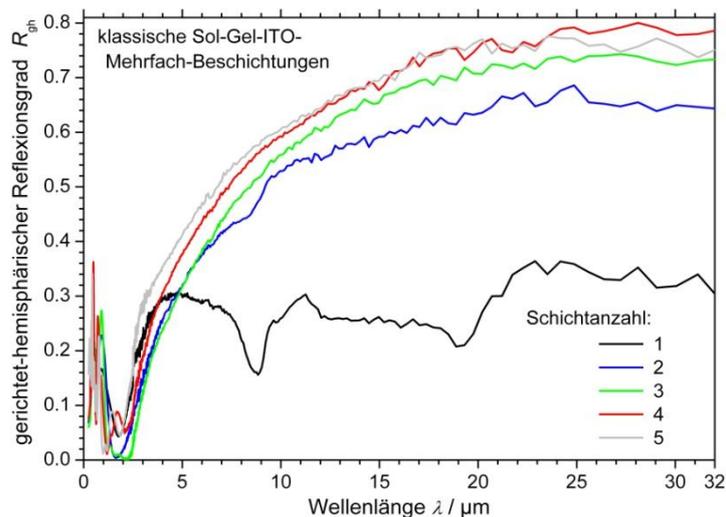


Abb. 6.1: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten mit einer bis fünf Einzelschichten. Alle Einzelschichten wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 200 mm/min gedippt.

Die Zunahme der Reflexionsgrade wird allerdings mit jeder weiteren applizierten Einzelschicht immer geringer. Die deutlichste Steigerung des Reflexionsgrades sowie die deutlichste Abnahme der Gesamtemissionsgrade und der elektrischen Flächenwiderstände werden bei der Erhöhung der Schichtanzahl von einer auf zwei Schichten erreicht. Bei der Zweifach-Beschichtung ist auch nur noch der Einfluss des Glaspeaks um 9 μm im Verlauf des Reflexionsgrades zu erkennen; der Einfluss des Glaspeaks um 20 μm wird bereits unterdrückt und ist nicht mehr zu sehen. Ab drei Einzelschichten sind schließlich die Einflüsse beider Glaspeaks nicht mehr im Verlauf des Reflexionsgrades zu erkennen. Wird die Anzahl der Einzelschichten weiter gesteigert, stagniert die Zunahme der Reflexionsgrade und die Funktionsschicht bestehend aus fünf Einzelschichten weist schließlich den gleichen Gesamtreflexionsgrad auf wie die Funktionsschicht, die aus vier Einzelschichten besteht. Mit jeder weiteren Einzelschicht werden zwar weitere freie Ladungsträger in die Gesamtschicht eingebracht, allerdings erhöht sich mit jeder weiteren applizierten Schicht auch die Korngrenzenstreuung. Ab einer gewissen Schichtanzahl, d.h. bei dem verwendeten ITO-Sol ab vier Einzelschichten, überwiegt der Effekt der Zunahme der Korngrenzenstreuung den Effekt der Erhöhung der Anzahl der freien Ladungsträger, weshalb im Gesamteffekt keine weitere Steigerung des Reflexionsgrades erreicht werden kann. Die Erhöhung der Anzahl der freien Ladungsträger ist bei der Erhöhung von vier auf fünf Schichten noch in der kleinen Verringerung des elektrischen Flächenwiderstandes zu erkennen. Allerdings ist die Verkleinerung des Widerstandes um 2 Ω/sq nicht signifikant, sodass der Aufwand, der mit der Applikation einer fünften Einzelschicht einhergeht, nicht gerechtfertigt ist. Das bedeutet, dass bei Mehrfach-Beschichtungen, die mit dem verwendeten ITO-Sol hergestellt wurden, die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften optimiert sind, wenn ein Mehrschichtsystem bestehend aus vier Einzelschichten appliziert wurde.

6.1.1.1.2 Einfach-Beschichtungen – Einfluss der Ziehgeschwindigkeit

Um den Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die infrarot-optischen Eigenschaften und Schichtdicken von klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen zu untersuchen, wurden Einfach-Beschichtungen mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt. Dazu wurden das identische Sol und das gleiche Endheizverfahren wie im Kapitel zuvor verwendet. In Tab. 6.2 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften sowie die mittels Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken d_p von einer Auswahl an Proben gezeigt. In Abb. 6.2 sind die dazugehörigen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dargestellt.

Tab. 6.2: Zusammenstellung der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der mittels Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken, der mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellten klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen.

v_{zieh} [mm/min]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]	d_{p} [nm]
200	0.35	0.49	0.65	248	577
405	0.66	0.45	0.34	38	769
600	0.83	0.41	0.17	14	968

Wie man gut erkennen kann, nehmen die Reflexionsgrade mit steigender Ziehgeschwindigkeit zu. Betrachtet man Abb. 6.2, ist ersichtlich, dass aber nicht nur die maximal erreichte Höhe bei den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgraden zunimmt. Sondern auch die Anstiege der Reflexionsgrade nach der Plasmawellenlänge werden ebenfalls steiler, umso schneller die Einfach-Beschichtungen gedippt wurden und die Lage der Plasmawellenlänge verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen hin. Die visuellen Transmissionsgrade nehmen zwar mit steigender Ziehgeschwindigkeit und damit einer zunehmenden Schichtdicke ab, allerdings überwiegt der Effekt der Zunahme der Reflexionsgrade; der Gesamtemissionsgrad nimmt mit steigender Ziehgeschwindigkeit beim Dippen der Schichten deutlich ab. Darüber hinaus kann auch der elektrische Flächenwiderstand deutlich gesenkt werden, wenn die Schichten schneller aus dem Sol heraus gezogen und damit dickere Einfach-Beschichtungen appliziert werden (siehe Kapitel 5.2.1). All diese Effekte beruhen auf der Zunahme der Ladungsträgerdichten in den Schichten, die mit steigender Ziehgeschwindigkeit und damit einhergehender steigender Schichtdicke (siehe Tab. 6.2) ebenfalls zunimmt. Allerdings stellt die Ziehgeschwindigkeit von 600 mm/min eine obere Grenze dar, bei der gerade noch homogene, rissfreie Schichten appliziert werden können. Schichten, die noch schneller gedippt wurden, weisen aufgrund der Inhomogenitäten und eventueller Risse schlechtere infrarot-optische und elektrische Eigenschaften auf.

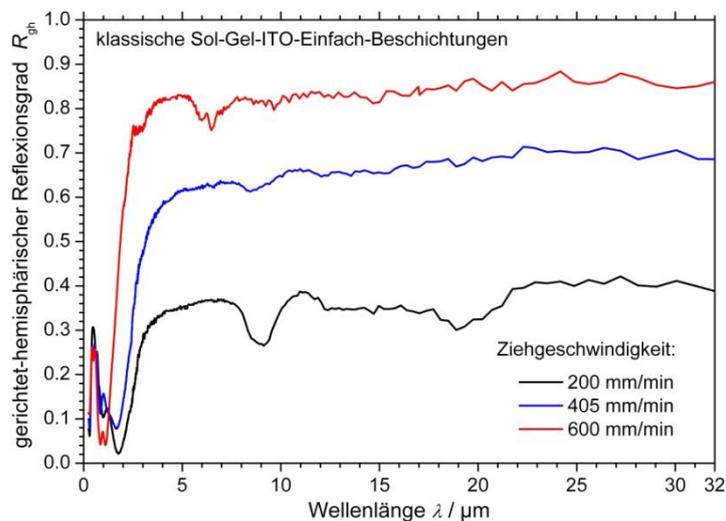


Abb. 6.2: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen, welche mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt wurden.

6.1.1.1.3 Vergleich von Mehrfach- und Einfach-Beschichtungen

Für einen Vergleich der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften, die mit Mehrfach-Beschichtungen bzw. mit Einfach-Beschichtungen erzielt werden können, sind die jeweiligen Schichten mit den besten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften exemplarisch in Tab. 6.3 dargestellt. Neben einer Vierfach-Beschichtung (die Einzelschichten wurden jeweils mit einer Ziehgeschwindigkeit von 200 mm/min gedippt) ist eine Einfach-Beschichtung, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 600 mm/min gedippt wurde, gezeigt. Zudem sind zum Vergleich die Daten

der Einfach-Beschichtung, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 405 mm/min gedippt wurde, ebenfalls aufgeführt. Alle Funktionsschichten wurden mit einem optimierten ITO-Sol appliziert und mit dem verbesserten Endheizprozess ausgeheizt. Da ein Sol mit einer erhöhten ITO-Konzentration verwendet wurde, sind die visuellen Transmissionsgrade der exemplarisch diskutierten Schichten relativ niedrig (vgl. Kapitel 6.1.1.3.2).

Vergleicht man die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Mehrfach-Beschichtung mit den Eigenschaften, die mit den Einfach-Beschichtungen erreicht werden können, fällt auf, dass mit Einfach-Beschichtungen kleinere Gesamtemissionsgrade erzielt werden können. Bereits die Einfach-Beschichtung, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 405 mm/min gedippt wurde, weist einen in etwa gleich großen Gesamtemissionsgrad auf, wie die Vierfach-Beschichtung. Die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 600 mm/min schneller gedippte und damit dickere Einfach-Beschichtung weist einen um 0.18 kleineren Gesamtemissionsgrad auf als die Vierfach-Beschichtung. Die elektrischen Flächenwiderstände und die visuellen Transmissionsgrade der besten Vierfach- und der besten Einfach-Beschichtung unterscheiden sich nur unwesentlich.

Tab. 6.3: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften der besten klassischen Sol-Gel-ITO-Vierfach und -Einfach-Beschichtung. Zum Vergleich sind die Eigenschaften einer langsamer gedippten Einfach-Beschichtung ebenfalls gezeigt.

Schichtanzahl	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
4	0.65	0.43	0.35	12
1 ($v_{\text{zieh}} = 600 \text{ mm/min}$)	0.83	0.41	0.17	14
1 ($v_{\text{zieh}} = 405 \text{ mm/min}$)	0.66	0.45	0.34	38

Mit schnell gedippten Einfach-Beschichtungen können somit mit einer deutlich kürzeren Prozesszeit Funktionsschichten hergestellt werden, die um etwa 0.18 signifikant kleinere Gesamtemissionsgrade bei in etwa gleichbleibenden visuellen Transmissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen aufweisen, als wenn Mehrfach-Beschichtungen appliziert werden.

6.1.1.2 Optimierung des Endheizprozesses

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Endheizprozess von klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten untersucht und optimiert. Dabei wurde sowohl die Temperatur, die bei der Reduzierungsbehandlung eingestellt wird (die sog. Reduzierungstemperatur), untersucht, als auch das gewählte Prozessgas während des Abkühlvorgangs des Endheizprozesses.

6.1.1.2.1 Variation der Reduzierungstemperatur beim Endheizprozess

In vorangegangenen Arbeiten wurde während der Reduzierungsbehandlung im Endheizprozess ab dem dritten Heizintervall (siehe Kapitel 5.4.1.2.3 Tab. 5.3) eine Temperatur von 480 °C verwendet [283]. Bei Funktionsschichten, die mit dieser Temperatur endgeheizt wurden, bildet sich allerdings metallisches Indium, wodurch die Schichten schwarz verfärbt sind und der Transmissionsgrad deutlich verringert ist – die bisher angewandte Endheiztemperatur ist also nicht optimal.

Um die Schwarzfärbung zu vermeiden und die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten weiter zu optimieren, wurde die Reduzierungstemperatur beim Endheizprozess systematisch variiert. Die Reduzierungstemperatur ist jene Temperatur auf die im dritten Heizintervall hoch geheizt und sowohl im vierten als auch im fünften Heizintervall gehalten wird (siehe Tab. 5.3). Es wurden in Anlehnung an vorangegangene Arbeiten Vierfach-Beschichtungen

hergestellt und unterschiedlich ausgeheizt. Die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Funktionsschichten sind in Tab. 6.4 zusammengestellt und in Abb. 6.3 sind die entsprechenden gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dargestellt.

Tab. 6.4: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften der unterschiedlich endgeheizten klassischen Sol-Gel-ITO-Vierfach-Beschichtungen. Die verschiedenen Reduzierungstemperaturen sind in den gleichen Farben hinterlegt, wie sie auch in Abb. 6.3 dargestellt sind.

$T_{\text{Reduzierung}} [^{\circ}\text{C}]$	$R_{\text{ges}} (300 \text{ K})$	T_{vis}	$\varepsilon_{\text{ges}} (300 \text{ K})$	$R_{\text{sq}} [\Omega/\text{sq}]$
440	0.67	0.73	0.33	36
430	0.71	0.85	0.29	26
420	0.73	0.89	0.27	23
410	0.69	0.88	0.31	27
400	0.62	0.84	0.38	44

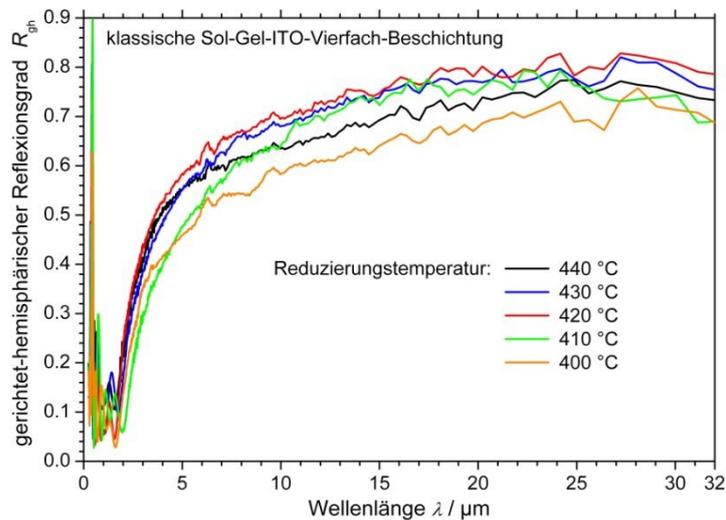


Abb. 6.3: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade der unterschiedlich endgeheizten klassischen Sol-Gel-ITO-Vierfach-Beschichtungen.

Betrachtet man Tab. 6.4, erkennt man eine deutliche Abhängigkeit der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Vierfach-ITO-Beschichtungen von der gewählten Reduzierungstemperatur. Bei Reduzierungstemperaturen von 440 °C und höher verfärben sich die ITO-Funktionsschichten schwarz und der visuelle Transmissionsgrad dieser Schichten ist deutlich kleiner. Bei Temperaturen, die kleiner als 440 °C sind, tritt die Schwarzfärbung nicht mehr auf. Verringert man die Temperatur bis zu einer Reduzierungstemperatur von 420 °C, nimmt sowohl der Gesamtemissionsgrad als auch der elektrische Flächenwiderstand der Funktionsschichten ebenfalls ab. Wird die Reduzierungstemperatur aber weiter gesenkt, nehmen sowohl der Gesamtemissionsgrad als auch die Widerstände wieder zu. Die optimale Reduzierungstemperatur liegt somit bei 420 °C, da die bei dieser Temperatur endgeheizten ITO-Funktionsschichten die kleinsten Gesamtemissionsgrade und elektrischen Widerstände sowie die größten Reflexionsgrade aufweisen (siehe Abb. 6.3). Im Folgenden wurden daher alle klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten mit einer Reduzierungstemperatur von 420 °C endgeheizt.

6.1.1.2.2 Variation der Prozessgase beim Endheizprozess

Um neben der Reduzierungstemperatur auch den Einfluss der Prozessgase zu untersuchen und um die Schichten, die nach dem alten Endheizprozess mit den Schichten, die nach dem optimierten Endheizprozess hergestellt wurden, zu vergleichen, wurden auch Einfach-Beschichtungen nach

diesen beiden Endheizprozessen hergestellt. Darüber hinaus wurden weitere Schichten mit dem alten Endheizprozess hergestellt und statt einer Kohlenstoffdioxid- wurde eine Argon-Atmosphäre während des Abkühlvorganges verwendet. Dadurch sollte getestet werden, ob die Schwarzfärbung evtl. auf der Verwendung von CO₂ als Prozessgas beim Abkühlvorgang beruht und ob die Verwendung von CO₂ anstelle von Argon tatsächlich vorteilhaft ist. Laut [325] kann mit der Verwendung von CO₂ beim Endheizprozess der elektrische Widerstand von ITO-Schichten verringert werden (eine genauere Begründung dafür kann aber nicht in der Literatur gefunden werden) und dies sollte ebenfalls überprüft werden. Die Einfach-Beschichtungen wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 405 mm/min gedippt.

In Tab. 6.5 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen gezeigt, die nach den drei verschiedenen genannten Endheizprozessen hergestellt wurden und in Abb. 6.4 die dazugehörigen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade. In der Tab. 6.5 bzw. in der Legende der Abb. 6.4 sind die verwendeten Reduzierungstemperaturen und Prozessgase beim Abkühlvorgang angegeben.

Tab. 6.5: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften von klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Endheizprozessen hergestellt wurden. In der Spalte „Prozesse“ sind die verwendete Reduzierungstemperatur und Gasatmosphäre beim Abkühlvorgang genannt.

Prozesse	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
480°C / CO ₂	0.44	0.45	0.56	133
480°C / Ar	0.39	0.44	0.61	366
420°C / CO ₂	0.73	0.45	0.27	25

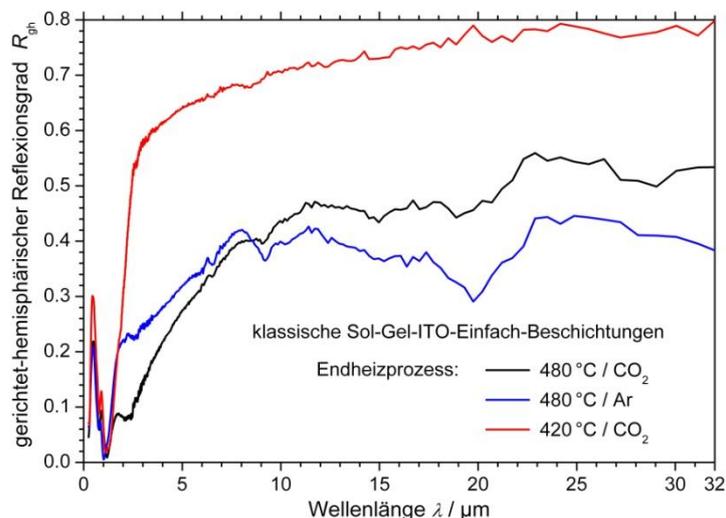


Abb. 6.4: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen, die nach drei unterschiedlichen Endheizprozessen mit verschiedenen Reduzierungstemperaturen und Gasatmosphären hergestellt wurden.

Vergleicht man zunächst die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Funktionsschichten, die mit der gleichen Reduzierungstemperatur von 480 °C aber verschiedenen Atmosphären während des Abkühlvorganges hergestellt wurden, wird deutlich, dass die Verwendung von Kohlenstoffdioxid während des Abkühlvorganges zu Schichten mit kleineren Gesamtemissionsgraden und deutlich kleineren elektrischen Flächenwiderständen führt. Die Verwendung von CO₂ als Prozessgas beim Abkühlverfahren ist somit eindeutig der Verwendung von Argon vorzuziehen. Dabei ist der Adsorptions-Mechanismus des CO₂ an die ITO-Schichten und damit

die Ursache der Verringerung des elektrischen Flächenwiderstandes noch nicht abschließend geklärt [325]. Da die Verwendung von Argon als Prozessgas beim Abkühlvorgang nachteilig bezüglich der Gesamtemissionsgrade und der elektrischen Flächenwiderstände ist, wurden keine weiteren Versuche mit Argon durchgeführt.

Allerdings tritt sowohl mit Kohlenstoffdioxid als auch mit Argon als Prozessgas eine Schwarzfärbung der Funktionsschichten auf, wenn eine Reduzierungstemperatur von 480 °C verwendet wird, sodass alleinig die Höhe der Reduzierungstemperatur die Schwarzfärbung zu verursachen scheint. Die Schwarzfärbung der Funktionsschichten wirkt sich aber auf den visuellen Transmissionsgrad bei den mit einer Ziehgeschwindigkeit von 405 mm/min gedippten und somit dickeren Einfach-Beschichtungen nicht weiter aus. Das kann maßgeblich mit dem bei der Herstellung verwendeten Sol erklärt werden. Die hier diskutierten Funktionsschichten wurden mit einem ITO-Sol hergestellt, das eine ITO-Konzentration von 12 wt% aufwies, sodass die visuellen Transmissionsgrade aufgrund dieser hohen ITO-Konzentration bereits auf unter 0.5 verringert sind (siehe Kapitel 6.1.1.3.2) und die Schwarzfärbung keine große Auswirkung mehr hat. Daher zeigt die Funktionsschicht, die mit der optimierten Reduzierungstemperatur hergestellt wurde und keine Schwarzfärbung aufweist, den gleichen visuellen Transmissionsgrad wie die schwarzverfärbten Schichten in Tab. 6.5.

Vergleicht man in Tab. 6.5 die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Einfach-Beschichtungen, die jeweils mit CO₂ als Prozessgas beim Abkühlverfahren präpariert wurden und die einerseits nach dem optimierten Endheizprozess mit einer geringeren Temperatur und andererseits nach dem ursprünglichen Endheizprozess hergestellt wurden, wird die Auswirkung der Reduzierungstemperatur deutlich. Durch die Optimierung des Endheizprozesses konnte der Gesamtemissionsgrad um 52 %, d.h. um mehr als die Hälfte und der elektrische Flächenwiderstand sogar um 81 % verringert werden.

6.1.1.3 Optimierung der Sol-Zusammensetzung

Neben dem Endheizprozess wurde auch die Sol-Zusammensetzung optimiert. Dabei wurde sowohl der Einfluss des pH-Wertes als auch der Einfluss der ITO-Konzentration im Sol untersucht.

6.1.1.3.1 Einfluss des pH-Wertes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der pH-Wert der ITO-Sole variiert, um den Einfluss des pH-Wertes auf die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände zu charakterisieren und diese Eigenschaften zu optimieren. Der pH-Wert der Sole wurde dabei über die hinzugefügte Menge an Ammoniak eingestellt. Wurde zu dem Sol noch kein Ammoniak hinzugefügt, weist es laut dem verwendeten pH-Meter SevenGo von Mettler Toledo einen pH-Wert von pH = -1 auf. Der pH-Wert der Sole kann dabei auf maximal pH = 1.5 erhöht werden, ohne dass das Sol ausfällt. Bei einem höheren pH-Wert bilden sich nadelförmige Kristalle in den Solen aus, mit denen keine homogenen Schichten mehr appliziert werden können.

In Tab. 6.6 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit ITO-Solen unterschiedlicher pH-Werte hergestellt wurden, gezeigt. Es wurden sowohl Schichten mit einer Ziehgeschwindigkeit von 200 mm/min als auch mit einer Geschwindigkeit von 405 mm/min gedippt. In Abb. 6.5 sind die entsprechenden gerichtethemisphärischen Reflexionsgrade der Schichten, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 200 mm/min (links) bzw. 405 mm/min (rechts) gedippt wurden, gezeigt.

Tab. 6.6: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften der klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert im Sol. Die ITO-Einfach-Beschichtungen wurden mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt.

v_{zieh} [mm/min]	pH-Wert	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
200	-1	0.22	0.81	0.78	853
	0	0.29	0.53	0.71	386
	0.5	0.34	0.51	0.66	255
	1.5	0.40	0.60	0.60	85
405	-1	0.31	0.79	0.69	238
	0	0.40	0.38	0.60	209
	0.5	0.66	0.51	0.34	28
	1.5	0.73	0.45	0.27	25

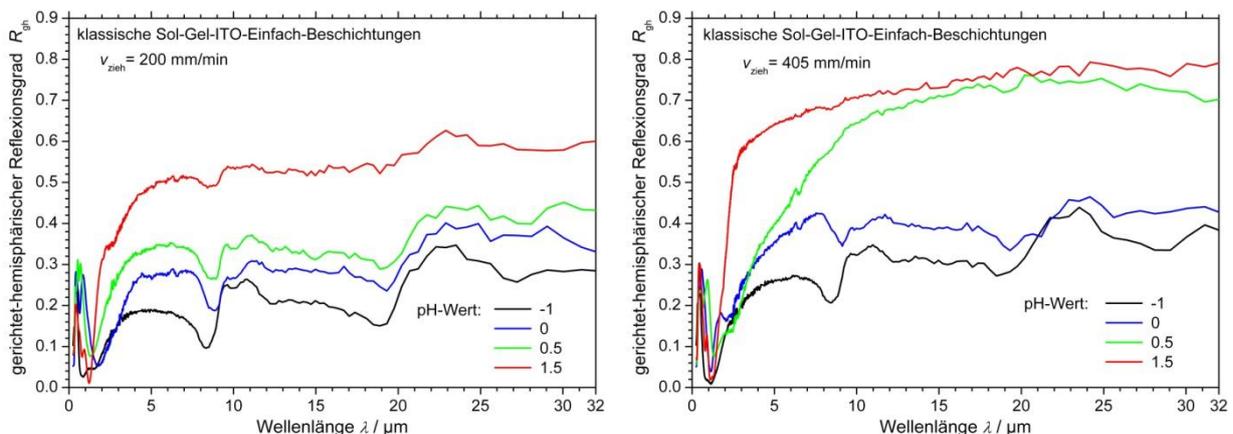


Abb. 6.5: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten. Die verwendeten Sole wurden mit unterschiedlichen pH-Werten hergestellt. Die Schichten wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von Links: $v_{\text{zieh}} = 200 \text{ mm/min}$, Rechts: $v_{\text{zieh}} = 405 \text{ mm/min}$ gedippt.

Wie man gut erkennen kann, nehmen sowohl die Gesamtemissionsgrade als auch die elektrischen Flächenwiderstände mit steigendem pH-Wert ab. Bei den Einfach-Beschichtungen, die mit Ziehgeschwindigkeiten von 200 mm/min gedippt wurden, konnte der Gesamtemissionsgrad durch die Zugabe von Ammoniak bis zu einem pH-Wert von $\text{pH} = 1.5$ um 0.18 verringert werden im Vergleich zu der Schicht, die mit einem Sol, dessen pH-Wert bei $\text{pH} = -1$ lag, hergestellt wurde. Der elektrische Flächenwiderstand konnte sogar um 90 % verringert werden. Bei den Schichten, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 405 mm/min gedippt wurden, ergeben sich eine Verringerung des Gesamtemissionsgrades von knapp 0.42 und eine Verkleinerung des Widerstandes um etwa 89 %. Die visuellen Transmissionsgrade der applizierten Funktionsschichten zeigen größere Schwankungen bei der Variation des pH-Wertes. Die Ursache für dieses Verhalten konnte noch nicht abschließend geklärt werden.

Prinzipiell kann in anorganischen Systemen über den pH-Wert eingestellt werden, ob bei der Gelbildung das Wachstum der Partikel oder die Ausbildung eines Netzwerkes bevorzugt abläuft [285]. Dabei führt ein höherer pH-Wert bevorzugt zu einem Partikelwachstum und ein niedrigerer pH-Wert bevorzugt zur Ausbildung eines Netzwerkes.

Die Funktionsschichten, die mit Solen hergestellt wurden, die einen höheren pH-Wert aufweisen, bestehen demnach tendenziell aus größeren Partikeln, d.h. ITO-Kristallen. Da, Schichten die aus größeren Partikeln bestehen, kleinere Widerstände aufweisen [30], kann die Abnahme der

elektrischen Flächenwiderstände der Schichten mit der Zunahme des pH-Wertes der Sole aufgrund des Partikelwachstumes erklärt werden. Die Größe der ITO-Kristalle beeinflusst auch die Kristallinität und Porosität der gesamten Schicht; denn wenn der applizierte Nassfilm größere Solpartikel enthält und beim Endheizprozess die Organik aus den Schichten heraus gebrannt wird, kann eine höhere Verdichtung erzielt werden, als wenn der Nassfilm aus kleineren Solpartikeln besteht und damit mehr Korngrenzen aufweist [283]. Da Funktionsschichten, die stärker verdichtet sind und daher kleinere Porositäten aufweisen, auch kleinere Gesamtemissionsgrade besitzen, kann somit die Abnahme der Gesamtemissionsgrade mit der Zunahme des pH-Wertes der Sole erklärt werden.

6.1.1.3.2 Erhöhung der Solkonzentration

Mit dem Ziel den Gesamtemissionsgrad sowie die elektrischen Flächenwiderstände von klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten weiter zu senken, wurde die ITO-Konzentration im Sol gesteigert. Durch die Erhöhung der ITO-Konzentration nimmt auch die Anzahl der freien Ladungsträger in den applizierten Schichten zu, sodass der Reflexionsgrad der Schicht gesteigert und damit der Gesamtemissionsgrad und auch der elektrische Flächenwiderstand gesenkt werden sollte. Daher wurde die ITO-Konzentration von 10 wt.% auf 12 wt.% gesteigert. Eine weitere Steigerung war allerdings nicht mehr möglich, da sich bei höheren Konzentrationen bereits beim Herstellungsprozess ein kristalliner Ausfall bildete, der auch durch eine Wärmebehandlung nicht mehr dauerhaft gelöst werden konnte. Da dadurch keine homogenen Schichten appliziert werden konnten, werden nur Beschichtungen, die mit Solen mit einer ITO-Konzentration von 10 wt.% bzw. 12 wt.% hergestellt wurden, betrachtet.

In Tab. 6.7 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten dargestellt, die mit Solen unterschiedlichen ITO-Konzentrationen hergestellt wurden. In Abb. 6.6 sind die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dieser Schichten gezeigt. Die Schichten wurden einerseits mit einer Ziehgeschwindigkeit von 200 mm/min und andererseits mit 405 mm/min gedippt.

Tab. 6.7: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften der klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten. Die Schichten wurden mit Solen unterschiedlicher ITO-Konzentrationen hergestellt.

v_{zieh} [mm/min]	ITO-Konzentration [wt.%]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
200	10	0.27	0.64	0.73	321
	12	0.54	0.60	0.46	85
405	10	0.30	0.63	0.70	189
	12	0.61	0.40	0.39	75

Wie man gut erkennen kann, führt das Sol mit der erhöhten ITO-Konzentration von 12 wt.% zu Funktionsschichten, die deutlich kleinere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweisen als das Sol mit der niedrigeren ITO-Konzentration von 10 wt.%.

Vergleicht man die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dieser unterschiedlich hergestellten Funktionsschichten, weisen die Schichten, die mit dem Sol mit der erhöhten ITO-Konzentration 12 wt.% hergestellt wurden, deutlich höhere Reflexionsgrade bei größeren Wellenlängen auf und die Plasmakante dieser Reflexionsgrade liegt bei kleineren Wellenlängen. Mit der Erhöhung der ITO-Konzentration um 2 wt.% kann der Gesamtemissionsgrad von Einfach-Beschichtungen, die mit Ziehgeschwindigkeiten von 200 mm/min gedippt wurden, um 0.27 und der elektrische Flächenwiderstand um knapp 74 % gesenkt werden. Bei der Ziehgeschwindigkeit von 405 mm/min ergibt sich eine Verringerung von knapp 0.31 im Gesamtemissionsgrad und von 60 % im elektrischen Flächenwiderstand.

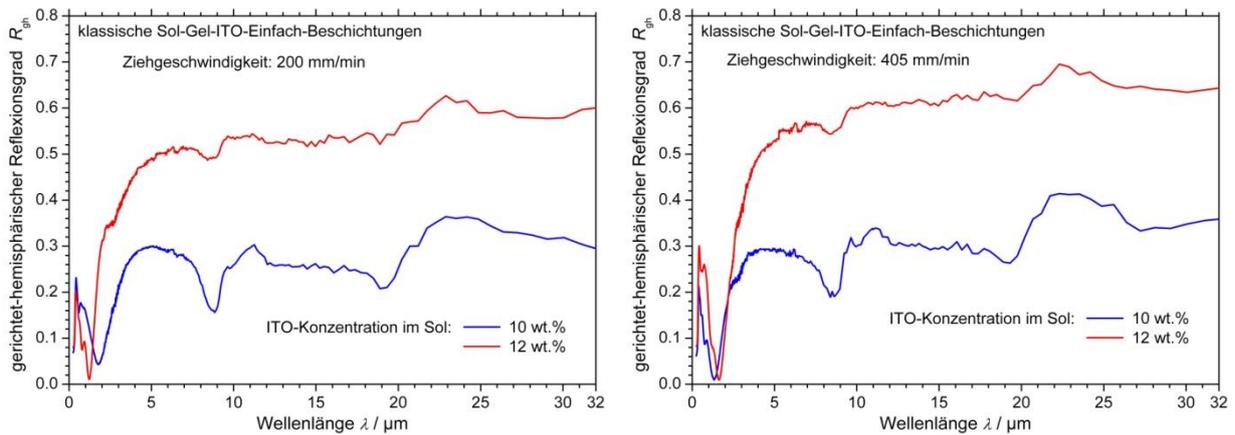


Abb. 6.6: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit unterschiedlichen ITO-Konzentrationen im Sol hergestellt wurden. Die Schichten wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von Links: $v_{zieh} = 200 \text{ mm/min}$, Rechts: $v_{zieh} = 405 \text{ mm/min}$ gedippt.

Das liegt, wie bereits erwähnt, an der Erhöhung der Anzahl der freien Ladungsträger in der Schicht. Denn wenn die ITO-Konzentration erhöht wird, wird einerseits auch die Zinn-Konzentration, d.h. die Anzahl der Dotanten, die ein freies Elektron abgeben, erhöht. Andererseits wird zudem die Anzahl der Kristalle, die bei der Reduzierungsbehandlung Sauerstoffatome abgeben, erhöht, sodass auch mehr Kristalle zwei freie Elektronen abgeben.

Betrachtet man die visuellen Transmissionsgrade der Funktionsschichten in Tab. 6.7 erkennt man, dass die Erhöhung der ITO-Konzentration sich auf den Transmissionsgrad der Schichten allerdings nachteilig auswirkt. Insbesondere bei einer Ziehgeschwindigkeit von 405 mm/min weist die Einfach-Beschichtung, die mit dem Sol mit der erhöhten ITO-Konzentration hergestellt wurde, einen deutlich niedrigeren visuellen Transmissionsgrad auf. Das kann darüber erklärt werden, dass bei der erhöhten ITO-Konzentration mit der höheren Ziehgeschwindigkeit beim Dippen nicht nur dickere Schichten, sondern auch Schichten, die aufgrund der erhöhten ITO-Konzentration aus deutlich mehr Einzelkristallen bestehen, appliziert werden. Durch die größere Anzahl an Einzelkristallen in der Schicht wird auch die Anzahl der Streuzentren erhöht. Daher sind die visuellen Transmissionsgrade der Schichten, die mit Solen hergestellt wurden, die eine erhöhte ITO-Konzentration von 12 wt.% aufweisen, zum Teil deutlich niedriger als die der Schichten, die mit Solen einer geringeren ITO-Konzentration appliziert wurden.

Um den Einfluss der ITO-Konzentration im Sol auf die Schichteigenschaften und insbesondere den visuellen Transmissionsgrad weiter zu untersuchen, wurden auch Mehrfach-Beschichtungen mit Solen unterschiedlicher ITO-Konzentrationen hergestellt. In Tab. 6.8 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der klassischen Sol-Gel-ITO-Mehrfach-Beschichtungen gezeigt, die einerseits mit einem Sol mit einer 10 wt.% ITO-Konzentration und andererseits mit einem Sol mit einer 12 wt.% ITO-Konzentration hergestellt wurden. In Abb. 6.7 sind die zugehörigen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dargestellt.

Vergleicht man die visuellen Transmissionsgrade der mit unterschiedlichen Solen hergestellten Funktionsschichten (siehe Tab. 6.8) stellt man fest, dass auch die Mehrfach-Beschichtungen, die mit dem Sol mit der niedrigeren ITO-Konzentration von 10 wt.% appliziert wurden, deutlich höhere visuelle Transmissionsgrade aufweisen. Allerdings zeigen die Funktionsschichten, die mit dem Sol der höheren ITO-Konzentration von 12 wt.% appliziert wurden, kleinere Gesamtemissionsgrade und vor allem kleinere elektrische Flächenwiderstände. Bei dem Vergleich der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der unterschiedlich hergestellten Mehrfach-Beschichtungen (siehe Abb. 6.7), wird deutlich, dass bei den Schichten, die mit dem Sol der niedrigeren ITO-Konzentration appliziert wurden,

nicht nur weniger hohe Reflexionsgrade erzielt werden können, sondern bis einschließlich der Dreifach-Beschichtung der Einfluss der Glaspeaks in den Verläufen der Reflexionsgrade zu erkennen ist (rechte Graphik in Abb. 6.7). Bei den Funktionsschichten, die mit dem Sol der erhöhten ITO-Konzentration appliziert wurden, sind die Glaspeaks lediglich bei der Einfach- und Zweifach-Beschichtung im Verlauf des Reflexionsgrades zu erkennen (linke Graphik in Abb. 6.7). Durch die erhöhte ITO-Konzentration wird demnach bereits bei weniger Einzelschichten der negative Einfluss der Glas-Substrate auf die Reflexionsgrade der applizierten Funktionsschichten abgeschirmt.

Tab. 6.8: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften von klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten bestehend aus einer bis vier Einzelschichten. Die Funktionsschichten wurden mit Solen unterschiedlicher ITO-Konzentration hergestellt.

Schichtanzahl	ITO-Konzentration [wt.%]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
1	10	0.26	0.92	0.74	348
	12	0.27	0.64	0.73	321
2	10	0.48	0.85	0.52	95
	12	0.55	0.59	0.45	39
3	10	0.58	0.79	0.42	58
	12	0.61	0.52	0.39	20
4	10	0.63	0.73	0.36	36
	12	0.65	0.43	0.35	12

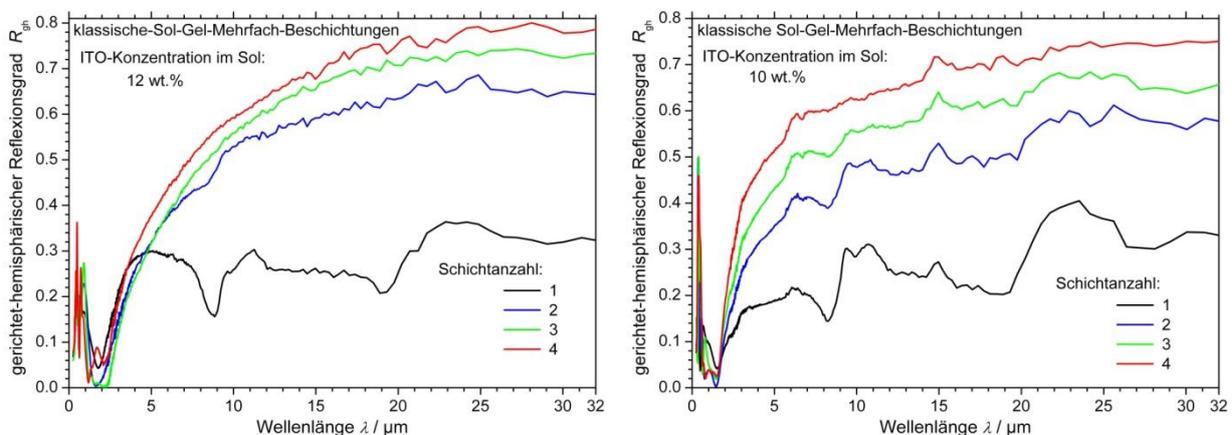


Abb. 6.7: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-ITO-Mehrfach-Beschichtungen. Die Schichten wurden mit Solen unterschiedlicher ITO-Konzentrationen hergestellt; Links: ITO-Konzentration von 12 wt.%, Rechts: ITO-Konzentration von 10 wt.%.

Im Rahmen dieser Arbeit war das maßgebliche Ziel die Senkung des Gesamtemissionsgrades und des elektrischen Flächenwiderstandes. Daher wurde überwiegend mit ITO-Solen gearbeitet, die eine höhere ITO-Konzentration von 12 wt.% aufweisen, obwohl diese Sole zu Schichten mit in der Regel niedrigeren visuellen Transmissionsgraden führen.

6.1.2 AZO

Neben klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten wurden auch klassische Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten charakterisiert und optimiert. Das verwendete Rezept zur Herstellung der AZO-Schichten ist in Kapitel 5.4.1.2.2 erläutert und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht variiert. Es wurde sowohl der Beschichtungsprozess als auch der Endheizprozess untersucht.

Analog zu den klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten werden zunächst Mehrfach- und Einfach-Beschichtungen charakterisiert, bevor die Optimierung der Heizprozesse diskutiert wird.

6.1.2.1 Charakterisierung von Mehrfach- und Einfach-Beschichtungen

6.1.2.1.1 Mehrfach-Beschichtungen – Einfluss der Schichtanzahl

Für die Charakterisierung von klassischen Sol-Gel-AZO-Mehrfach-Beschichtungen und deren infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften wurden Funktionsschichten mit bis zu zwölf Einzelschichten hergestellt. Dabei wurden die Einzelschichten jeweils mit einer Ziehgeschwindigkeit von 60 mm/min appliziert, da sich in vorangegangenen Untersuchungen gezeigt hat, dass mit dieser Geschwindigkeit die homogensten Schichten hergestellt werden können. Da die AZO-Sole deutlich geringere Dotierungsgrade aufweisen als ITO-Sole, müssen, wie bereits in Kapitel 4.4.2 diskutiert wurde, mit den AZO-Solen deutlich mehr Einzelschichten appliziert werden, um vergleichbare infrarot-optische und elektrische Eigenschaften zu erzielen. Die applizierten AZO-Schichten wurden zunächst mit dem ursprünglichen, noch nicht optimierten Endheizschema (500 °C / 450 °C, siehe Kapitel 5.4.1.3.3) prozessiert.

In Tab. 6.9 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von AZO-Funktionsschichten mit einer bis zwölf Einzelschichten dargestellt und in Abb. 6.8 links sind die entsprechenden gerichtethemisphärischen Reflexionsgrade gezeigt.

Betrachtet man die Daten in Tab. 6.9, kann man gut erkennen, dass mit der Anzahl der applizierten Einzelschichten die Reflexionsgrade tendenziell zu- und die Gesamtemissionsgrade abnehmen. Die elektrischen Flächenwiderstände nehmen tendenziell ebenfalls mit steigender Einzelschichtanzahl ab. Abhängig vom gewählten Herstellungsprozess (d.h. insbesondere wie viele Einzelschichten mit welcher Ziehgeschwindigkeit appliziert und welcher Endheizprozess verwendet wird) stagnieren die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände ab einer gewissen Anzahl der Einzelschichten oder nehmen bei einer weiteren Erhöhung der Schichtanzahl sogar wieder zu.

Tab. 6.9: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften der klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten bestehend aus einer bis zwölf Einzelschichten.

Schichtanzahl	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
1	0.10	0.86	0.90	n.m.
2	0.13	0.96	0.87	n.m.
3	0.17	0.83	0.83	3075
4	0.20	0.92	0.80	3457
5	0.26	0.87	0.74	413
6	0.29	0.87	0.71	347
7	0.37	0.86	0.63	211
8	0.40	0.88	0.60	140
9	0.39	0.90	0.61	145
10	0.40	0.89	0.60	143
11	0.42	0.87	0.58	132
12	0.42	0.87	0.58	129

Das kann auch bei AZO-Funktionsschichten mit der zunehmenden Korngrenzenstreuung erklärt werden. Mit jeder applizierten Einzelschicht nimmt zwar die Anzahl der freien Ladungsträger zu, allerdings auch die Korngrenzenstreuung. Ab einer gewissen Anzahl an Einzelschichten überwiegt schließlich der negative Effekt der Zunahme der Korngrenzenstreuung den positiven Effekt der

Zunahme der Anzahl der freien Ladungsträger, sodass die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände nicht weiter gesenkt, sondern unter Umständen sogar erhöht werden.

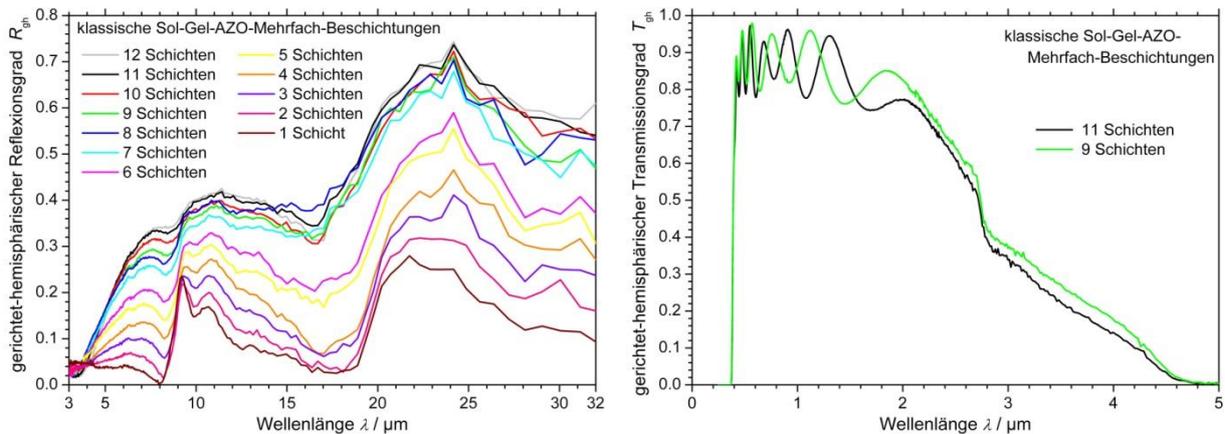


Abb. 6.8: Links: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten mit einer bis zwölf Einzelschichten. Rechts: Exemplarische Darstellung der Gerichtet-hemisphärischen Transmissionsgrade der Elf- und Neunfach-Beschichtungen.

Bis acht Einzelschichten können die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände mit der Erhöhung der Schichtanzahl deutlich gesenkt werden. Die Verbesserung der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften, die mit weiteren applizierten Schichten erzielt werden, ist ab acht Schichten nur noch relativ gering. So können zwar mit Elf- und Zwölfach-Beschichtungen die Gesamtemissionsgrade im Vergleich zur Achtfach-Beschichtung etwas gesenkt werden. Da aber einerseits die Verbesserung der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften nur gering und andererseits drei oder gar vier weitere Einzelschichten einen erheblichen Mehraufwand bei der Herstellung bedeuten, scheint die optimale Schichtanzahl – unter Berücksichtigung des Mehraufwandes beim Herstellungsprozess bei dem verwendeten AZO-Sol, der Beschichtungsparameter und des Endheizprozesses – bei acht Einzelschichten zu liegen.

Anders als bei klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten können je nach gewähltem Herstellungsprozess (siehe die folgenden Kapitel) bei klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten bis zu zwölf Einzelschichten zu Funktionsschichten mit optimierten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften führen. Da aber jede weitere applizierte Einzelschicht einen deutlichen Mehraufwand bei der Herstellung darstellt, muss abgewogen werden ob eine weitere geringe Senkung des Gesamtemissionsgrades oder des elektrischen Flächenwiderstandes den Mehraufwand rechtfertigt.

Bei der Betrachtung der visuellen Transmissionsgrade in Tab. 6.9 fällt auf, dass die visuellen Transmissionsgrade der Mehrfach-Beschichtungen mit unterschiedlicher Schichtanzahl größere Abweichungen (ΔT_{vis}) untereinander auf weisen. Betrachtet man die spektralen Transmissionsgrade (siehe Abb. 6.8 rechts, in der exemplarisch die spektralen Transmissionsgrade der Neun- und Elfach-Beschichtungen dargestellt sind), erkennt man, dass die spektralen Transmissionsgrade Oszillationen aufweisen, die auf Interferenzeffekte zurückzuführen sind. Diese Oszillationen in den spektralen Transmissionsgraden verursachen bei der Berechnung der visuellen Transmissionsgrade die Abweichungen der visuellen Transmissionsgrade untereinander.

6.1.2.1.2 Einfach-Beschichtungen – Einfluss der Ziehgeschwindigkeit

Bei den klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten wurde ebenfalls der Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Einfach-Beschichtungen untersucht. In Tab. 6.10 sind diese Eigenschaften von Einfach-Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten beginnend von 60 mm/min bis 1005mm /min gedippt wurden, gezeigt und in Abb. 6.9 die entsprechenden gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade.

Tab. 6.10: Zusammenstellung der bestimmten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellten klassischen Sol-Gel-AZO-Einfach-Beschichtungen.

v_{zieh} [mm/min]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
60	0.11	0.96	0.89	n.m.
200	0.11	0.92	0.89	n.m.
405	0.12	0.94	0.88	353.3
600	0.10	0.95	0.90	210.8
795	0.11	0.93	0.89	59.2
1005	0.12	0.92	0.88	31.7

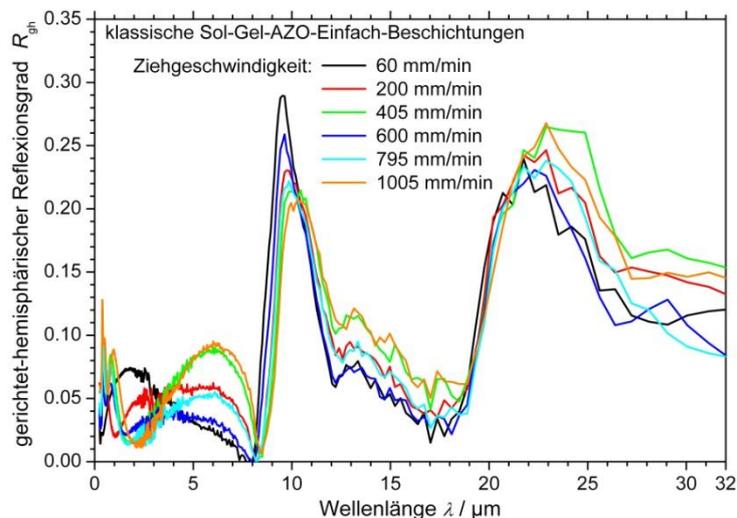


Abb. 6.9: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-AZO-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt wurden.

Im Gegensatz zu den klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten wurde bei den klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten festgestellt, dass durch die Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit Einfach-Beschichtungen mit deutlich kleineren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen appliziert werden konnten. Zudem stellte eine Ziehgeschwindigkeit von 600 mm/min eine obere Grenze dar, bei der noch homogene, rissfreie Funktionsschichten hergestellt werden konnten. Bei höheren Ziehgeschwindigkeiten wiesen die Schichten Risse auf.

Zwar können bei den klassischen Sol-Gel-AZO-Einfach-Beschichtungen auch noch mit Ziehgeschwindigkeiten bis 1005 mm/min rissfreie Schichten appliziert werden. Allerdings ist bereits mit bloßem Auge zu erkennen, dass die Schichten, die mit Ziehgeschwindigkeiten größer als 60 mm/min gedippt wurden, keine gleichmäßigen, sondern zunehmend gewellte Oberflächen aufweisen. Dieses Wellenmuster in den Oberflächen der Funktionsschichten tritt bei den im Vergleich zu ITO-Solen viskoserer AZO-Solen immer dann auf, wenn zu schnell gedippt wird und somit zu viel Sol auf dem Substrat anhaftet und nicht gleichmäßig abfließen kann.

Durch die Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit können die Gesamtemissionsgrade der Einfach-Beschichtungen auch nur unwesentlich verringert werden. Selbst die Funktionsschicht, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1005 mm/min gedippt wurden, weist nur einen Gesamtemissionsgrad auf, der um 0.01 kleiner ist als der Gesamtemissionsgrad der Schicht, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 60 mm/min gedippt wurde. Die elektrischen Flächenwiderstände dagegen nehmen mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit ab. Allerdings liegen die Widerstände der klassischen Sol-Gel-AZO-Einfach-Beschichtungen im $\text{k}\Omega$ -Bereich und sind damit um drei bis vier Größenordnungen größer

als die der klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen. Das bedeutet, dass zwar auch bei klassischen Sol-Gel-AZO-Schichten die Schichtdicke und damit die Anzahl der freien Ladungsträger mit der Ziehgeschwindigkeit zunimmt. Da die AZO-Sole allerdings einen wesentlich geringeren Dotierungsgrad aufweisen, werden deutlich weniger freie Ladungsträger appliziert wenn die Schichtdicke erhöht wird, als bei der Verwendung von ITO-Sole. Daher reicht selbst bei der Funktionsschicht, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1005 mm/min gedippt wurde, die Anzahl der freien Ladungsträger nicht aus, um den Reflexionsgrad der Schicht nennenswert zu erhöhen. Wie man in Abb. 6.9 erkennen kann, nehmen die Reflexionsgrade zwar in den Wellenlängenbereichen von 4 μm bis 7 μm und von 12 μm bis 19 μm mit der Ziehgeschwindigkeit zu, allerdings können mit AZO-Einfach-Beschichtungen anders als bei den ITO-Einfach-Beschichtungen die Einflüsse der Glas-Substrate auf die Reflexionsgrade nicht abgeschirmt bzw. unterdrückt werden.

6.1.2.1.3 Variation der Ziehgeschwindigkeiten bei Mehrschichtsystemen

In Anlehnung an vorangegangene Arbeiten [283] wurde versucht, die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände von Mehrfach-AZO-Beschichtungen weiter zu senken, indem die Einzelschichten noch langsamer gedippt und die Anzahl der Einzelschichten entsprechend erhöht wurden. Sämtliche Schichten, die in diesem Kapitel diskutiert werden, wurden mit dem optimierten Endheizprozess ausgeheizt.

In Tab. 6.11 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Funktionsschichten dargestellt, wobei die Funktionsschichten, die die gleiche Schichtanzahl aufweisen, mit der gleichen Farbe hinterlegt wurden. Zudem sind die Schichten, die je Ziehgeschwindigkeit die kleinsten Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände aufweisen, fett dargestellt.

Tab. 6.11: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften von klassischen Sol-Gel-AZO-Mehrfach-Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten und Schichtanzahlen hergestellt wurden. Um Funktionsschichten zu kennzeichnen, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten gedippt wurden aber die gleiche Schichtanzahl aufweisen, sind diese mit der gleichen Farbe hinterlegt. Fett sind diejenigen Schichten dargestellt, die je Ziehgeschwindigkeit die kleinsten Gesamtemissionsgrade und Widerstände aufweisen.

v_{zieh} [mm/min]	Schichtanzahl	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
30	10	0.48	0.88	0.52	52
30	11	0.51	0.81	0.49	47
30	12	0.51	0.85	0.49	40
30	13	0.50	0.84	0.50	39
40	9	0.47	0.86	0.53	62
40	10	0.47	0.88	0.53	56
40	11	0.49	0.90	0.51	50
40	12	0.51	0.87	0.49	43
50	9	0.48	0.90	0.52	58
50	10	0.50	0.88	0.50	50
50	11	0.50	0.88	0.50	45
60	9	0.47	0.91	0.53	57
60	10	0.50	0.89	0.50	48

Betrachtet man diese Tabelle, erkennt man, dass je Ziehgeschwindigkeit die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände weiter gesenkt werden können, wenn weitere Einzelschichten appliziert werden. Allerdings unterscheiden sich die niedrigsten erzielten Gesamtemissionsgrade der Schichten, die langsamer gedippt, aber dafür mit einer höheren Anzahl von Funktionsschichten hergestellt wurden (fett dargestellt in Tab. 6.11), nicht oder nur unwesentlich vom Gesamtemissionsgrad der Zehnfach-Beschichtung, die mit der ursprünglichen Ziehgeschwindigkeit von 60 mm/min gedippt wurde. Die elektrischen Flächenwiderstände der langsamer gezogenen Schichten, die mehr Einzelschichten aufweisen, sind zwar kleiner als der Flächenwiderstand der Zehnfach-Beschichtung, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 60 mm/min gedippt wurde. Aber der Unterschied von maximal 9Ω rechtfertigt den erhöhten Aufwand bei der Herstellung von einem Mehrschichtsystem mit mehr als zehn Einzelschichten nicht.

Da der Mehraufwand bei der Herstellung von mehr als zehn Einzelschichten aufgrund der sehr geringen Verbesserung der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften nicht gerechtfertigt ist, weisen AZO-Funktionsschichten, die mit dem optimierten Endheizprozess mit zehn Einzelschichten und einer Ziehgeschwindigkeit von 60 mm/min hergestellt wurden, optimierte infrarot-optische und elektrische Eigenschaften auf.

6.1.2.2 Optimierung der Heizprozesse

Der Endheizprozess von klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht und optimiert. Für diese Charakterisierung wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von jeweils 60 mm/min neun Einzelschichten auf Glas-Substrate appliziert, die bereits mit Silica-Diffusionsbarrieren versehen worden waren. Es wurden neun Einzelschichten appliziert, weil die Anzahl von neun Schichten einen guten Kompromiss zwischen optimierten infrarot-optischen sowie elektrischen Eigenschaften und dem Aufwand beim Herstellungsprozess darstellt. Sämtliche Einzelschichten wurden mit dem gleichen Zwischenheizverfahren, das in Kapitel 5.4.1.3.3 Tab. 5.4 beschrieben wurde, zwischengeheizt und schließlich unterschiedlichen Endheizverfahren ausgesetzt. Dabei wurde systematisch sowohl die Temperatur, auf die im ersten Heizschritt hoch geheizt und im zweiten Heizintervall gehalten wird variiert, als auch die Temperatur, die im dritten Heizschritt eingestellt und im vierten Heizintervall gehalten wird (siehe Kapitel 5.4.1.3.3 Tab. 5.5). Als Zieltemperatur im ersten Heizintervall wurden Temperaturen von 450 °C, 500 °C und 530 °C getestet, während Temperaturen von 450 °C, 470 °C, 490 °C und 510 °C als Zieltemperatur im dritten Heizintervall untersucht wurden.

In vorhergehenden Arbeiten wurde auf eine Temperatur von 500 °C im ersten Heizschritt geheizt und im dritten Heizschritt die Temperatur auf 450 °C gesenkt. Nach diesem Verfahren wurde ebenfalls eine neunfache AZO-Beschichtung endgeheizt und ausgehend von den infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Schicht bewertet, ob durch die Variation der Temperaturen im ersten bzw. dritten Heizintervall eine Verringerung des Gesamtemissionsgrades und der elektrischen Flächenwiderstände erzielt werden kann. In Tab. 6.12 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der unterschiedlich endgeheizten Funktionsschichten dargestellt. Außerdem sind zum Vergleich die Eigenschaften einer Funktionsschicht, die nicht endgeheizt wurde und nur das Zwischenheizverfahren durchlaufen hat, sowie die der Referenzschicht ebenfalls gezeigt. In Abb. 6.10 sind die zugehörigen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade abgebildet. Um die Zuordnung zu erleichtern, sind in der Tab. 6.12 die Daten der Funktionsschichten in den gleichen Farben hinterlegt, in denen die entsprechenden gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade in Abb. 6.10 dargestellt sind. Die Referenzschicht ist beispielsweise Orange.

Tab. 6.12: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften der Neunfach-AZO-Beschichtungen, die unterschiedliche Endheizprozesse durchliefen. In der Spalte „Heizschema“ sind die Temperaturen, die im ersten bzw. dritten Heizintervall eingestellt wurden, notiert.

Heizschema	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [Ω/sq]
Vor Endheizen	0.16	0.90	0.84	85000
500 °C / 450 °C	0.35	0.86	0.65	435
450 °C / 450 °C	0.34	0.89	0.66	828
530 °C / 450 °C	0.36	0.91	0.64	536
500 °C / 470 °C	0.39	0.61	0.61	165
500 °C / 490 °C	0.48	0.52	0.52	72
500 °C / 510 °C	0.50	0.50	0.50	65

Vergleicht man in Tab. 6.12 oder in Abb. 6.10 die Eigenschaften der lediglich zwischengeheizten Funktionsschicht mit den Eigenschaften der Schichten, die auch einen Endheizprozess durchlaufen haben, wird die Bedeutung des Endheizprozesses deutlich. Die nur zwischengeheizte Schicht, die vor dem Endheizprozess vermessen wurde, weist viel niedrigere Reflexionsgrade und damit einhergehend viel höhere Gesamtemissionsgrade sowie deutlich höhere elektrische Flächenwiderstände auf. Das bedeutet, dass bei den Endheizprozessen, bei denen sowohl Sauerstoff als auch Varigon als Prozessgase zum Einsatz kommen, die Kristallinität der Funktionsschicht schließlich vollständig ausgebildet wird. Zudem wird die Anzahl der freien Ladungsträger in den Schichten deutlich erhöht, wodurch die Gesamtemissionsgrade sowie die Widerstände signifikant abnehmen.

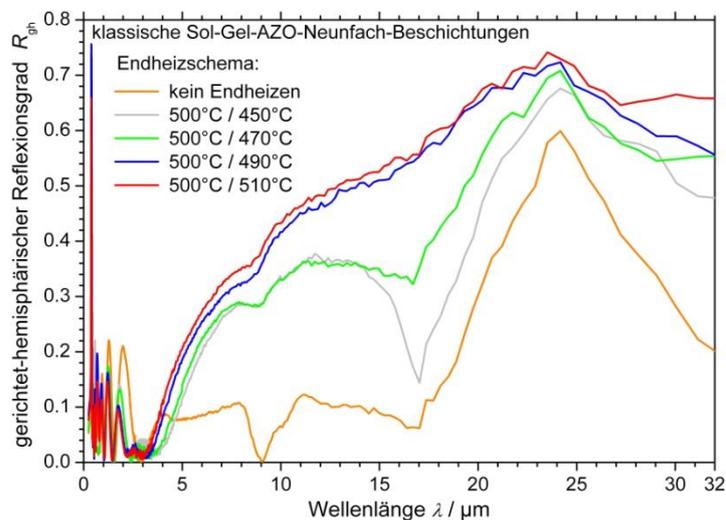


Abb. 6.10: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade der unterschiedlich endgeheizten klassischen Sol-Gel-AZO-Neunfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten. Zum Vergleich ist der Reflexionsgrad der lediglich zwischengeheizten Funktionsschicht ebenfalls gezeigt.

In Tab. 6.12 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der beiden Funktionsschichten, bei denen die Temperatur im ersten Heizintervall variiert wurde, weiß hinterlegt. Durch die Variation der Temperatur im ersten Heizintervall ändert sich der Gesamtemissionsgrad der Schichten nur unwesentlich, allerdings weisen die Funktionsschichten, die sowohl bei einer höheren als auch bei einer niedrigeren Temperatur als 500 °C im ersten Heizintervall behandelt wurden, höhere elektrische Flächenwiderstände auf. Daher wird die Temperatur im ersten Heizintervall von 500 °C beibehalten.

Wird allerdings die Zieltemperatur des dritten Heizintervalls variiert, kann eine Verkleinerung der Gesamtemissionsgrade sowie der elektrischen Flächenwiderstände bei den Funktionsschichten erzielt werden. Dabei werden sowohl die Gesamtemissionsgrade als auch die elektrischen Flächenwiderstände sukzessiv kleiner, je höher die Temperatur im dritten Heizintervall gewählt wird, bis bei einer Temperatur von 510 °C eine Sättigung auftritt und die Gesamtemissionsgrade sowie die Widerstände nicht weiter gesenkt werden können (siehe Tab. 6.12 und Abb. 6.10). Durch die Erhöhung der Zieltemperatur im dritten Heizintervall werden nicht nur die Gesamtemissionsgrade sowie die elektrischen Flächenwiderstände gesenkt, sondern auch der Einfluss der Glaspeaks auf die Verläufe der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade. Ab einer Zieltemperatur von 490 °C im dritten Heizintervall ist nur noch ein kleiner Einbruch um die 8 µm im Reflexionsgrad zu erkennen. Der Einfluss des zweiten Glaspeaks, der sich durch einen deutlicheren Einbruch des Reflexionsgrades im Bereich um 17 µm bemerkbar macht, ist gar nicht mehr zu erkennen (siehe Abb. 6.10). Das bedeutet, dass durch die Erhöhung der Zieltemperatur im dritten Heizintervall der Grad der Kristallinität der Schichten sowie die Anzahl der freien Ladungsträger erhöht werden. Im Vergleich zur Referenzschicht konnte durch eine Erhöhung der Temperatur im dritten Heizintervall des Endheizprozesses von klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten um 60 °C bei den hier untersuchten Neunfach-Beschichtungen der Gesamtemissionsgrad um 23 % und der elektrische Flächenwiderstand um 88.5 % gesenkt werden.

Vergleicht man die infrarot-optischen Eigenschaften dieser Referenzschicht (d.h. die Neunfach-Beschichtung, die im Rahmen der Optimierung des Endheizprozesses nach dem alten Endheizprozess hergestellt wurde) mit der Neunfach-Beschichtung, die in Kapitel 6.1.2.1.1 diskutiert wurde (die ebenfalls nach dem alten Endheizprozess prozessiert wurde), fällt auf, dass die Referenzschicht größere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweist. Das liegt sehr wahrscheinlich daran, dass die Endheizprozesse dieser Schichten mit unterschiedlichen Gasmischpanelen durchgeführt wurden. Die in Kapitel 6.1.2.1.1 diskutierten Funktionsschichten wurden im alten ZAE Gebäude mit dem dortigen Gasmischpanel endgeheizt und die Referenzschicht im Neubau des ZAE mit dem neuen Gasmischpanel. Es scheint, dass der Gasdurchfluss bei den unterschiedlichen Gasmischpanelen nicht der gleiche ist und dass die Eigenschaften der AZO-Funktionsschichten sensitiv auf den Gasdurchfluss sind. Die Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Gasdurchflüsse auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Funktionsschichten überstieg allerdings den Rahmen dieser Arbeit.

6.1.2.2.1 Hall-Messungen

Um zu untersuchen, warum die Neunfach-Beschichtung, die nach dem optimierten Endheizprozess hergestellt wurde (Heizschema 500 °C / 510 °C in Tab. 6.12), einen höheren Reflexionsgrad sowie einen niedrigeren Gesamtemissionsgrad und elektrischen Flächenwiderstand als die Referenzschicht (Heizschema 500 °C / 450 °C in Tab. 6.12) aufweist, wurden Hall-Messungen an diesen beiden Mehrschichtsystemen durchgeführt und die Ladungsträgerdichten N und die Beweglichkeiten μ der Schichten bestimmt.

In Tab. 6.13 sind der Flächenwiderstände R_{sq} und die spezifische Widerstände ρ_{spez} , die sowohl über Vier-Punkt als auch über Hall-Messungen bestimmt wurden, eingetragen. Darüber hinaus sind die Hall-Konstanten R_H , die Ladungsträgerdichten N und die Beweglichkeiten μ , die über die Hall-Messungen bestimmt wurden, und die Schichtdicken d_p , die über Profilometer-Messungen ermittelt wurden, gezeigt.

Tab. 6.13: Vergleich der Eigenschaften von unterschiedlich endgeheizten Neunfach-AZO-Beschichtungen. Es wurden die Flächenwiderstände R_{sq} und die spezifische Widerstände $\rho_{spez.}$ sowohl über Vier-Punkt- als auch über Hall-Messungen bestimmt. Aus den Hall-Messungen wurden darüber hinaus die Hall-Konstanten R_H , die Ladungsträgerdichten N und die Beweglichkeiten μ bestimmt. Die Schichtdicken d_p wurden anhand von Profilometer-Messungen ermittelt.

Heizschema	$R_{sq, 4\text{-Punkt}}$ [Ω/sq]	$\rho_{spez., 4\text{-Punkt}}$ [Ωcm]	d_p [nm]	$R_{sq, Hall}$ [Ω/sq]	$\rho_{spez., Hall}$ [Ωcm]	R_H [cm^3/C]	N [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
500 °C / 450 °C	435	$38.6 \cdot 10^{-3}$	920	602	$55.5 \cdot 10^{-3}$	-0.316	$2.0 \cdot 10^{19}$	5.7
500 °C / 510 °C	65	$6.1 \cdot 10^{-3}$	940	82	$7.7 \cdot 10^{-3}$	-0.144	$4.3 \cdot 10^{19}$	18.7

Betrachtet man diese Daten, erkennt man, dass bei beiden Schichten die Flächenwiderstände und die spezifischen Widerstände, die über Hall-Messungen bestimmt wurden, größer sind als die Werte, die über Vier-Punkt-Messungen ermittelt wurden. Das liegt daran, dass die klassischen Sol-Gel-Schichten altern und der Widerstand mit der Zeit zunimmt. Die Vier-Punkt-Messungen wurden direkt nach der Herstellung der Funktionsschichten durchgeführt. Die Hall-Messungen konnten dagegen erst durchgeführt werden, nachdem die Funktionsschichten vollständig optisch vermessen und die Van-der-Pauw-Geometrie lithographiert und geätzt waren. Daher waren die Schichten bereits gealtert und die Widerstände nahmen zu. Da die mittels Hall-Messungen bestimmten Widerstände aber die gleichen Tendenzen zeigen und über die Hall-Messungen lediglich die Größenordnung der Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten und keine absoluten Werte bestimmt werden sollten, kann die Alterung der Schichten vernachlässigt werden.

Die Werte, die für die präparierten klassischen Sol-Gel-Neunfach-AZO-Funktionsschichten ermittelt wurden, stimmen gut mit den Werten überein, die für vergleichbare klassische Sol-Gel-Funktionsschichten ermittelt wurden [202, 330]. Darüber hinaus sind die bestimmten spezifischen Widerstände größer als die von gesputterten AZO-Schichten, allerdings stimmt die Größenordnung in etwa überein [331]. Die ermittelten Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten sind wie erwartet kleiner als die von gesputterten AZO-Schichten, aber auch bei diesen Größen stimmt in etwa die Größenordnung überein [94]. Damit sind die Ergebnisse der Hall-Messungen plausibel.

Betrachtet man Tab. 6.13 erkennt man, dass die Funktionsschicht, die das optimierte Heizschema durchlaufen hat, eine etwa doppelt so große Ladungsträgerdichte und eine etwa drei Mal so große Beweglichkeit aufweist wie die Referenzschicht. Das deutet darauf hin, dass beim optimierten Heizschema und der erhöhten Temperatur während der Reduzierungsbehandlung sowohl mehr Sauerstofffehlstellen und damit eine höhere Ladungsträgerdichte als auch Funktionsschichten mit einem höheren Kristallisationsgrad und damit einhergehend einer höheren Beweglichkeit ausgebildet werden.

Diese Ergebnisse stimmen auch gut mit den Verläufen der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dieser beiden Funktionsschichten überein (siehe Abb. 6.10); der Anstieg des Reflexionsgrades der Funktionsschicht, die das optimierte Heizschema durchlaufen und daher eine höhere Ladungsträgerdichte hat, beginnt bei kleineren Wellenlängen. Zudem steigt der Reflexionsgrad der optimiert endgeheizten Funktionsschicht auch auf höhere Werte an, was ebenfalls auf die erhöhte Ladungsträgerdichte zurückzuführen ist. Schließlich kann auch über den steileren Anstieg des Reflexionsgrades der optimiert endgeheizten Probe im Vergleich zum Anstieg des Reflexionsgrades der Referenzprobe darauf geschlossen werden, dass die Beweglichkeit der freien Ladungsträger in der optimiert endgeheizten Schicht größer sein muss (siehe Kapitel 2.3.2).

6.1.3 Fazit klassische Sol-Gel-Verfahren

Bei der Charakterisierung und der Optimierung von klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten konnten einige neue Erkenntnisse bezüglich der Beschichtungsparameter, des Endheizprozesses und der Sol-Zusammensetzung erlangt werden:

Mit Einfach-Beschichtungen, die mit einer deutlich erhöhten Ziehgeschwindigkeit von 600 mm/min gedippt wurden, können signifikant kleinere Gesamtemissionsgrade (um etwa 0.18) bei in etwa gleichbleibenden visuellen Transmissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen realisiert werden als mit einer optimierten Mehrfach-Beschichtung, die aus vier Einzelschichten besteht. Mit solch einer klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtung konnte im Rahmen dieser Arbeit mit $\varepsilon_{\text{ges}}(300\text{ K}) = 0.17$ der kleinste Gesamtemissionsgrad erzielt werden.

Wird beim Endheizprozess der klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten eine Temperatur von 420 °C statt 480 °C verwendet, weisen die hergestellten Schichten keine Schwarzfärbung mehr und deutlich geringere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände auf. So konnte durch die Optimierung des Endheizprozesses der Gesamtemissionsgrad von Einfach-Beschichtungen um 52 % auf 0.27 und der elektrische Flächenwiderstand um 81 % auf 25 Ω/sq verringert werden. Zudem wurde festgestellt, dass die Verwendung von CO_2 als Prozessgas beim Abkühlvorgang zu signifikant kleineren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führt als bei der Verwendung von Argon als Prozessgas.

Neben dem pH-Wert wurde auch die ITO-Konzentration im Sol untersucht und optimiert. Durch die Variation des pH-Wertes konnte eine maximale Verringerung des Gesamtemissionsgrades um 0.42 auf 0.27 sowie des elektrischen Flächenwiderstandes um etwa 89 % auf 25 Ω/sq erreicht werden. Durch die Erhöhung der ITO-Konzentration um 2 wt.% auf 12 wt.% konnte der Gesamtemissionsgrad um 0.31 auf 0.39 und der elektrische Flächenwiderstand um etwa 60 % auf 75 Ω/sq verringert werden.

Auch bei klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten wurde der Endheizprozess optimiert. Durch eine Erhöhung der Temperatur während der Reduzierungsbehandlung im Endheizprozess konnte bei den hier untersuchten Neunfach-Beschichtungen der Gesamtemissionsgrad von 0.84 auf 0.50 und der elektrische Flächenwiderstand um knapp 89 % auf 65 Ω/sq gesenkt werden. Aufgrund von Hall-Messungen konnte festgestellt werden, dass die Funktionsschicht, die das optimierte Heizschema durchlaufen hat, im Vergleich zu jener Funktionsschicht, die mit dem alten Heizschema ausgeheizt wurde, mit $N_{\text{opt}} = 4.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ eine etwa doppelt so hohe Ladungsträgerdichte ($N_{\text{alt}} = 2.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) und mit $\mu_{\text{opt}} = 18.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eine etwa drei Mal so große Beweglichkeit aufweist ($\mu_{\text{alt}} = 5.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Das deutet darauf hin, dass bei dem optimierten Heizschema und der erhöhten Temperatur während der Reduzierungsbehandlung sowohl mehr Sauerstofffehlstellen und damit eine höhere Ladungsträgerdichte als auch Funktionsschichten mit einem höheren Kristallisationsgrad und damit einhergehend einer höheren Beweglichkeit ausgebildet werden.

Klassische Sol-Gel-AZO-Mehrfach-Beschichtungen, die mit dem optimierten Endheizprozess mit zehn Einzelschichten und einer Ziehgeschwindigkeit von 60 mm/min hergestellt wurden, weisen optimierte infrarot-optische und elektrische Eigenschaften auf.

6.2 Redispergierte Nanopartikel-Sole

Neben den klassischen Sol-Gel-ITO- und -AZO-Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Funktionsschichten, die über redispergierte Nanopartikel-Sole hergestellt und auf verschiedenen Substraten appliziert wurden, charakterisiert und optimiert. Die Herstellung von derartigen Funktionsschichten auf der Basis von ITO-Partikeln wird seit ca. 15 Jahren untersucht [238, 303, 332]. In dieser Zeit wurden zwar zahlreiche Rezepte für stabile ITO-Nanopartikel-Sole veröffentlicht, die unterschiedliche Stabilisatoren und Lösungsmittel enthalten. Allerdings gab es noch keine Veröffentlichung, in der die Eigenschaften der Sole sowie die der applizierten Funktionsschichten in Abhängigkeit von den verwendeten ITO-Partikeln, Stabilisatoren und Lösungsmitteln systematisch untersucht wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem der Dispergierungsprozess der Sole, der Beschichtungsprozess, eventuelle Nachbehandlungen der Sole sowie der Funktionsschichten und das Altern der Funktionsschichten untersucht. All diese Einflüsse auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Funktionsschichten, die anhand von redispergierten ITO-Nanopartikel-Solen hergestellt wurden, werden im Kapitel 6.2.1 diskutiert.

Für Nanopartikel-Solen auf der Basis von AZO-Nanopartikeln existierte bisher dagegen nur eine einzige Veröffentlichung, die von der Herstellung eines stabilen Sols berichtete. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Rezepte für stabile Nanopartikel-Sole entwickelt, die im Kapitel 6.2.2 diskutiert werden

6.2.1 ITO

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Glas-Substrate als auch Polycarbonat-Substrate (als Beispiel für einen transparenten Kunststoff) mit Nanopartikel-Schichten beschichtet. Mit diesen Funktionsschichten sollte insbesondere der Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich erhöht werden und die Transparenz im sichtbaren Spektralbereich erhalten bleiben ($T_{\text{vis, Glas}} = 0.91$, $T_{\text{vis, PC}} = 0.89$), sodass die Gesamtemissionsgrade von Glas-Substraten mit $\epsilon_{\text{ges, Glas}}(300\text{ K}) = 0.91$ bzw. von PC-Substraten mit $\epsilon_{\text{ges, PC}}(300\text{ K}) = 0.94$ gesenkt werden. Darüber hinaus sollten die elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Funktionsschichten möglichst klein sein – das Hauptaugenmerk lag aber auf der Senkung der Gesamtemissionsgrade.

6.2.1.1 Einfluss der verwendeten Substrate und der Schichtanzahl auf die Eigenschaften der Funktionsschichten

Die infrarot-optischen und die elektrischen Eigenschaften von TCO-Nanopartikel-Funktionsschichten hängen nicht nur von der exakten Herstellungsmethode und beispielsweise von der (Gesamt-) Schichtdicke, sondern auch vom Substrat ab, auf dem die verwendeten Nanopartikel-Sole appliziert wurden (vgl. Kapitel 2.3). Um einerseits diesen Einfluss zu untersuchen, sowie andererseits die optimalen Beschichtungsparameter zu bestimmen, wurden mit einem redispergierten ITO-Nanopartikel-Sol, das nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS hergestellt wurde (siehe Kapitel 5.4.2.2.2), mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten Einfach- und Mehrfach-Beschichtungen auf PC- und Glas-Substraten appliziert.

Dabei hat sich gezeigt, dass abhängig vom gewählten Substrat deutliche Unterschiede in den infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften zu erkennen sind. In der Regel weisen die Funktionsschichten auf PC-Substraten die geringeren Gesamtemissionsgrade, die Funktionsschichten auf Glas-Substraten dagegen die geringeren elektrischen Flächenwiderstände auf.

In Abb. 6.11 sind die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade von drei verschiedenen Einfach-Beschichtungen auf PC- und Glas-Substraten sowie von einem unbeschichteten PC- bzw. Glas-Substrat dargestellt. Wie man anhand der Graphen gut erkennen kann, werden die gemessenen Reflexionsgrade der applizierten Funktionsschichten von den Reflexionsgraden der Substrate stark beeinflusst. Unbeschichtete PC-Substrate weisen einen Peak um ca. $8.5\ \mu\text{m}$ auf, unbeschichtete Glas-Substrate zwei Peaks in den Wellenlängenbereichen von ca. $8\ \mu\text{m}$ bis $12\ \mu\text{m}$ und zwischen ca.

19 μm bis 26 μm . Allerdings wirken sich diese Peaks in den Reflexionsgraden der unbeschichteten Substrate nicht positiv auf die Reflexionsgrade der applizierten Schichten aus, sondern die Reflexionsgrade der Schichten weisen aufgrund von Interferenzerscheinungen in den genannten Wellenlängenbereichen insbesondere bei Glas sehr deutliche Einbrüche auf.

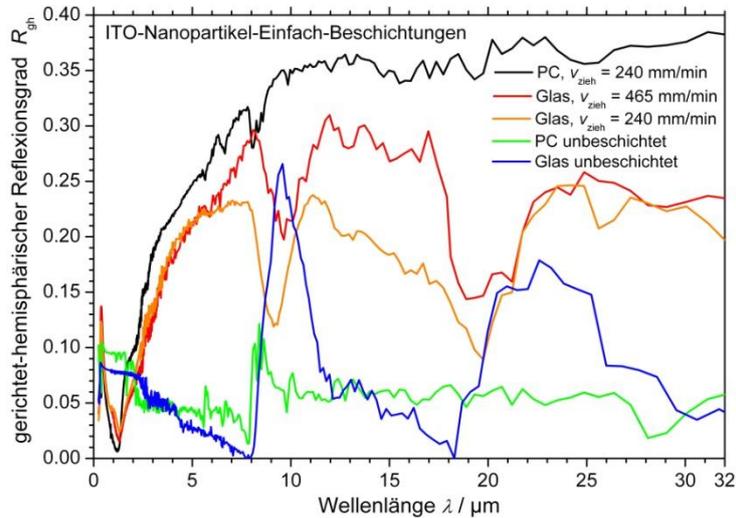


Abb. 6.11: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC- und Glas-Substraten sowie von unbeschichteten Substraten.

Bei der Bestimmung der optimalen Beschichtungsparameter hat sich bei den Einfach-Beschichtungen gezeigt, dass ab einer gewissen maximalen Ziehgeschwindigkeit, die abhängig vom verwendeten Substrat ist, keine homogenen Funktionsschichten mehr ausgebildet werden, sondern Risse in den Schichten entstehen. In Abb. 6.12 sind zwei REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt, die exemplarisch zu schnell gedippte Beschichtungen auf Glas-Substraten zeigen. Die Risse erstrecken sich dabei über die gesamte Funktionsschicht und reichen bis zum Substrat hinunter, sodass die Funktionsschicht an diesen Stellen tatsächlich nicht vorhanden ist. Dadurch werden die elektrischen Leitfähigkeiten sowie die Reflexionsgrade dieser Schichten deutlich vermindert.

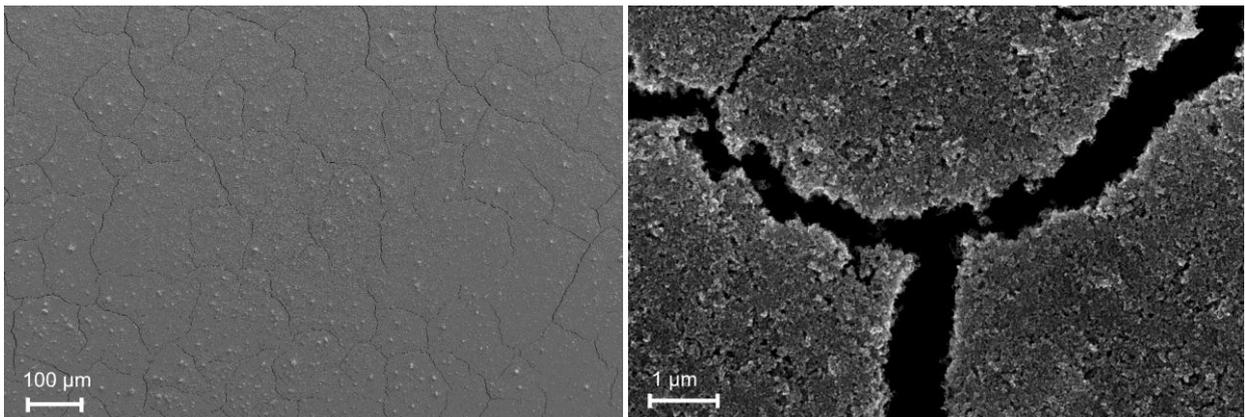


Abb. 6.12: Exemplarische REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten die zu schnell gedippt wurden, wodurch Risse entstanden.

Bei PC-Substraten stellt eine Ziehgeschwindigkeit von 240 mm/min die maximale Geschwindigkeit dar, mit der homogene Schichten ohne Risse appliziert werden können. Bei Glas-Substraten können rissfreie Schichten mit einer Ziehgeschwindigkeit von bis zu 465 mm/min aufgebracht werden, sodass die maximale Ziehgeschwindigkeit bei Glas-Substraten fast doppelt so groß ist wie bei PC-Substraten. Betrachtet man allerdings die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Einfach-

Beschichtungen, die in Tab. 6.14 zusammengefasst sind, erkennt man, dass die Einfach-Beschichtung auf PC (obwohl sie mit einer deutlich kleineren Ziehgeschwindigkeit hergestellt wurde) einen um 0.08 kleineren Gesamtemissionsgrad aufweist als die Einfach-Beschichtung auf Glas, die mit der maximal möglichen Ziehgeschwindigkeit von 465 mm/min appliziert wurde. Diese Beschichtung auf Glas weist allerdings (entgegen der Erwartung, dass kleinere Emissionsgrade mit kleineren elektrischen Widerständen einhergehen) einen kleineren elektrischen Flächenwiderstand auf als die Schicht auf PC. Um die Unterschiede in den infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften, die auf den Substraten beruhen, noch weiter hervorzuheben, sind zum Vergleich die Daten der Einfach-Beschichtung auf Glas, die wie die Funktionsschicht auf PC mit einer Ziehgeschwindigkeit von 240 mm/min gedippt wurde, ebenfalls gezeigt. Diese Funktionsschicht weist im Vergleich zu der identisch hergestellten Schicht auf PC deutlich schlechtere Werte, nämlich einen um 0.15 größeren Gesamtemissionsgrad und einen um knapp 265 % größeren elektrischen Flächenwiderstand, auf. Auf PC-Substraten können somit in der Regel Einfach-Beschichtungen mit deutlich geringeren Gesamtemissionsgraden realisiert werden als auf Glas-Substraten, obwohl die maximal mögliche Ziehgeschwindigkeit bei PC-Substraten kleiner ist.

Tab. 6.14: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften von Einfach-Beschichtungen auf verschiedenen Substraten.

Substrat	v_{zieh} [mm/min]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
PC	240	0.34	0.84	0.66	57.2
Glas	465	0.26	0.84	0.74	28.2
Glas	240	0.19	0.88	0.81	151.0

Dieses Verhalten kann über die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften der Substrate erklärt werden. Die Substrate weisen unterschiedliche Oberflächenenergien und damit Benetzungseigenschaften auf, weshalb die Beschichtungslösungen unterschiedlich gut anhaften und sich unterschiedliche Schichtdicken und Schichtstrukturen ausbilden können. Vergleicht man die mit identischen Ziehgeschwindigkeiten hergestellten Schichten auf unterschiedlichen Substraten in Tab. 6.14 (jeweils in Grau hinterlegt), lässt der vergleichsweise höhere Reflexionsgrad und geringere Transmissionsgrad, den die Funktionsschicht auf PC aufweist, darauf schließen, dass die Einfach-Beschichtung auf PC dicker ist als jene auf dem Glas-Substrat.

Ein direkter Vergleich der Schichtdicken auf verschiedenen Substraten konnte allerdings nicht angestellt werden, da die Schichtdicken von applizierten Funktionsschichten auf PC-Substraten nicht ermittelt werden konnten. PC-Substrate sind anisotrop und mechanisch nicht stabil genug, sodass weder eine Schichtdickenbestimmung anhand von Ellipsometer-Messungen noch anhand von Profilometer-Messungen oder REM-Aufnahmen möglich ist.

Die Wahl des Substrates beeinflusst aber auch den Aufbau, d.h. die Struktur der Schichten. Denn anders als erwartet, weist nicht die Einfach-Beschichtung auf PC, die den kleinsten Gesamtemissionsgrad hat, auch den kleinsten elektrischen Flächenwiderstand auf, sondern die Einfach-Beschichtung auf Glas, die mit der maximal möglichen Ziehgeschwindigkeit appliziert wurde. Das deutet darauf hin, dass aufgrund der unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften auf Glas-Substraten geeignetere Leitfähigkeitspfade für die freien Ladungsträger ausgebildet werden als auf PC-Substraten.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass Einfach-Beschichtungen auf PC- und Glas-Substraten mit unterschiedlichen maximalen Ziehgeschwindigkeiten appliziert werden können, bevor es zu einer Rissbildung kommt. Mit Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten können trotz kleineren Ziehgeschwindigkeiten niedrigere Gesamtemissionsgrade als auf Glas-Substraten realisiert werden, die Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten weisen dagegen niedrigere elektrische Flächenwiderstände auf.

Um zu testen, ob die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften anhand von Mehrfach-Beschichtungen weiter optimiert werden können, wurden auch Mehrfach-Beschichtungen auf beiden Substrat-Arten appliziert. Bei PC-Substraten konnten allerdings keine weiteren Verbesserungen durch Mehrfach-Beschichtungen erzielt werden, da bei PC-Substraten das Problem auftritt, dass PC unter UV-Bestrahlung ab einem gewissen Energieeintrag degradiert und die applizierte Funktionsschicht sich ablöst [333]. Bei Einfach-Beschichtungen ist der Gesamtenergieeintrag nach einer einzelnen Aushärtung noch klein genug, sodass keine merkliche Degradation des Substrates und keine Ablösung der Schicht auftreten. Bei mehreren Beschichtungen und damit mehrmaligem Aushärten werden die Degradation bzw. die Ablösung allerdings bemerkbar, indem die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften sich verschlechtern. Dieser Effekt wird im Kapitel 6.2.1.6.1 noch näher diskutiert.

Aus den genannten Gründen stellen die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Funktionsschichten auf PC-Substraten in der Regel Einfach-Beschichtungen dar, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 240 mm/min appliziert wurden (sofern nichts anderes angegeben wird).

Bei Glas-Substraten können die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften anhand von Mehrfach-Beschichtungen im Gegensatz zu PC-Substraten weiter verbessert werden. In Tab. 6.15 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten mit bis zu fünf Einzelschichten dargestellt. In Abb. 6.13 sind die entsprechenden gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade gezeigt. Alle Einzelschichten wurden mit einem Sol, das nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS hergestellt wurde, mit einer Ziehgeschwindigkeit von 140 mm/min appliziert.

Tab. 6.15: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

Schichtanzahl	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
1	0.18	0.90	0.82	47.1
2	0.27	0.87	0.73	18.0
3	0.28	0.82	0.72	10.3
4	0.29	0.78	0.71	7.1
5	0.27	0.77	0.73	8.4

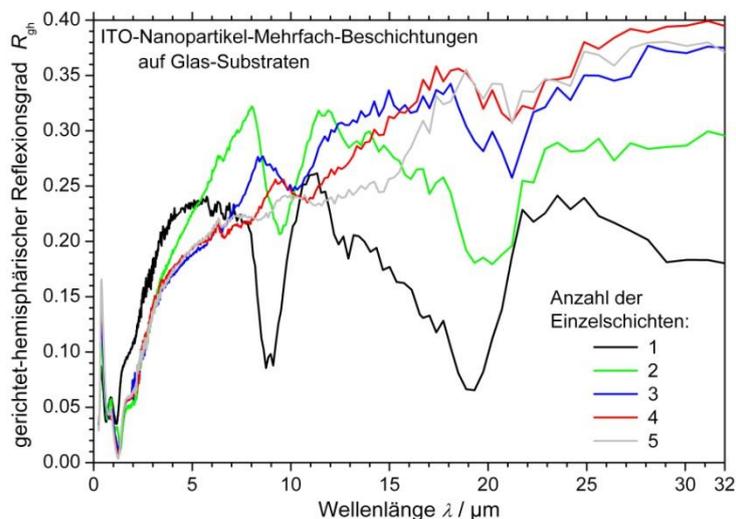


Abb. 6.13: Abhängigkeit des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades von der Anzahl der applizierten ITO-Nanopartikel-Einzelschichten auf Glas-Substraten.

Betrachtet man diese Daten, kann man gut erkennen, dass sowohl die Gesamtemissionsgrade als auch die elektrischen Flächenwiderstände mit zunehmender Schichtanzahl bis zu vier Einzelschichten abnehmen. Wird die Anzahl der Einzelschichten aber auf fünf erhöht, verschlechtern sich die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften, d.h. der Gesamtemissionsgrad sowie der Flächenwiderstand nehmen wieder zu. Das kann analog zu den klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten über die größer werdende Korngrenzenstreuung erklärt werden, die zunimmt je mehr Schichten und damit Grenzflächen appliziert werden. Das bedeutet, dass bei der Applikation von mehr als vier Einzelschichten der Effekt der Zunahme der Korngrenzenstreuung den positiven Effekt der Zunahme der Anzahl der freien Ladungsträger überwiegt und der Flächenwiderstand und der Gesamtemissionsgrad zunehmen. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit maximal Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten betrachtet.

Allerdings kann abhängig vom verwendeten Sol der Effekt, dass die Zunahme der Korngrenzenstreuung die Zunahme der Anzahl der freien Elektronen mit steigender Schichtanzahl übertrifft, schon bei Dreifach- oder gar Zweifach-Beschichtungen stattfinden. Das bedeutet, dass in Abhängigkeit vom verwendeten Stabilisator und / oder Lösungsmittel bereits bei den Dreifach- oder gar Zweifach-Beschichtungen die besten infrarot-optischen Eigenschaften erzielt werden und die Vierfach-Beschichtungen höhere Gesamtemissionsgrade aufweisen.

Um diesen Effekt zu veranschaulichen, sind in Abb. 6.14 auf der linken Seite exemplarisch die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade eines Sols (Grundrezept „B“ mit Methanol und TODS) dargestellt, bei welchem die Reflexionsgrade kontinuierlich mit der Schichtanzahl zunehmen. Auf der rechten Seite sind dagegen die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade eines Sols (Grundrezept „A“ mit Methanol und PVP) gezeigt, bei dem die Reflexionsgrade ab der Dreifach-Beschichtung stark abnehmen. Aus Gründen der Vollständigkeit sind in den Graphiken sowohl die entsprechenden Gesamtemissionsgrade der Schichten als auch die Zusammensetzung des verwendeten Sols notiert. Die Zusammensetzung der Sole wird in Kapitel 6.2.1.5 diskutiert.

Da abhängig vom verwendeten Sol die besten, d.h. kleinsten, Gesamtemissionsgrade bei manchen Solen bei Vierfach-, bei anderen Solen dagegen bei Dreifach-Beschichtungen erreicht werden, werden im Folgenden bei den Untersuchungen der Sol-Zusammensetzungen sowohl die Vierfach-Beschichtungen direkt und die Dreifach-Beschichtungen zu meist im Anhang diskutiert.

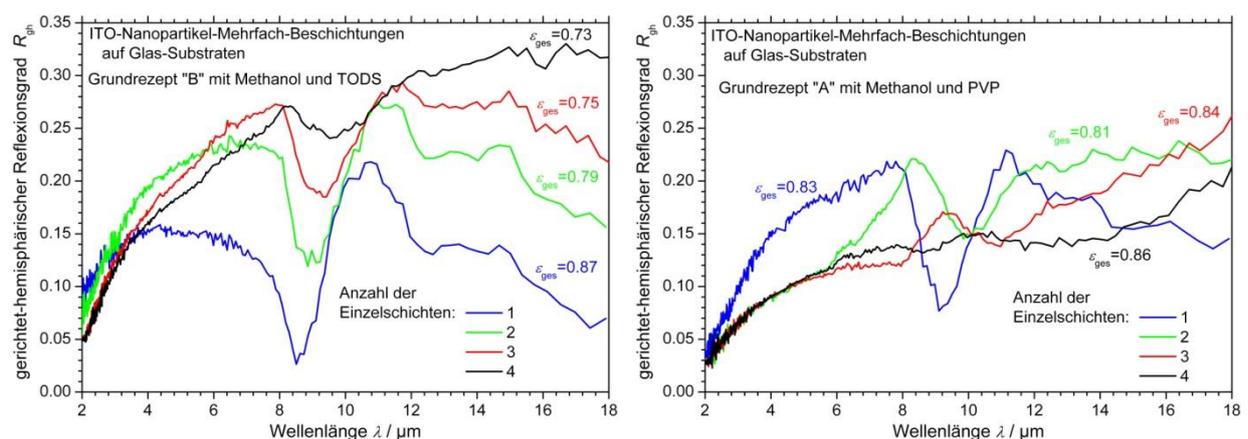


Abb. 6.14: Abhängigkeit der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade vom verwendeten redispergierten ITO-Nanopartikel-Sol sowie der Schichtanzahl. Links: die Reflexionsgrade nehmen bis zur Vierfach-Beschichtung auf Glas-Substraten stetig zu. Rechts: die Reflexionsgrade nehmen nicht kontinuierlich mit der Schichtanzahl zu, sondern ab der Dreifach-Beschichtung sogar ab.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei der Untersuchung einiger Parameter, die bei der Schichtherstellung von Bedeutung sind, bevorzugt Glas- statt PC-Substrate verwendet. Der Grund dafür ist, dass die PC-Substrate einerseits mechanisch nicht stabil genug sind um die Dicken der

applizierten Funktionsschichten mittels Profilometer-Messungen zu bestimmen. Andererseits sind PC-Substrate anisotrop, wodurch die Auswertung von Ellipsometer-Messungen erheblich erschwert wird und die Bestimmung der optischen Konstanten der Funktionsschichten auf Glas-Substraten deutlich einfacher ist.

6.2.1.2 Charakterisierung der verwendeten ITO-Nanopartikel

6.2.1.2.1 Vergleich von verschiedenen Herstellern sowie Dotierungskonzentrationen

Um zunächst zu untersuchen, ob die Wahl der verwendeten Nanopartikel einen Einfluss auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der hergestellten Funktionsschichten hat, wurden ITO-Nanopartikel von vier verschiedenen Herstellern bezogen (Inframat Advanced Materials, US Research Nanomaterials, Nanostructured & Amorphous Materials, SkySpring Nanomaterials). Um darüber hinaus den Einfluss des Dotierungsgrades der ITO-Nanopartikel auf die Schichteigenschaften zu untersuchen, wurden neben einem Dotierungsgrad von 10 % ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=90:10$) auch Nanopartikel mit einem Dotierungsgrad von 5 % ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=95:5$) bezogen. Allerdings führt die Firma Inframat Advanced Materials nur Partikel mit einem Dotierungsgrad von 10 %, sodass von dieser Firma nur Partikel mit diesem Dotierungsgrad bezogen werden konnten. Alle getesteten Nanopartikel der verschiedenen Hersteller mit unterschiedlichen Dotierungsgraden sind in Tab. 6.16 aufgeführt. In dieser Tabelle sind auch die Primärpartikelgrößen aufgelistet, die die Nanopartikel laut jeweiligem Hersteller aufweisen. Alle Nanopartikel wurden unreduziert bezogen und am ZAE einer Reduzierungsbehandlung, wie in Kapitel 5.4.2.2.1 erläutert, unterzogen. Für diese Untersuchung wurden sämtliche redispersierte Nanopartikel-Sole exakt identisch nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS hergestellt und sowohl Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten als auch Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten mit den jeweils gleichen Herstellungsparametern appliziert.

Tab. 6.16: Übersicht über die getesteten ITO-Nanopartikeln, die von unterschiedlichen Herstellern mit verschiedenen Dotierungsgraden unreduziert bezogen wurden.

Hersteller	Dotierungsgrad	Primärpartikelgröße laut Hersteller [nm]
Inframat Advanced Materials	10 %	20 – 40
US Research Nanomaterials	10 %	20 – 70
	5 %	20 – 70
Nanostructured & Amorphous Materials	10 %	20 – 70
	5 %	30 – 50
SkySpring Nanomaterials	10 %	20 – 70
	5 %	20 – 70

In Abb. 6.15 sind die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten gezeigt. Die Partikel eines Herstellers sind durch gleiche Farben der Linien dargestellt und über die Linienart der Dotierungsgrad der Nanopartikel. Dabei sind die Reflexionsgrade der Schichten, die mit 10 % dotierten Partikeln hergestellt wurden, mit durchgezogenen Linien und die entsprechenden Daten der 5 % dotierten Partikel mit gestrichelten Linien dargestellt. In der Tab. 6.17 sind die zugehörigen infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten gezeigt sowie die mittleren hydrodynamischen Partikelgrößen der Partikel, die mittels DLS-Messungen in den hergestellten Nanopartikel-Solen gemessen wurden. Der Eintrag „n.m.“ bei den elektrischen Flächenwiderständen mancher Schichten bedeutet, dass die

Schichten einen elektrischen Flächenwiderstand von $R_{sq} > 400 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ aufweisen und daher nicht mit dem zur Verfügung stehenden Vier-Punkt Flächenwiderstandsmessgerät messbar waren.

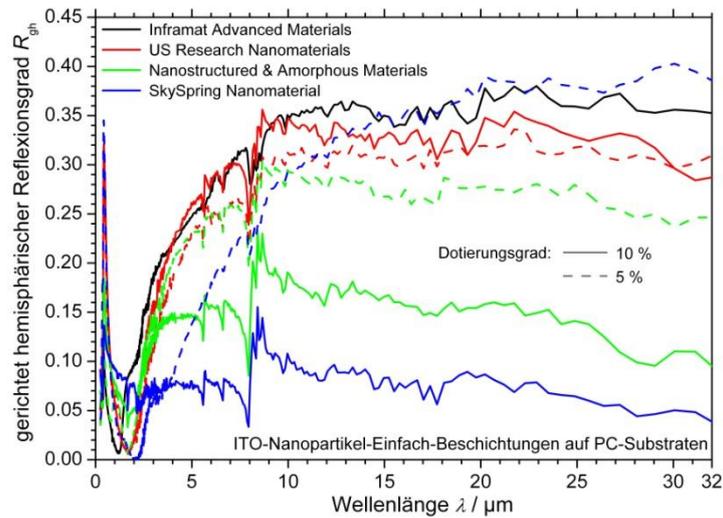


Abb. 6.15: Abhängigkeit der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade von Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten von den gewählten ITO-Nanopartikeln.

Tab. 6.17: Einfluss der gewählten Nanopartikel auf die mittlere hydrodynamische Partikelgröße in den Solen sowie die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten.

Hersteller	Dotierungsgrad	d_h [nm]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
Inframat Advanced Materials	10 %	135	0.34	0.84	0.66	57
US Research Nanomaterials	10 %	471	0.32	0.67	0.68	n.m.
	5 %	357	0.30	0.69	0.70	n.m.
Nanostructured & Amorphous Materials	10 %	520	0.16	0.79	0.84	n.m.
	5 %	147	0.27	0.85	0.73	242
SkySpring Nanomaterials	10 %	908	0.08	0.84	0.92	n.m.
	5 %	433	0.31	0.68	0.69	284

Betrachtet man die Daten, wird deutlich, dass die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der hergestellten Funktionsschichten sehr stark von den gewählten ITO-Nanopartikeln abhängen. Dabei hat sowohl die Wahl des Herstellers als auch die der Dotierung einen großen Einfluss auf die genannten Eigenschaften.

Bezüglich der Dotierung würde man erwarten, dass die Nanopartikel, die einen höheren Dotierungsgrad besitzen, niedrigere Gesamtemissionsgrade und niedrigere elektrische Flächenwiderstände aufweisen, da diese aufgrund der höheren Dotierung eine größere Anzahl an freien Ladungsträgern besitzen sollten. Allerdings verhalten sich nur die Funktionsschichten, die mit Nanopartikeln der Firma US Research Materials hergestellt wurden, in dieser Hinsicht wie erwartet. D.h. nur bei Partikeln der Firma US Research Materials führen die Nanopartikel mit einer 10 % Dotierung zu Funktionsschichten mit niedrigeren Gesamtemissionsgraden als die Partikel mit einer 5 % Dotierung. Bei den Nanopartikeln der Firma Nanostructured & Amorphous Materials sowie der Firma SkySpring Nanomaterials führen die höher dotierten ITO-Partikel überraschend zu

Funktionsschichten mit deutlich höheren Gesamtemissionsgraden als die geringer dotierten Nanopartikel.

Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in den infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Schichten, die sowohl vom gewählten Hersteller als auch vom gewählten Dotierungsgrad abhängen, könnte die Herstellung der Nanopartikel sein. Keiner der vier verschiedenen Hersteller macht (auch nicht auf Nachfrage) genauere Angaben, wie die jeweiligen Nanopartikel hergestellt wurden. Daher könnte es sein, dass die einzelnen Nanopartikel anhand von unterschiedlichen Herstellungsmethoden wie z.B. über Flamm- oder Sol-Gel-Prozesse (um nur einige wenige zu nennen [370]) hergestellt wurden und daher stark unterschiedliche Eigenschaften haben. Je nach Herstellungsmethode können die Partikel unterschiedliche Reinheitsgrade besitzen oder die Oberflächen der Partikel können mit unterschiedlichen Liganden (die aus dem Herstellungsprozess herrühren können) versehen sein. Zudem können sich die Partikel, abgesehen von ihrer Form (sphärisch, nadelförmig), insbesondere durch den Grad ihrer Agglomeration, d.h. wie viele einzelne Partikel agglomeriert sind sowie die Härte der Agglomeration (siehe Kapitel 5.4.2.1), unterscheiden. Die genannten Punkte beeinflussen, wie gut die Partikel im Sol sowohl dispergiert als auch stabilisiert werden können.

Dass die Partikel unterschiedlich gut dispergiert und stabilisiert werden konnten, zeigt sich an den erreichten hydrodynamischen Partikelgrößen in den Nanopartikel-Solen (siehe Tab. 6.17). Die gemessenen Partikelgrößen in den Solen unterscheiden sich signifikant voneinander und hängen sehr stark vom Hersteller der Nanopartikel ab. Dabei sind bei allen getesteten Herstellern die mittleren hydrodynamischen Partikelgrößen der Partikel mit der geringeren Dotierung von 5 % kleiner als die der Partikel mit der 10 % Dotierung. Dies könnte daran liegen, dass durch die höhere Dotierung, d.h. den Einbau von Fremdatomen, die Kristalle stärker verformt und dadurch größer werden.

Betrachtet man Tab. 6.17, fällt auf, dass die Nanopartikel-Sole, bei denen vergleichsweise kleine hydrodynamische Partikelgrößen erzielt werden konnten, zu Funktionsschichten führen, die auch kleine Gesamtemissionsgrade und kleine elektrische Flächenwiderstände aufweisen. Mit den Nanopartikeln der Firma Inframat Advanced Materials konnte im hergestellten Sol die vergleichsweise kleinste mittlere hydrodynamische Partikelgröße von $d_h = 135$ nm realisiert werden und die mit diesem Sol hergestellte Funktionsschicht weist mit $\epsilon_{\text{ges}}(300\text{ K}) = 0.66$ auch den kleinsten Gesamtemissionsgrad sowie mit $R_{\text{sq}} = 57$ k Ω /sq den kleinsten Flächenwiderstand im Vergleich zu den mit anderen Nanopartikeln applizierten Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten auf.

Bei den Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten zeigen sich analog zu den Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten ebenfalls die diskutierten Abhängigkeiten der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von den gewählten Partikeln und Dotierungsgraden. Da aus der Diskussion dieser Daten keine zusätzlichen Erkenntnisse gewonnen werden können, sind diese Daten lediglich im Anhang gezeigt (siehe Anhang Tab. A.1 und Abb. A.4).

Auch bei Mehrfach-Beschichtungen auf Glas führt das Nanopartikel-Sol, das mit ITO-Nanopartikeln der Firma Inframat Advanced Materials präpariert wurde, zu Funktionsschichten, die die kleinsten Gesamtemissionsgrade und kleinsten elektrischen Flächenwiderstände aufweisen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit sämtliche Nanopartikel-Sole mit ITO-Nanopartikeln präpariert, die von der Firma Inframat Advanced Materials hergestellt wurden.

Diese Firma führt nicht nur unreduzierte (gelbe) ITO-Nanopartikel, sondern auch bereits reduzierte (blaue) ITO-Nanopartikel. Diese bereits ab Werk reduzierten Partikel wurden ebenfalls bezogen und für einen Vergleich mit am ZAE reduzierten Partikeln nach dem exakt identischen Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS direkt (ohne weitere Reduzierungsbehandlung am ZAE) verarbeitet. In Tab. 6.18 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten gezeigt, die einerseits mit den am ZAE reduzierten Nanopartikeln und andererseits mit den ab Werk reduzierten Nanopartikeln der Firma Inframat Advanced Materials hergestellt wurden. In

Abb. 6.16 sind die entsprechenden gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dieser Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten gezeigt.

Tab. 6.18: Einfluss der Art der Reduzierung auf die hydrodynamischen Partikelgrößen in den Solen sowie die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten.

Art der Reduzierung	Dotierungsgrad	d_h [nm]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
am ZAE	10 %	135	0.34	0.84	0.66	43
ab Werk	10 %	137	0.30	0.84	0.70	101

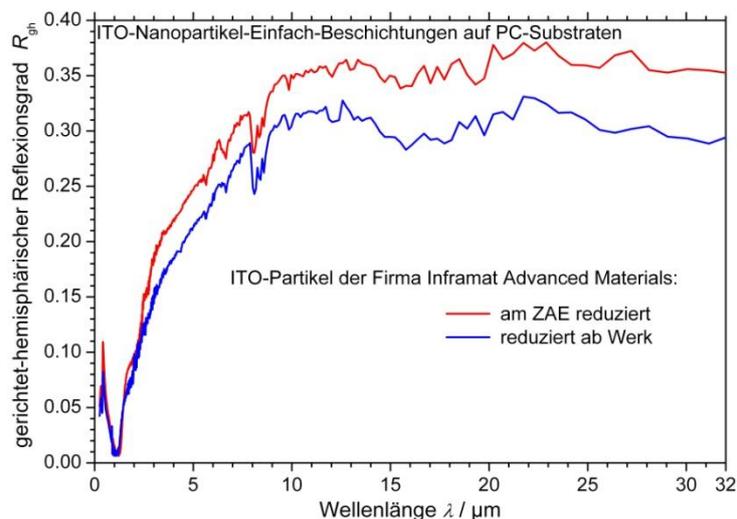


Abb. 6.16: Vergleich der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, die mit 10 % dotierten ITO-Partikeln der Firma Inframat Advanced Materials hergestellt wurden. Einerseits wurden Nanopartikel, die unreduziert eingekauft und am ZAE reduziert wurden, verwendet und andererseits bereits ab Werk reduzierte Partikel.

Wie man gut erkennen kann, führt die Verwendung von ITO-Partikeln, die unreduziert bezogen und am ZAE reduziert wurden, im Vergleich zu den ab Werk reduzierten Partikeln bei etwa gleichen hydrodynamischen Partikelgrößen in den Solen zu Funktionsschichten, die kleinere Gesamtemissionsgrade und kleinere elektrische Flächenwiderstände aufweisen. Bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten weist die Schicht, die aus Partikeln die am ZAE reduziert wurden besteht, mit 0.66 einen um 0.04 kleineren Gesamtemissionsgrad und mit 43 kΩ/sq einen um über 57 % kleineren elektrischen Flächenwiderstand auf. Auch bei den Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten weisen die Funktionsschichten, die Partikel enthalten die am ZAE reduziert wurden, kleinere Gesamtemissionsgrade und Widerstände auf als die Schichten, die aus Partikeln bestehen, die ab Werk reduziert waren (siehe Anhang Tab. A.2 und Abb. A.5).

Die am ZAE reduzierten Partikel führen damit zu Funktionsschichten mit besseren infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften, sodass im Folgenden nur die am ZAE reduzierten ITO-Nanopartikel der Firma Inframat Advanced Materials verwendet werden.

Da die hydrodynamischen Partikelgrößen der am ZAE bzw. ab Werk reduzierten ITO-Partikel in den hergestellten Solen in etwa gleich sind, scheinen die Unterschiede in den infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten auf der Art der Reduzierung zu basieren. Bei der Reduzierung kann neben den verwendeten reduzierenden Gasen vor allem die Reduzierungstemperatur einen Einfluss haben, welche im folgenden Kapitel untersucht wird.

6.2.1.2.2 Einfluss der Reduzierungstemperatur

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die gewählte Temperatur bei der Reduzierungsbehandlung der Nanopartikel auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der hergestellten Funktionsschichten hat, wurden unreduzierte ITO-Nanopartikel der Firma Inframat Advanced Materials bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert. Dabei wurde die Reduzierungsbehandlung, wie sie in Kapitel 5.4.2.2.1 in Tab. 5.6 dargestellt ist, verwendet und die Temperatur, auf welche die Nanopartikel unter Varigon-Atmosphäre geheizt werden, variiert. Anschließend wurden die unterschiedlich reduzierten Partikel exakt identisch weiter verarbeitet (nach Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS).

Eine Auswahl der untersuchten Reduzierungstemperaturen und die dazugehörigen infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten sind in Tab. 6.19 und die der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten in Tab. 6.20 gezeigt.

Tab. 6.19: Abhängigkeit der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten von der Reduzierungstemperatur der verwendeten ITO-Partikel.

$T_{\text{Reduzierung}} [^{\circ}\text{C}]$	$R_{\text{ges}} (300 \text{ K})$	T_{vis}	$\varepsilon_{\text{ges}} (300 \text{ K})$	$R_{\text{sq}} [\text{k}\Omega/\text{sq}]$
220	0.32	0.86	0.68	50.8
260	0.34	0.84	0.66	43.9
280	0.33	0.84	0.67	57.5

Tab. 6.20: Abhängigkeit der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten von der Reduzierungstemperatur der verwendeten ITO-Partikel.

$T_{\text{Reduzierung}} [^{\circ}\text{C}]$	$R_{\text{ges}} (300 \text{ K})$	T_{vis}	$\varepsilon_{\text{ges}} (300 \text{ K})$	$R_{\text{sq}} [\text{k}\Omega/\text{sq}]$
220	0.28	0.84	0.72	5.1
260	0.29	0.79	0.71	4.5
280	0.28	0.78	0.72	7.1

Betrachtet man die Daten in diesen Tabellen, kann man erkennen, dass die Reduzierungstemperatur sowohl einen Einfluss auf die Gesamtemissionsgrade, als auch auf die elektrischen Flächenwiderstände hat, allerdings ist der Einfluss auf die Widerstände größer. Sowohl bei den Funktionsschichten auf PC- als auch auf Glas-Substraten führt die Reduzierungstemperatur von 260 °C bei der Reduzierungsbehandlung der ITO-Partikel zu Schichten mit den vergleichsweise kleinsten Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen. Sowohl die Partikel, die mit niedrigeren als auch mit höheren Temperaturen reduziert wurden, führen zu Funktionsschichten, die höhere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweisen.

Bei den betrachteten Partikeln wirkt sich somit eine Steigerung der Reduzierungstemperatur zunächst positiv aus; mit der Erhöhung der Temperatur werden vermehrt Sauerstofffehlstellen und damit einhergehend freie Ladungsträger generiert, wodurch vor allem die elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Funktionsschichten, aber auch die Gesamtemissionsgrade abnehmen. Aber durch die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen werden eben nicht nur weitere freie Ladungsträger, sondern auch Störstellen generiert, denn die Sauerstofffehlstellen stellen ionisierte Störstellen dar, an denen die freien Ladungsträger streuen. Ab einer gewissen Anzahl an Sauerstofffehlstellen überwiegt schließlich der negative Effekt der Zunahme der Störstellen den positiven Effekt der Zunahme der Anzahl der freien Ladungsträger, sodass insgesamt die elektrischen Flächenwiderstände und Gesamtemissionsgrade der Funktionsschichten wieder zunehmen.

Da bei den verwendeten Partikeln der Firma Inframat Advanced Materials die Reduzierungstemperatur von 260 °C zu Schichten mit optimierten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften führt, wurden sämtliche im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ITO-Nanopartikel bei dieser Temperatur reduziert.

6.2.1.3 Untersuchung des Dispergierungsvorganges

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Dispergierungsvorgang der Nanopartikel-Sole mittels Ultraschall untersucht und optimiert. Dazu wurden mehrere ITO-Nanopartikel-Sole nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS exakt identisch hergestellt, aber unterschiedlichen Dispergierungsbehandlungen unterzogen. Dabei wurden sowohl die Art der Dispergierung, d.h. wie oft eine Dispergierungsbehandlung, bestehend aus einer zweiminütigen Ultraschallfinger und einer dreißigminütigen Ultraschallbad-Behandlung, wiederholt werden sollte, als auch die gewählte Schwingungsamplitude bei der Ultraschallfinger-Behandlung untersucht.

6.2.1.3.1 Dispergierungsstufen

Zunächst wurden nach jeder einzelnen Dispergierungsstufe Funktionsschichten (Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten sowie Drei- und Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten) hergestellt sowie infrarot-optisch und elektrisch charakterisiert, um die optimale Dispergierung der Sole zu ermitteln. Als erste Dispergierungsstufe wird dabei das undispergierte Sol bezeichnet, das noch keine Ultraschallbad oder Ultraschallfinger-Behandlung erfahren hat (siehe Kapitel 5.4.2.2.2, Abb. 5.22). Jede weitere Behandlung mittels des Ultraschallfingers oder des Ultraschallbades stellt eine weitere Dispergierungsstufe dar (siehe Tab. 6.21).

In Tab. 6.21 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten gezeigt, die mit Solen unterschiedlicher Dispergierungsstufen hergestellt wurden und in Abb. 6.17 sind die dazugehörigen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dargestellt.

Tab. 6.21: Einfluss der Dispergierungsstufe des Sols auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten.

Dispergierungsstufe	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
1 (undispergiert)	0.24	0.87	0.76	169.5
2 (nach 1. Ultraschallfinger-Behandlung)	0.26	0.88	0.74	141.6
3 (nach 1. Ultraschallbad-Behandlung)	0.27	0.88	0.73	132.7
4 (nach 2. Ultraschallfinger-Behandlung)	0.28	0.87	0.72	113.2
5 (nach 2. Ultraschallbad-Behandlung)	0.29	0.86	0.71	105.4
6 (nach 3. Ultraschallfinger-Behandlung)	0.29	0.86	0.71	103.8
7 (nach 3. Ultraschallbad-Behandlung)	0.29	0.85	0.71	103.1

Wie man sowohl an der Tabelle als auch an der Graphik gut erkennen kann, nimmt der Reflexionsgrad mit jeder Dispergierungsstufe bis zur fünften Dispergierungsstufe zu und erreicht schließlich eine Sättigung. Da sich die Reflexionsgrade der Funktionsschichten, die mit Solen hergestellt wurden, die weitere Dispergierungsstufen durchlaufen haben, nicht unterscheiden, werden sie aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Abbildungen nicht gezeigt. Betrachtet man die visuellen Transmissionsgrade der Einfach-Beschichtungen in Tab. 6.21, erkennt man, dass diese keine

eindeutige Abhängigkeit von der Dispergierungsstufe zeigen. Die Gesamtemissionsgrade sowie die elektrischen Flächenwiderstände nehmen ab, wenn die Dispergierungsstufe erhöht wird. Allerdings tritt auch hier eine gewisse Sättigung ab der fünften Dispergierungsstufe auf; weitere Dispergierungsstufen können die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Funktionsschichten nicht weiter oder nur unwesentlich verbessern.

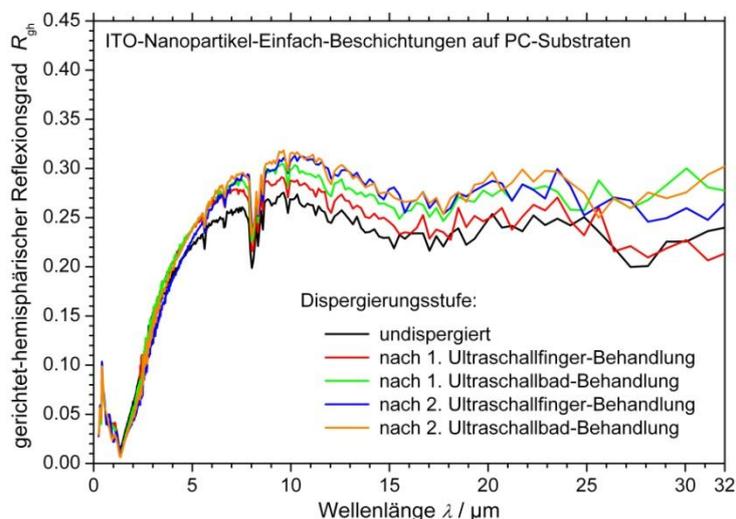


Abb. 6.17: Abhängigkeit des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades von Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten von der Dispergierungsstufe der verwendeten redispergierten ITO-Nanopartikel-Sole.

In Tab. 6.22 bzw. Abb. 6.18 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften bzw. die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten in Abhängigkeit von der Dispergierungsstufe dargestellt. Die entsprechenden Daten der Dreifach-Beschichtungen sind in Tab. A.3 sowie in Abb. A.6 im Anhang gezeigt.

Die Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten zeigen das gleiche Verhalten wie die Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, d.h. die Gesamtemissionsgrade sowie die elektrischen Flächenwiderstände nehmen bis zur fünften Dispergierungsstufe ab. Weitere Dispergierungsbehandlungen zeigen auch bei diesen Beschichtungen keine weiteren Verbesserungen der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften.

Tab. 6.22: Einfluss der Dispergierungsstufe des Sols auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

Dispergierungsstufe	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
1 (undispergiert)	0.20	0.77	0.80	57.1
2 (nach 1. Ultraschallfinger-Behandlung)	0.23	0.77	0.77	54.3
3 (nach 1. Ultraschallbad-Behandlung)	0.24	0.76	0.76	44.0
4 (nach 2. Ultraschallfinger-Behandlung)	0.24	0.66	0.76	40.4
5 (nach 2. Ultraschallbad-Behandlung)	0.24	0.67	0.76	32.4
6 (nach 3. Ultraschallfinger-Behandlung)	0.24	0.66	0.76	31.8
7 (nach 3. Ultraschallbad-Behandlung)	0.24	0.67	0.76	31.9

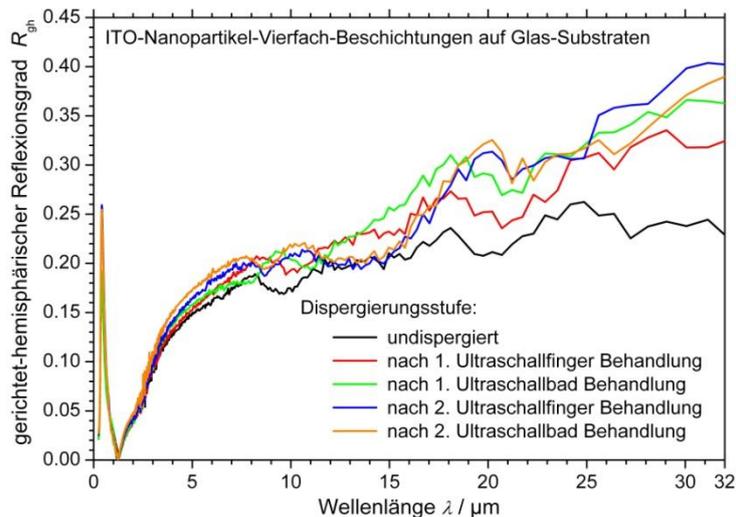


Abb. 6.18: Abhängigkeit des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades von Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten von der Dispergierungsstufe der verwendeten redispergierten ITO-Nanopartikel-Sole.

Das Verhalten der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften kann damit erklärt werden, dass die agglomerierten Nanopartikel in den Solen bis zu einer gewissen Dispergierungsstufe und damit einem gewissen Energieeintrag aufgebrochen werden können. Dadurch können dichter gepackte und homogenere Nanopartikel-Schichten realisiert werden, wodurch die freien Ladungsträger sich ungehinderter durch die Schicht bewegen können und daher die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände abnehmen. Die zuvor erwähnte Sättigung, also dass mehr als fünf Dispergierungsstufen die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Widerstände nicht weiter oder nur vernachlässigbar gering verringern, tritt ein, wenn alle bzw. nahezu alle weichen Agglomerate bereits aufgebrochen wurden.

Sowohl bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten als auch bei Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten konnte gezeigt werden, dass zwei Dispergierungsbehandlungen, bestehend aus einer zweiminütigen Ultraschallfinger und einer dreißigminütigen Ultraschallbad-Behandlung, zu den besten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der hergestellten Funktionsschichten führen. Eine weitere Dispergierungsbehandlung führt zu keiner weiteren Verbesserung der Eigenschaften. Daher werden alle Nanopartikel-Sole nach dem in Kapitel 5.4.2.2.2 dargestellten Verfahren anhand von zwei Dispergierungsbehandlungen (fünf Dispergierungsstufen) hergestellt.

6.2.1.3.2 Schwingungsamplitude bei der Ultraschallfinger-Behandlung

Neben den verschiedenen Dispergierungsstufen wurden auch verschiedene Schwingungsamplituden bei der Ultraschallbehandlung untersucht, um die optimale Schwingungsamplitude zu bestimmen. Dazu wurden mehrere Sole nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS exakt gleich angesetzt und mit jeweils zwei Dispergierbehandlungen präpariert, wobei die Schwingungsamplitude bei den Ultraschallfinger-Behandlungen beginnend von 20 % in 10 %-Schritten erhöht wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden nur die Ergebnisse diskutiert, die mit Schwingungsamplituden von 20 %, 50 % und 100 % erzielt wurden, d.h. mit einer niedrigen und einer hohen Schwingungsamplitude sowie mit der Amplitude, bei der die besten Ergebnisse erzielt werden können.

In Tab. 6.23 ist der Einfluss der Schwingungsamplitude bei der Ultraschallfinger-Behandlung auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften und in Abb. 6.19 der Einfluss auf die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der hergestellten Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten gezeigt. Bei der Betrachtung dieser Daten erkennt man, dass eine Schwingungsamplitude von 50 %

bei den Ultraschallfinger-Behandlungen zu Funktionsschichten führt, die die vergleichsweise kleinsten Gesamtemissionsgrade sowie kleinsten elektrische Flächenwiderstände aufweisen. Bei Vierfach- bzw. Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten ist dies ebenfalls der Fall (siehe Tab. 6.24 bzw. Tab. A.4 im Anhang). Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit sämtliche redispergierten Nanopartikel-Sole mit dieser Schwingungsamplitude bei der Ultraschallfinger-Behandlung redispergiert.

Tab. 6.23: Einfluss der verwendeten Schwingungsamplitude bei der Ultraschallfinger-Behandlung auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten.

Schwingungsamplitude	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
20 %	0.33	0.85	0.67	85.1
50 %	0.35	0.86	0.65	48.9
100 %	0.33	0.84	0.67	115.6

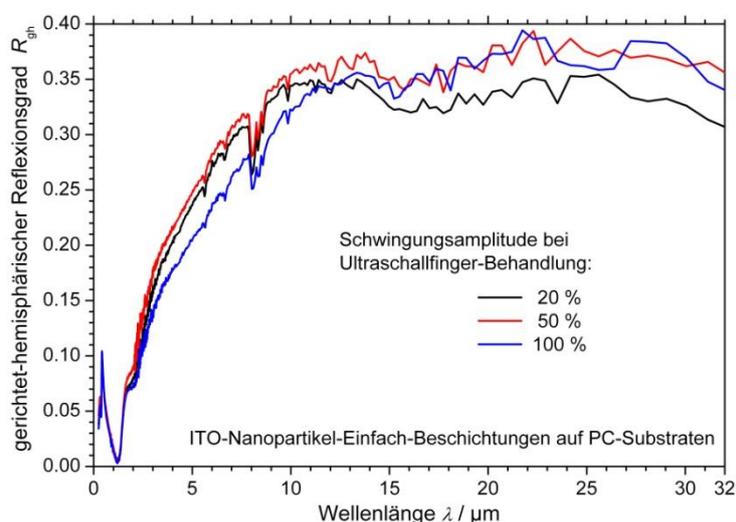


Abb. 6.19: Einfluss der Schwingungsamplitude bei der Ultraschallfinger-Behandlung auf die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der hergestellten ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten.

Tab. 6.24: Einfluss der verwendeten Schwingungsamplitude bei der Ultraschallfinger-Behandlung auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

Schwingungsamplitude	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
20 %	0.29	0.81	0.71	9.0
50 %	0.29	0.82	0.70	6.2
100 %	0.28	0.82	0.72	6.8

6.2.1.4 Charakterisierung der Beschichtungsweise

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Funktionsschichten über das Dip-Coating-Verfahren als auch über das Spin-Coating-Verfahren hergestellt. Zunächst wird das Dip-Coating-Verfahren bezüglich der Ziehgeschwindigkeit und anschließend das Spin-Coating-Verfahren bezüglich des verwendeten Betriebsmodus, der Spinddauer und der Rotationsgeschwindigkeit charakterisiert.

6.2.1.4.1 Dip-Coating-Verfahren

Beim Dip-Coating-Verfahren kann bei der Verwendung von identischen Nanopartikel-Solen nur über die Ziehgeschwindigkeit Einfluss auf die Eigenschaften der Funktionsschichten genommen werden. Um den Einfluss der Ziehgeschwindigkeit beim Dip-Coating-Verfahren auf die Schichtdicke sowie die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der ITO-Nanopartikel-Schichten zu untersuchen, wurden mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten hergestellt. Dabei wurden nur Beschichtungen auf Glas-Substraten und nicht auch auf PC-Substraten appliziert, um die Beschichtungen mittels Profilometer-Messungen und Ellipsometer-Messungen charakterisieren zu können. Die verwendeten ITO-Nanopartikel-Sole wurde nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS präpariert und die Ziehgeschwindigkeiten wurden im Bereich zwischen 140 mm/min bis 465 mm/min (der maximal möglichen Ziehgeschwindigkeit) variiert.

In Tab. 6.25 sind die anhand von Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken sowie die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten gezeigt. Die resultierenden Schichtdicken sind in Abb. 6.20 gegen die jeweilige Ziehgeschwindigkeit aufgetragen. Die dazugehörigen gerichtet-hemisphärischen Reflexions- bzw. Transmissionsgrade dieser Schichten sind in der Abb. 6.21 links bzw. rechts dargestellt.

Tab. 6.25: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften sowie die mittels Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten gedippt wurden.

v_{zieh} [mm/min]	d_p [nm]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
140	450	0.14	0.90	0.86	306.1
170	510	0.17	0.89	0.83	281.1
225	560	0.19	0.88	0.81	143.2
270	660	0.20	0.88	0.80	115.8
330	740	0.22	0.87	0.78	87.1
370	800	0.23	0.86	0.77	69.1
405	870	0.24	0.86	0.76	64.2
465	920	0.26	0.84	0.74	44.9

In Abb. 6.20 sind die resultierenden, mittels Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken gegen die Ziehgeschwindigkeiten aufgetragen. Wie man anhand dieser Abbildung gut erkennen kann, steigen die resultierenden Schichtdicken der Nanopartikel-Schichten mit der Ziehgeschwindigkeit bis zu einer Geschwindigkeit von 465 mm/min an.

Betrachtet man die spektralen gerichtet-hemisphärischen Reflexions- bzw. Transmissionsgrade in Abb. 6.21 (links bzw. rechts) oder die Gesamtreflexionsgrade bzw. visuellen Transmissionsgrade in Tab. 6.25 kann man gut erkennen, dass die Reflexionsgrade mit steigender Ziehgeschwindigkeit und damit Schichtdicke zu- und die Transmissionsgrade dagegen abnehmen.

Diese Effekte sind jeweils mit der zunehmenden Schichtdicke zu erklären. Je dicker die applizierte Funktionsschicht ist, umso mehr freie Elektronen liegen in der Schicht vor, wodurch der Reflexionsgrad der Schicht zunimmt. Allerdings nimmt mit der Schichtdicke auch die Anzahl der Streuzentren für die Strahlung im sichtbaren Spektralbereich zu, sodass der Transmissionsgrad der Schichten mit der Ziehgeschwindigkeit abnimmt. Der Gesamtmissionsgrad sowie der elektrische Flächenwiderstand nehmen mit zunehmender Schichtdicke deutlich ab, was ebenfalls auf der Zunahme der freien Elektronen in den Schichten beruht.

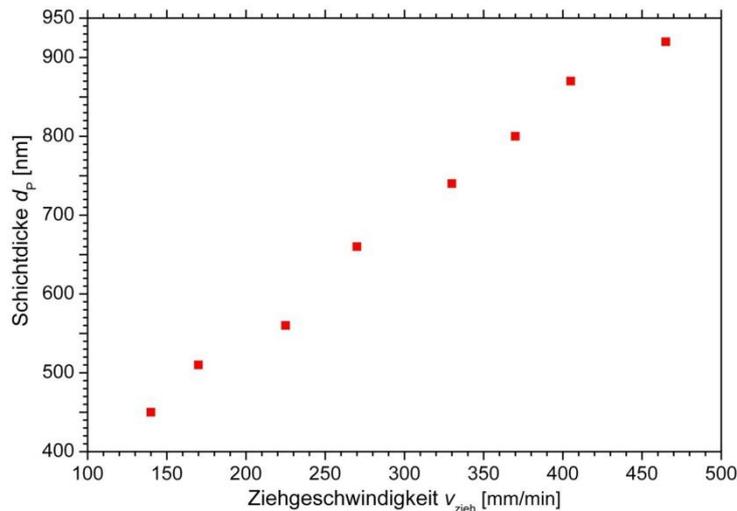


Abb. 6.20: Darstellung der resultierenden Schichtdicken bei ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit.

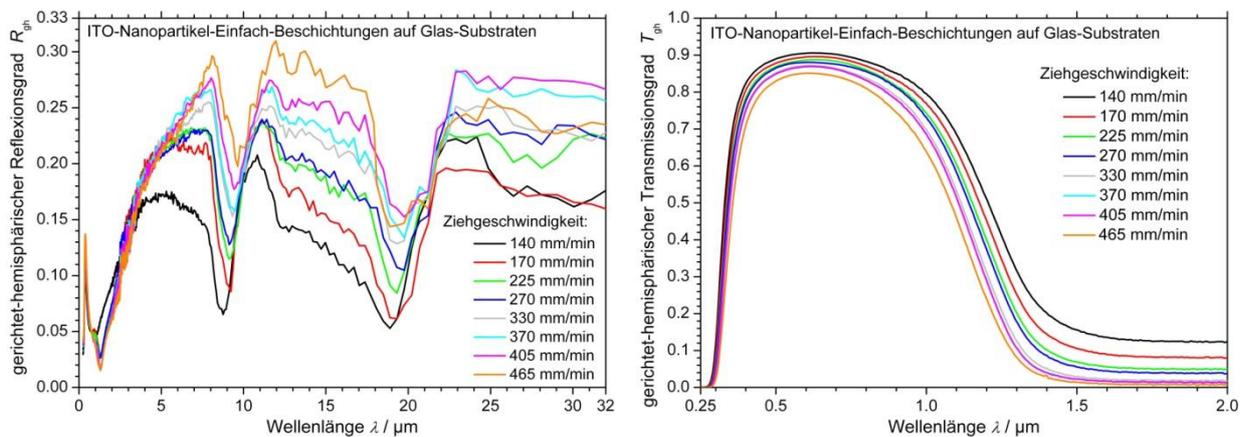


Abb. 6.21: ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten gedippt wurden. Links: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade; Rechts: Gerichtet-hemisphärische Transmissionsgrade.

Über die Ziehgeschwindigkeit beim Dip-Coating-Verfahren kann somit die Schichtdicke der applizierten Funktionsschichten und damit deren infrarot-optische und elektrische Eigenschaften deutlich beeinflusst werden. Bei Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten kann durch eine Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit von 140 mm/min auf 465 mm/min die Schichtdicke um 470 nm mehr als verdoppelt, der Gesamtemissionsgrad um 0.12 auf 0.74 und der elektrische Flächenwiderstand um knapp 85 % auf 44.9 kΩ/sq gesenkt werden.

6.2.1.4.2 Spin-Coating-Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Spin-Coater am ZAE in Betrieb genommen. Um die optimale Rotationsdauer und Rotationsgeschwindigkeit für Nanopartikel-Schichten zu ermitteln, wurde ein ITO-Nanopartikel-Sol nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS hergestellt und mit diesem jeweils Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten appliziert, sodass auch die Schichtdicken mittels Profilometer-Messungen bestimmt werden konnten.

6.2.1.4.2.1 Charakterisierung der Betriebsmodi und Spindauer

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten das Sol mittels des Spin-Coating-Verfahrens zu applizieren (siehe auch Kapitel 5.2.2); entweder wird das Sol auf das ruhende Substrat aufgetragen und dann der Spinnvorgang gestartet, oder das Sol wird auf das sich bereits drehende Substrat gegeben. Zunächst

wurden Vorabversuche mit einer Drehgeschwindigkeit von 30 rps durchgeführt, um festzustellen, ob die Beschichtungen sich im laufenden oder stehenden Betrieb unterscheiden und welche Beschichtungsart gegebenenfalls zu den besseren Ergebnissen führt. Dabei wurden auch verschiedene Rotationsdauern getestet. Bei diesen Vorabuntersuchungen wurden die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade nur im Bereich von 1.4 μm bis 18 μm gemessen, sodass die angegebenen Gesamtreflexionsgrade $R_{\text{ges},18\mu\text{m}}$ auch nur im Bereich bis 18 μm ausgewertet wurden.

In Tab. 6.26 sind die Gesamtreflexionsgrade bis 18 μm , die elektrischen Flächenwiderstände sowie die mittels Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken der Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten gezeigt, die entweder im laufenden oder im stehenden Betrieb mit unterschiedlichen Spinnzeiten t_{spin} beschichtet wurden. In Abb. 6.22 sind zudem die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der entweder im laufenden Betrieb (links) oder aus dem stehenden Betrieb heraus beschichteten Glas-Substrate dargestellt (rechts).

Tab. 6.26: Gesamtreflexionsgrade bis 18 μm , elektrische Flächenwiderstände und die mittels Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken der gespinnten ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen in Abhängigkeit von der Spindauer. Es wurden sowohl Beschichtungen aus dem laufenden sowie aus dem stehenden Betrieb des Spin-Coaters appliziert.

t_{spin} [s]	laufend			stehend		
	$R_{\text{ges},18\mu\text{m}}$ (330 K)	R_{sq} [k Ω /sq]	d_p [nm]	$R_{\text{ges},18\mu\text{m}}$ (330 K)	R_{sq} [k Ω /sq]	d_p [nm]
5	0.23	87.6	558	0.20	140.1	421
10	0.19	139.1	398	0.19	166.4	392
15	0.18	188.5	375	0.17	202.8	379
20	0.15	213.7	340	0.16	235.6	351

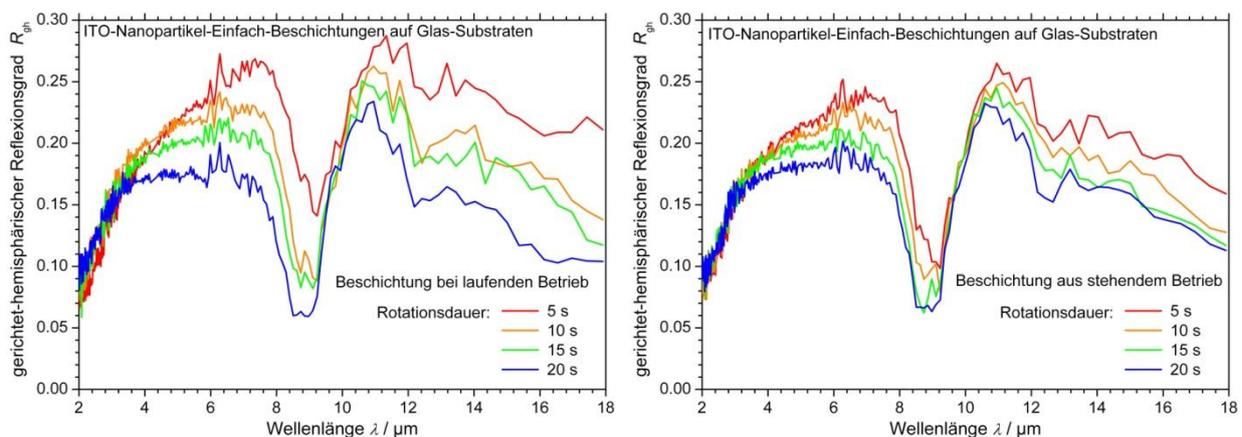


Abb. 6.22: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten die Links: aus dem laufenden bzw. Rechts: aus stehendem Betrieb heraus mit unterschiedlich langen Spindauern appliziert wurden.

Man kann gut erkennen, dass die Reflexionsgrade der Funktionsschichten bei beiden Betriebsmodi umso kleiner werden, je länger die Substrate rotiert wurden. Die elektrischen Flächenwiderstände der Funktionsschichten nehmen mit der Spindauer zu. Betrachtet man die mittels Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken, erkennt man, dass die Schichtdicken bei beiden Betriebsmodi abnehmen, je größer die Spindauer ist, wie nach Kapitel 5.2.2 zu erwarten war. Allerdings nehmen die Dicken der Schichten, die aus dem laufenden Betrieb heraus beschichtet wurden, zunächst stark und dann in kleineren Schritten mit der Spindauer ab. Da die Schichten mit der Spindauer dünner

werden und somit eine geringere Anzahl an freien Ladungsträgern aufweisen, nehmen die Reflexionsgrade ab und die elektrischen Flächenwiderstände mit der Spindauer zu.

Dass sich die Schichtdicken der nach den beiden Betriebsmodi applizierten Funktionsschichten insbesondere bei Spindauern von 5 s unterscheiden, kann über die Beschichtungsart erklärt werden. Bei den Beschichtungen, die aus dem stehenden Betrieb heraus appliziert werden, wird das Sol per Hand möglichst gleichmäßig auf dem Substrat verteilt. Bei der Beschichtung im laufenden Betrieb wird das Sol dagegen in die Mitte des Substrates aufgebracht und verteilt sich anschließend aufgrund der Zentrifugalkräfte selbst. Bei zu kurzen Spindauern von unter 10 s kann es dazu kommen, dass das Sol noch nicht hinreichend homogen verteilt wurde, sodass sich in der Mitte der Substrate (wo die Profilometer-Messungen durchgeführt werden) größere Dicken ergeben, die aber nicht repräsentativ für die gesamte Schicht sind.

Darüber hinaus können die leicht verschiedenen Schichtdicken bei den unterschiedlichen Betriebsmodi und größeren Spindauern über die Beschleunigungszeit des Rotors erklärt werden. Werden die Schichten aus dem stehenden Betrieb heraus beschichtet, muss der Rotor zunächst auf die eingestellte Drehzahl beschleunigen. In der Zeit, in der der Rotor beschleunigt, dreht er sich effektiv langsamer als der sich bereits drehende Rotor, sodass weniger Sol abgeschleudert wird und die Schichten, die aus dem stehenden Betrieb heraus beschichtet wurden, tendenziell dicker sind (siehe Tab. 6.26).

Vergleicht man die Gesamtreflexionsgrade und elektrischen Widerstände der im laufenden Betrieb hergestellten Funktionsschichten mit denen, die aus dem stehenden Betrieb heraus beschichtet wurden, erkennt man, dass der laufende Betrieb zu Schichten mit größeren Gesamtreflexionsgraden und kleineren Flächenwiderständen führt. Da darüber hinaus die Schichten, die aus dem stehenden Betrieb heraus appliziert wurden, deutlich inhomogener sind als die Schichten, die aus dem laufenden Betrieb heraus hergestellt wurden, werden im Folgenden alle Beschichtungen aus dem laufenden Betrieb heraus appliziert. Die Inhomogenitäten, die die aus dem stehenden Betrieb heraus applizierten Schichten aufweisen, können wahrscheinlich auf eine nicht konstante Beschleunigung des Rotors zurückgeführt werden.

Zudem hat sich bei diesen Vorabuntersuchungen gezeigt, dass bezüglich der Spindauer eine möglichst kurze Zeit gewählt werden sollte, um Funktionsschichten mit niedrigen Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen zu applizieren. Bei dem am ZAE installierten Gerät muss nach dem Starten des Spinnvorganges allerdings per Hand mit einer externen Stoppuhr die Drehung abgeschaltet werden. Bei der sehr kurzen Spindauer von 5 s und einer Beschichtung im laufenden Betrieb kann es aufgrund der Bedienung somit zu Ungenauigkeiten bezüglich der exakten Spindauer kommen. Zudem neigen die Schichten, die aus dem laufenden Betrieb heraus mit einer Spindauer von nur 5 s beschichtet wurden, dazu, weniger homogen zu sein als bei einer Spindauer von 10 s. Daher wird im Folgenden eine Spindauer von 10 s verwendet.

6.2.1.4.2.2 Rotationsgeschwindigkeit

Neben der Betriebsart und der Spindauer wurde auch die Rotationsgeschwindigkeit anhand von Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten untersucht. Dazu wurde beginnend ab der kleinsten einstellbaren Rotationsgeschwindigkeit von 15 rps in Schritten von 5 Rotationen pro Sekunde die Geschwindigkeit bis auf 100 rps erhöht. In Tab. 6.27 ist eine Auswahl der Gesamtreflexionsgrade bis 18 μm , der elektrischen Flächenwiderstände sowie der mittels Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken der Funktionsschichten, die mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten hergestellt wurden, gezeigt. Die zugehörigen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dieser Beschichtungen sind in Abb. 6.23 dargestellt.

Bei Geschwindigkeiten, die kleiner als 30 rps waren, wurden die Substrate nicht vollständig benetzt, d.h. die Beschichtungslösungen wurden nicht homogen auf dem Substrat verteilt und die

Funktionsschichten wiesen Löcher auf. Daher werden die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Schichten nicht diskutiert.

Tab. 6.27: Gesamtreflexionsgrade bis 18 μm , elektrische Flächenwiderstände und mittels Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken von gespinnnen ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit. Die Rotationsgeschwindigkeiten sind in der Einheit „Rotationen pro Sekunde“ angegeben.

Rotationsgeschwindigkeit [rps]	$R_{\text{ges}, 18\mu\text{m}}$ (330 K)	R_{sq} [k Ω /sq]	d_p [nm]
30	0.21	138.3	397
35	0.20	152.9	382
40	0.14	199.3	361
55	0.14	237.6	319
70	0.13	294.3	300
85	0.12	319.6	285
100	0.11	n.m.	264

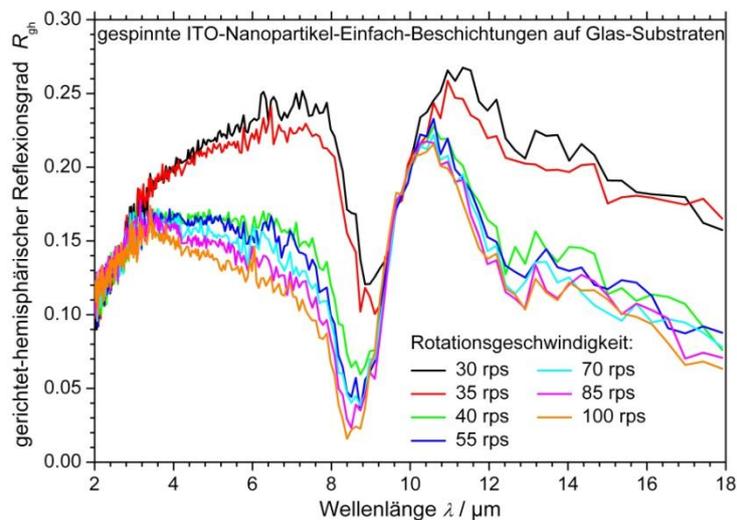


Abb. 6.23: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten über das Spin-Coating-Verfahren appliziert wurden.

Betrachtet man Tab. 6.27 erkennt man, dass wie erwartet, die Schichtdicken mit der Rotationsgeschwindigkeit abnehmen und als Konsequenz daraus die Gesamtreflexionsgrade ab- und die elektrischen Flächenwiderstände zunehmen. Die Funktionsschichten, die mit der kleinsten Rotationsgeschwindigkeit appliziert wurden, weisen die höchsten Reflexionsgrade und kleinsten elektrischen Flächenwiderstände auf. Aus diesem Grund werden im Folgenden sämtliche Beschichtungen, die über das Spin-Coating-Verfahren appliziert werden, mit der Rotationsgeschwindigkeit von 30 rps hergestellt.

6.2.1.4.3 Vergleich Dip-Coating / Spin-Coating

Mit den optimierten Parametern für das Spin-Coating-Verfahren (Rotationsgeschwindigkeit von 30 rps, Rotationsdauer 10 s aus dem laufenden Betrieb) wurden sowohl Einfach-Beschichtungen auf PC- sowie Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten hergestellt und mit gedippten Einfach- bzw. Vierfach-Beschichtungen auf PC- bzw. Glas-Substraten verglichen (Ziehgeschwindigkeit 240 mm/min bzw. 140 mm/min). Das verwendete Sol wurde nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS

hergestellt. Die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Schichten sind in Tab. 6.28 dargestellt, zudem sind die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der gespinnten und gedippten Einfach-Beschichtungen auf PC- bzw. der gespinnten und gedippten Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten in Abb. 6.24 links bzw. rechts dargestellt.

Tab. 6.28: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften der gedippten bzw. gespinnten ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten und Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

Art der Funktionsschichten	Beschichtungsart	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten	gedippt	0.31	0.80	0.69	14.4
	gespinnt	0.29	0.85	0.71	18.0
Vierfach-Beschichtung auf Glas-Substraten	gedippt	0.26	0.82	0.74	6.1
	gespinnt	0.22	0.84	0.78	6.5

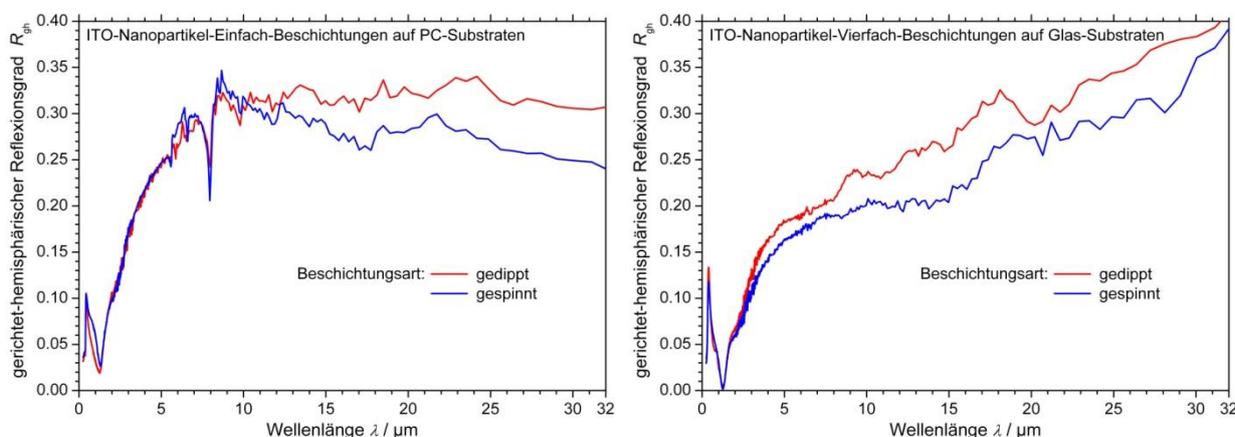


Abb. 6.24: Vergleich der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade von gedippten bzw. gespinnten ITO-Nanopartikel-Funktionsschichten. Links: Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten. Rechts: Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

Wie man gut erkennen kann, weisen sowohl die gedippten Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten als auch die gedippten Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten kleinere Gesamtemissionsgrade sowie kleinere elektrische Flächenwiderstände auf als die jeweils gespinnten Funktionsschichten.

Zwar sind die gedippten Funktionsschichten beidseitig und die gespinnten Funktionsschichten nur einseitig auf den Substraten appliziert, weshalb die gespinnten Funktionsschichten in der Regel höhere visuelle Transmissionsgrade aufweisen (siehe Tab. 6.28). Da aber sowohl Glas- als auch PC-Substrate ab ca. 5 μm nicht mehr transparent sind (siehe Abb. 6.25), kann der Unterschied der Reflexionsgrade (zumindest bei Wellenlängen die größer als 5 μm sind) nicht darüber erklärt werden, dass bei den gedippten Schichten noch von der Rückseite reflektierte Strahlung zusätzlich zu der von der Vorderseite reflektierten Strahlung detektiert wird. Das bedeutet, dass ab Wellenlängen, die größer als 5 μm sind, nur der Reflexionsgrad der Vorderseite vermessen wird, weil die Substrate in diesem Wellenlängenbereich nicht mehr transparent sind. Daher können die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der beidseitig gedippten und der einseitig gespinnten Funktionsschichten ab einem Wellenlängenbereich von 5 μm direkt verglichen werden. Da bei der Berechnung der Gesamtemissionsgrade bei 300 K mit der Planckkurve gewichtet wird, die ihr Maximum bei 10 μm aufweist, und sich darüber hinaus die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade bei den gedippten bzw. gespinnten Schichten bei Wellenlängen, die kleiner als 5 μm sind, nur kaum

unterscheiden, ist auch der Einfluss, ob beidseitig oder nur einseitig beschichtete Substrate vermessen werden, auf den Gesamtemissionsgrad vernachlässigbar.

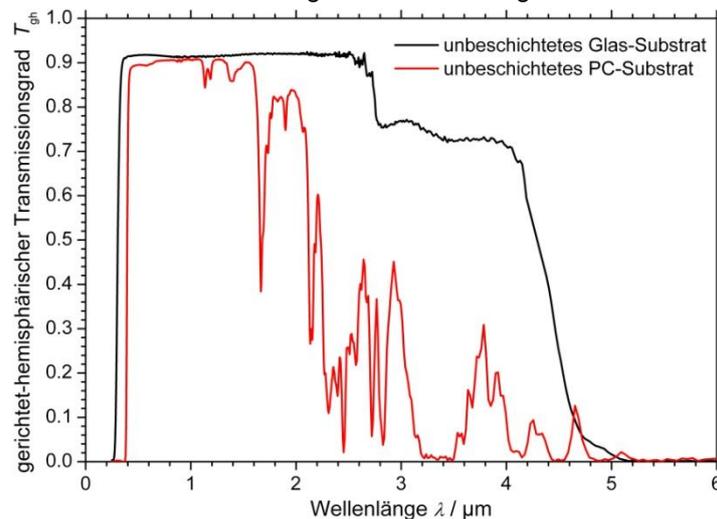


Abb. 6.25: Gerichtet-hemisphärische Transmissionsgrade von unbeschichteten Glas- und PC-Substraten.

Die Tatsache, dass die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der gedippten Funktionsschichten sich von denen der gespinnten Funktionsschichten unterscheiden, kann über die verschiedenen Schichtdicken erklärt werden. Die in Tab. 6.28 diskutierte gedippte Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat weist eine Schichtdicke von 1850 nm auf, die gespinnte Vierfach-Beschichtung auf Glas dagegen nur eine Dicke von 1500 nm.

Die gedippten sowie die gespinnten Vierfach-Beschichtungen sind somit etwa vier Mal so dick wie die Einfach-Beschichtungen, die eine Schichtdicke von 450 nm (siehe Kapitel 6.2.1.4.1) bzw. 398 nm (siehe Kapitel 6.2.1.4.2) aufweisen.

Da über das Dip-Coating-Verfahren sowohl Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten als auch Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten hergestellt werden können, die kleinere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweisen als jene Schichten, die mit dem Spin-Coating-Verfahren hergestellt wurden und zudem der Solverbrauch deutlich geringer ist, wurden die applizierten Funktionsschichten im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich gedippt.

6.2.1.5 Optimierung der Sol-Zusammensetzung

In bisherigen Veröffentlichungen wurden unterschiedlich stabilisierte ITO-Nanopartikel-Sole untersucht, die vor allem eine Mischung aus Lösungsmitteln basierend auf Ethanol oder Wasser enthielten [25 - 27, 30, 31, 41, 42, 47, 147, 217, 238 - 242, 245, 249, 303, 305, 351 - 357]. Daneben wurden auch Untersuchungen veröffentlicht, welche ITO-Nanopartikel-Sole charakterisieren, die weitere Lösungsmittel wie Methanol oder IPA [359] sowie Chloroform enthalten [360]. Allerdings gab es bisher keine Veröffentlichung, in der systematisch der Einfluss der verwendeten Lösungsmittel untersucht wurde. Ebenso wurde der Einfluss der verwendeten Stabilisatoren auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Funktionsschichten bisher noch nicht systematisch betrachtet. Ein Großteil der Veröffentlichungen verwendeten für die Stabilisierung der Nanopartikel-Sole eine (nicht näher spezifizierte) Carbonsäure [26, 30, 238, 241, 242, 248, 249] bzw. die [2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure, die auch unter dem Namen 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) vertrieben wird [147, 233, 243, 276, 303, 305, 361, 362]. Darüber hinaus wurden in bisherigen Veröffentlichungen vorwiegend die Stabilisatoren Acetylaceton (AcAc) [245, 301, 303] und Polyvinylpyrrolidon (PVP) [47, 245, 356] als Stabilisatoren eingesetzt. Zudem wurde in allen Veröffentlichungen nur jeweils ein einzelner Stabilisator verwendet, die Verwendung einer Mischstabilisierung mit mehr als einem Stabilisator wurde ebenfalls noch nicht untersucht.

Um die Einflüsse der verwendeten Stabilisatoren sowie der verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische systematisch zu untersuchen, wurden drei verschiedene Grundrezepte verwendet (siehe Kapitel 5.4.2.2.2). Alle drei Grundrezepte weisen als Grundlösungsmittel Ethanol, Methanol oder IPA auf. Das Grundrezept „A“ enthält als weitere Lösungsmittel Diethylenglykol und Diethylenglykolmonobutylether. Das Grundrezept „B“ stellt eine Abwandlung des Rezeptes „A“ dar, bei dem neben dem Grundlösungsmittel keine weiteren Lösungsmittel verwendet werden. Das Grundrezept „C“ beinhaltet Ethylenglykol als weiteres Lösungsmittel. Insgesamt wurden somit neun verschiedene Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische untersucht, wie in Tab. 6.29 dargestellt ist. In dieser Tabelle sind zudem alle Stabilisatoren aufgelistet, die mit diesen neun verschiedenen Lösungsmitteln getestet wurden. Neben der TODS wurden als weitere Einzelstabilisatoren AcAc, PVP, 1,4-Butandiol und Diacetyl untersucht. Darüber hinaus wurden auch Mischungen aus dem Stabilisator TODS mit einem weiteren der genannten Stabilisatoren verwendet. Somit wurden mit den fünf Einzelstabilisatoren und vier Mischstabilisierungen insgesamt 81 verschiedene Nanopartikel-Sole hergestellt und mit diesen Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten sowie Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten mittels des Dip-Coating-Verfahrens appliziert. Die aufgelisteten Stabilisatoren stellen dabei nur eine Auswahl aller getesteten Stabilisatoren dar, mit denen die höchsten Reflexions- und Transmissionsgrade sowie niedrigsten Emissionsgrade und niedrigsten elektrischen Flächenwiderstände erzielt wurden. Alle weiteren getesteten Stabilisatoren sind im Anhang aufgelistet (siehe Tab. A.6 und Tab. A.7).

Tab. 6.29: Übersicht über die ausführlich untersuchten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische und Stabilisatoren bzw. Stabilisatorengemische. Anhand dieser neun verschiedenen Lösungsmittel, fünf verschiedenen Einzelstabilisatoren sowie vier Mischstabilisierungen wurden 81 verschiedene ITO-Nanopartikel-Sole hergestellt und charakterisiert.

Lösungsmittel		Stabilisatoren	
Grundrezept „A“ Diethylenglykol + Diethylenglykolmonobutylether	Ethanol	+	TODS AcAc PVP
	Methanol		
	IPA		
Grundrezept „B“ Nur Grundlösungsmittel	Ethanol	+	1,4-Butandiol Diacetyl TODS + AcAc TODS + PVP
	Methanol		
	IPA		
Grundrezept „C“ Ethylenglykol	Ethanol	+	TODS + 1,4-Butandiol TODS + Diacetyl
	Methanol		
	IPA		

Mit dem Grundrezept „A“ und „B“ konnten Funktionsschichten auf PC- und Glas-Substraten hergestellt werden, die sowohl kleinere Gesamtemissionsgrade als auch kleinere elektrischen Flächenwiderstände aufweisen, als die Funktionsschichten die mit dem bisherigen Standardrezept präpariert wurden.

Mit dem Grundrezept „C“ konnten bei manchen Kombinationen von getesteten Stabilisatoren und Lösungsmitteln nur auf Glas-Substraten zusammenhängende, homogene Funktionsschichten appliziert werden. Auf PC-Substraten zogen sich die Nassfilme dieser Sole zusammen und eine vollständige Benetzung der PC-Substrate war nicht möglich. PC-Substrate weisen Oberflächenenergien in der Größe von etwa 40 mN/m bis 46 mN/m auf [364, 365]. Die Oberflächenenergie von Kalk-Natron Glas-Substraten ist in der Regel größer (und teilweise stark abhängig von der chemischen Vorbehandlung der Gläser) und liegt etwa im Bereich von 43 mN/m bis

133 mN/m [366, 367]. Vermutlich ist die Oberflächenspannung dieser ITO-Nanopartikel-Sole größer als die freie Oberflächenenergie der PC-Substrate (und kleiner als die der Glas-Substrate), sodass die applizierten Nassfilme sich auf den PC-Substraten zusammenziehen anstatt eine homogene Schicht auszubilden. Zudem konnten mit dem Grundrezept „C“ nur Funktionsschichten hergestellt werden, die kleinere elektrische Flächenwiderstände aufweisen (und nicht auch kleinere Gesamtemissionsgrade) als das bisherige Standardrezept und diese Funktionsschichten weisen in der Regel deutlich kleinere visuelle Transmissionsgrade auf. Daher werden im Folgenden maßgeblich die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der nach Grundrezept „A“ und „B“ gefertigten Funktionsschichten diskutiert. Die entsprechenden Daten die mit dem Grundrezept „C“ erreicht wurden sind im Anhang gezeigt.

Da in den meisten Fällen die Funktionsschichten, die auf PC-Substraten appliziert wurden, niedrigere Gesamtemissionsgrade aufweisen als die Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, werden im Folgenden überwiegend die Funktionsschichten auf PC-Substraten diskutiert. Dabei wird zunächst auf die Einzelstabilisierungen eingegangen, bevor die Mischstabilisierungen betrachtet werden. Die gesammelten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Vier- und Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten sowie die der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten sind im Anhang (Kapitel 9.5) gezeigt.

Ziel dieser Untersuchung war es einerseits ein Verständnis zu entwickeln, von welchen Einflüssen die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Nanopartikel-Schichten abhängen und andererseits Stabilisatoren bzw. Lösungsmittel zu identifizieren, die zu Funktionsschichten mit möglichst kleinen Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führen.

Alle im Rahmen der Charakterisierung der Sol-Zusammensetzung präparierten Nanopartikel-Sole wurden mit ITO-Partikeln hergestellt, die unreduziert von der Firma Inframat Advanced Materials (Dotierungsgrad 10 %) bezogen und am ZAE mit identischen Reduzierungsbehandlungen bei einer Temperatur von 260 °C reduziert wurden (siehe Kapitel 5.4.2.2.1). Um diese reduzierte Partikel zu charakterisieren, wurde anhand einer XRD-Messung das Beugungsspektrum aufgenommen. Dieses ist zusammen mit dem Referenzbeugungsspektrum von kristallinen In_2O_3 -Partikeln, das aus der XRD-Auswertungssoftware „Jade“ der Firma Materials Data, Inc. entnommen wurde, in Abb. 6.26 gezeigt.

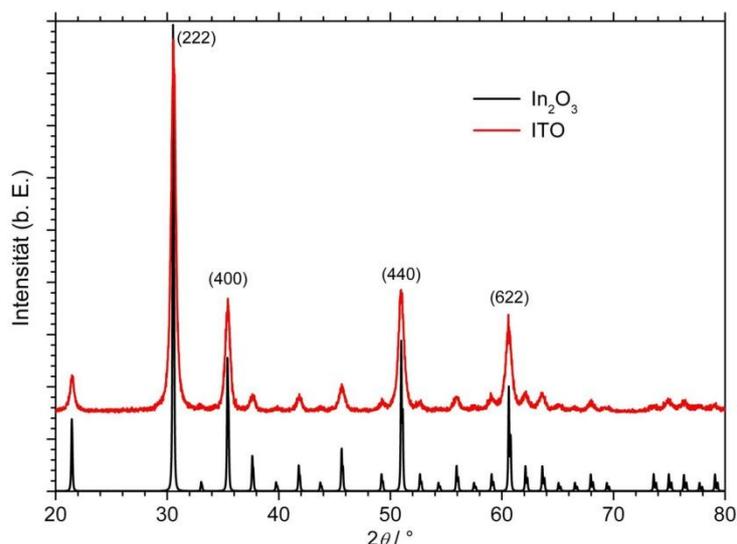


Abb. 6.26: Gemessenes Beugungsspektrum der verwendeten, am ZAE reduzierten ITO-Partikel sowie das Referenzbeugungsspektrum von kristallinen In_2O_3 -Partikeln, welches der XRD-Auswertungssoftware „Jade“ entnommen wurde.

Da das Beugungsspektrum der verwendeten ITO-Partikel nur Peaks aufweist, welche auch das Referenzbeugungsspektrum von In_2O_3 zeigt, kann man einerseits darauf schließen, dass die Partikel

keine Verunreinigungen wie beispielsweise Zinnoxide aufweisen und andererseits, dass die eingebrachten Zinnatome anstelle von Indiumatomen in die Indiumoxid-Kristalle eingebaut wurden. Aus den Halbwertsbreiten der (222), (400), (440) und (622) Peaks wurde die mittlere Primärpartikel-Größe der reduzierten ITO-Partikel zu 35 nm bestimmt.

Allerdings liegen die ITO-Partikel, wie bereits in Kapitel 5.4.2.1 diskutiert wurde, aufgrund von Agglomerationen in der Lösung nicht als Primärpartikel, sondern als Aggregate oder gar Agglomerate vor, die mithilfe der verwendeten Ultraschallprozessoren in den Solen aufgebrochen werden müssen. Die mittleren hydrodynamischen Partikelgrößen, die in den Solen mit den jeweiligen Stabilisatoren realisiert werden konnten, wurden mittels DLS-Messungen bestimmt. Sämtliche DLS-Messungen wurden direkt im Anschluss an die Dispergierung der Nanopartikel durchgeführt. Dabei wurden alle Sole nach dem gleichen Dispergierungsverfahren dispergiert, welches in Kapitel 6.2.1.3 diskutiert wurde. Die Belichtungsdauer mit UV-Licht und damit die Aushärtung der Schichten wurde mit 80 s Belichtungszeit pro Seite so ausgewählt und durchgeführt, dass alle unterschiedlich präparierten Funktionsschichten vollständig ausgehärtet und sämtliche flüchtige Anteile (Lösungsmittel sowie Stabilisatoren) ausgetrieben wurden.

6.2.1.5.1 Verwendung von Einzelstabilisatoren

6.2.1.5.1.1 Einfluss der hydrodynamischen Partikelgrößen im Sol auf die Schichteigenschaften

Die mittels DLS gemessenen mittleren hydrodynamischen Partikelgrößen der 30 Sole, die nach dem Grundrezept „A“ und „B“ mit Einzelstabilisatoren hergestellt wurden, sind in Tab. 6.30 gezeigt.

Tab. 6.30: Mittlere hydrodynamische Partikelgrößen der 30 unterschiedlichen, nach Grundrezept „A“ und „B“ mit Einzelstabilisatoren präparierten ITO-Nanopartikel-Sole, bestimmt anhand von DLS-Messungen.

d_h [nm]	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA
TODS	135	154	128	129	148	188
AcAc	137	163	138	135	151	147
PVP	144	163	167	529	480	285
1,4-Butandiol	146	144	154	306	391	270
Diacetyl	134	147	150	253	228	247

Betrachtet man diese Tabelle, erkennt man, dass die Sole, die nach dem Grundrezept „A“ hergestellt wurden, alle hydrodynamische Partikelgrößen im Bereich von (148 ± 20) nm aufweisen. Bezüglich der gemessenen Partikelgrößen in den Solen scheint mit diesem Lösungsmittelgemisch aus Diethylenglykol, Diethylenglykolmonobutylether und einem der drei Grundlösungsmittel der verwendete Stabilisator keinen signifikanten Einfluss zu haben. Beim Grundrezept „B“ dagegen (welches als Lösungsmittel nur ein „pures“ Grundlösungsmittel enthält) haben die Stabilisatoren einen größeren Einfluss auf die hydrodynamische Partikelgrößen. Zwar weisen die Sole, die mit TODS und AcAc stabilisiert wurden, Partikelgrößen auf, die in etwa im gleichen Bereich liegen wie die nach dem Grundrezept „A“ hergestellten. Allerdings haben die mit PVP, 1,4-Butandiol und Diacetyl stabilisierten Sole deutlich größere hydrodynamische Partikelgrößen (um diese in der Tab. 6.30 kenntlich zu machen, wurden sie hell blau hinterlegt). Beim Grundrezept „B“ ist somit ein größerer Einfluss der verwendeten Stabilisatoren auf die hydrodynamischen Partikelgrößen erkennbar als beim Grundrezept „A“. Die mit dem Grundrezept „C“ erzielten Partikelgrößen weichen noch stärker voneinander ab, als es bei den beiden zuvor diskutierten Grundrezepten „A“ und „B“ der Fall war (siehe Tab. A.8 im Anhang).

Die Größe der ITO-Partikel in den Solen hat aber keinen signifikanten Einfluss auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Funktionsschichten. Betrachtet man die dazugehörigen

Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten (siehe Tab. 6.31 und Tab. 6.32 bzw. Tab. A.9 und Tab. A.10), besitzen die Schichten, die mit den in Tab. 6.30 Blau hinterlegten Solen hergestellt wurden, keine pauschal größeren (oder kleineren) Gesamtemissionsgrade oder elektrischen Flächenwiderstände. Das gleiche Bild zeigt sich auch bei den Vier- und Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten (siehe Anhang Tab. A.12 und Tab. A.13 für die Daten der Vierfach-Beschichtungen bzw. Tab. A.15 und Tab. A.16 für die der Dreifach-Beschichtungen).

Tab. 6.31: Gesamtemissionsgrade der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, welche über unterschiedlich hergestellte ITO-Nanopartikel-Sole appliziert wurden. Die Werte, die kleiner sind als der Wert des bisherigen Standardrezeptes (Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS, in blauer Schrift gezeigt), sind in Grau hinterlegt.

ϵ_{ges} (300 K)	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA
TODS	0.66	0.70	0.77	0.71	0.77	0.65
AcAc	0.70	0.75	0.74	0.71	0.77	0.65
PVP	0.71	0.73	0.76	0.77	0.73	0.68
1,4-Butandiol	0.72	0.77	0.72	0.77	0.71	0.85
Diacetyl	0.76	0.76	0.70	0.70	0.76	0.68

Tab. 6.32: Elektrische Flächenwiderstände der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, welche über unterschiedlich hergestellte ITO-Nanopartikel-Sole appliziert wurden. Die Werte, die kleiner sind als der Wert des bisherigen Standardrezeptes (Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS, in blauer Schrift gezeigt), sind in Grau hinterlegt.

R_{sq} [kΩ/sq]	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA
TODS	57.2	38.1	93.0	88.0	69.1	15.6
AcAc	78.0	66.8	87.0	37.7	43.4	12.5
PVP	56.3	45.1	114.5	n.m.	113.2	17.7
1,4-Butandiol	80.0	116.0	73.0	364.3	56.7	186.7
Diacetyl	109.6	83.1	48.9	13.4	39.2	24.5

Abhängig vom verwendeten Stabilisator weisen einige Sole bzw. die applizierten Funktionsschichten zwar größere Partikel auf, aber trotzdem vergleichsweise kleine Gesamtemissionsgrade und kleine elektrische Flächenwiderstände. Wiederum andere Sole bzw. Funktionsschichten weisen kleine Partikel, aber trotzdem große Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände auf. Dieses unterschiedliche Verhalten ist anschaulich in Tab. 6.33 exemplarisch anhand von TODS bzw. 1,4-Butandiol stabilisierten Solen dargestellt, die entweder nach dem Grundrezept „A“ oder „B“ mit Ethanol hergestellt wurden.

Tab. 6.33: Exemplarischer Vergleich der hydrodynamischen Partikelgrößen, Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände von mit TODS bzw. mit 1,4-Butandiol stabilisierten ITO-Nanopartikel-Solen, die entweder nach dem Grundrezept „A“ oder nach dem Grundrezept „B“ jeweils mit Ethanol hergestellt wurden.

Grundrezept „A“ / „B“ mit Ethanol	d_h [nm]	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
TODS	$d_{hA} > d_{hB}$	$\epsilon_{\text{gesA}} < \epsilon_{\text{gesB}}$	$R_{\text{sqA}} < R_{\text{sqB}}$
1,4-Butandiol	$d_{hA} < d_{hB}$	$\epsilon_{\text{gesA}} < \epsilon_{\text{gesB}}$	$R_{\text{sqA}} > R_{\text{sqB}}$

Bei den TODS stabilisierten Solen weist das Sol hergestellt nach Grundrezept „A“ mit Ethanol zwar eine größere hydrodynamische Partikelgröße, die applizierte Beschichtung trotzdem aber einen kleineren Gesamtemissionsgrad und einen kleineren elektrischen Widerstand auf. Bei den 1,4-Butandiol stabilisierten Solen führt das nach Grundrezept „A“ hergestellte Sol mit der kleineren Partikelgröße zu der Schicht mit dem kleineren Emissionsgrad. Allerdings hat diese Schicht einen größeren Widerstand als die Schicht, die mit dem Sol das kleinere Partikel aufwies, hergestellt wurde.

Das bedeutet, dass bei der Kenntnis der hydrodynamischen Partikelgrößen nicht pauschal auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Funktionsschichten geschlossen werden kann.

Ausgehend von der Annahme, dass weniger poröse, dichter gepackte Nanopartikel-Schichten kleinere Gesamtemissionsgrade und insbesondere kleinere elektrische Flächenwiderstände aufweisen sollten, weil die freien Ladungsträger sich ungehinderter durch die Schicht bewegen können, würde man vermuten, dass Sole, die kleinere Partikel aufweisen, zu Schichten mit kleineren Gesamtemissionsgraden und Widerständen führen. Da dies allerdings pauschal nicht der Fall ist, scheinen andere Faktoren wie z.B. der Grad bzw. die Güte der Vernetzung einen größeren Einfluss auf die Eigenschaften der Funktionsschichten zu haben als die bloße Größe der Partikel in den Solen. Da bei sämtlichen Solen der gleiche Vernetzer GPTS verwendet wurde, hängt somit die Schichtausbildung und insbesondere die Ausbildung von Leitfähigkeitspfaden innerhalb der Schicht auch davon ab, welcher Stabilisator und welches Lösungsmittel verwendet wurden. Dieser Einfluss wird im folgenden Kapitel diskutiert.

6.2.1.5.1.2 Vergleich des Einflusses der verwendeten Lösungsmittel mit dem Einfluss der verwendeten Stabilisatoren

Betrachtet man die Gesamtemissionsgrade in Tab. 6.31 im Hinblick auf den Einfluss der verwendeten verschiedenen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische (Spalten) im Vergleich zum Einfluss der verwendeten Stabilisatoren (Zeilen), erkennt man, dass die Wahl des Lösungsmittels einen größeren Einfluss auf die Gesamtemissionsgrade der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten hat, als die Wahl des Stabilisators. Die Gesamtemissionsgrade unterscheiden sich viel stärker voneinander, wenn der gleiche Stabilisator aber unterschiedliche Lösungsmittel statt des gleichen Lösungsmittels aber unterschiedliche Stabilisatoren verwendet wurden.

Um die Aussage, dass die Wahl des Lösungsmittels einen größeren Einfluss auf die Gesamtemissionsgrade hat als die Wahl des Stabilisators, prägnanter und deutlicher darzustellen, sind in Abb. 6.27 exemplarisch die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der TODS bzw. AcAc stabilisierten Sole, die entweder nach dem Grundrezept „A“ oder dem Grundrezept „B“ jeweils mit dem Grundlösungsmittel IPA hergestellt wurden, dargestellt.

In dieser Abbildung sind die Reflexionsgrade der Funktionsschichten, die mit dem gleichen Stabilisator hergestellt wurden, in der gleichen Farbe dargestellt (TODS stabilisierte Sole sind in Blau, AcAc stabilisierte Sole sind in Rot dargestellt). Die Reflexionsgrade der Funktionsschichten, die mit gleichen Lösungsmitteln hergestellt wurden, sind entweder mit einer gestrichelten Linie (Grundrezept „A“ mit IPA) oder mit einer durchgezogenen Linie (Grundrezept „B“ mit IPA) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die spektralen Reflexionsgrade der Schichten, die mit dem gleichen Stabilisator aber unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt wurden, sich deutlich stärker voneinander unterscheiden als die Reflexionsgrade der Schichten, die das gleiche Lösungsmittel aber unterschiedliche Stabilisatoren aufweisen. In der Tab. 6.34 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften dieser vier Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten in einer Tabelle vergleichend dargestellt. Man kann gut erkennen, dass die Wahl des Lösungsmittels nicht nur auf die infrarot-optischen Größen einen größeren Einfluss hat als die Wahl des Stabilisators, sondern auch auf den elektrischen Flächenwiderstand. Die Widerstände der Schichten, die mit gleichen Stabilisatoren aber unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt wurden, unterscheiden sich stärker voneinander als die

Widerstände der Schichten, die mit gleichen Lösungsmitteln aber unterschiedlichen Stabilisatoren präpariert wurden.

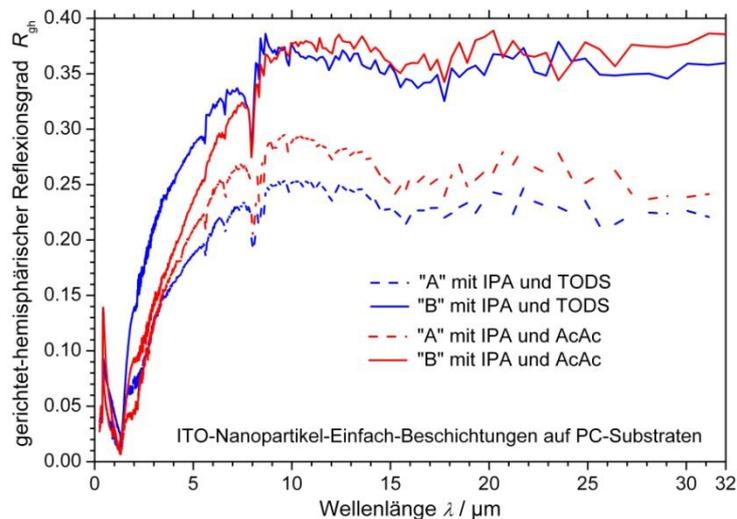


Abb. 6.27: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten um den Einfluss der verwendeten Stabilisatoren mit dem Einfluss der verwendeten Lösungsmittel zu vergleichen.

Tab. 6.34: Exemplarische Übersicht über die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, um den Einfluss der Wahl des Lösungsmittels bzw. der Wahl des Stabilisators aufzuzeigen.

Sol-Zusammensetzung	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
„A“ mit IPA und TODS	0.23	0.87	0.77	93.0
„B“ mit IPA und TODS	0.35	0.82	0.65	15.6
„A“ mit IPA und AcAc	0.26	0.87	0.74	87.0
„B“ mit IPA und AcAc	0.35	0.77	0.65	12.5

Bei den Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten hat die Wahl des Lösungsmittels ebenfalls einen größeren Einfluss als die Wahl der Stabilisatoren. Dies ist exemplarisch an den infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten in Tab. 6.35 gezeigt, die mit den gleichen vier Solen hergestellt wurden, wie die zuvor diskutierten Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten.

Tab. 6.35: Exemplarische Übersicht über die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, um den Einfluss der Wahl des Lösungsmittels bzw. der Wahl des Stabilisators aufzuzeigen.

Sol-Zusammensetzung	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
„A“ mit IPA und TODS	0.24	0.77	0.76	7.6
„B“ mit IPA und TODS	0.20	0.92	0.80	55.7
„A“ mit IPA und AcAc	0.20	0.73	0.80	8.9
„B“ mit IPA und AcAc	0.21	0.74	0.79	17.0

Die Wahl des verwendeten Lösungsmittels im Sol hat somit einen größeren Einfluss auf den Gesamtemissionsgrad und die elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Schichten als die Wahl des verwendeten Stabilisators.

Um im nächsten Schritt eine Aussage treffen zu können, ob das Grundrezept „A“ oder das Grundrezept „B“ zu Funktionsschichten mit kleineren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führt, wurden die infrarot-optischen und elektrischen Daten der applizierten Schichten verglichen. Die Vergleiche der Grundrezepte „A“ und „B“ wurden dabei je Grundlösungsmittel einzeln durchgeführt. So sind in Tab. 6.36 die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten verglichen, die mit Solen hergestellt wurden, welche als Grundlösungsmittel IPA enthalten. In Tab. 6.37 bzw. in Tab. 6.38 sind ebenfalls die Daten von Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten verglichen, die mit Solen hergestellt wurden, die als Grundlösungsmittel Ethanol bzw. Methanol enthalten. Die entsprechenden Tabellen, die die Daten der Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten vergleichen, sind im Anhang (siehe Tab. A.18, Tab. A.19 und Tab. A.20) gezeigt. In allen Tabellen ist dasjenige Grundrezept jeweils grün hinterlegt, welches pro Stabilisator zu den Schichten mit besseren infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften, d.h. kleineren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen, führt.

Tab. 6.36: Vergleich der infrarot-optischen Eigenschaften der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten die mit dem Grundlösungsmittel IPA aber unterschiedlichen Grundrezepten hergestellt wurden. Das Rezept, das je Stabilisator zu den geringeren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führt, ist grün hinterlegt.

Grundrezepte mit IPA	Stabilisator	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
„A“	TODS	0.23	0.87	0.77	93.0
„B“	TODS	0.35	0.82	0.65	15.6
„A“	AcAc	0.26	0.87	0.74	87.0
„B“	AcAc	0.35	0.77	0.65	12.5
„A“	PVP	0.24	0.74	0.76	114.5
„B“	PVP	0.32	0.62	0.68	17.7
„A“	1,4-Butandiol	0.28	0.81	0.72	73.0
„B“	1,4-Butandiol	0.15	0.77	0.85	186.7
„A“	Diacetyl	0.30	0.83	0.70	48.9
„B“	Diacetyl	0.32	0.73	0.68	24.5

Bei dem zuvor in Abb. 6.27 bzw. Tab. 6.34 und Tab. 6.35 gewählten Diskussionsbeispiel mit dem Grundlösungsmittel IPA, führt das Grundrezept „B“ mit allen Stabilisatoren, abgesehen von 1,4-Butandiol, zu Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten mit kleineren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen (siehe Tab. 6.36). Betrachtet man dagegen die Daten der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten (Tab. A.18 im Anhang), führt das Grundrezept „A“ mit allen Stabilisatoren, abgesehen von TODS, zu Vierfach-Beschichtungen auf Glas, die kleinere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweisen.

Betrachtet man Tab. 6.37 erkennt man, dass beim Grundlösungsmitteln Ethanol dagegen, abgesehen von der Kombination mit dem Stabilisator Diacetyl, das Grundrezept „A“ zu Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten mit kleineren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führt. Auch bei den Vierfach-Beschichtungen auf Glas führt das Grundrezept „A“ mit Ethanol in der Regel zu Schichten mit kleineren Gesamtemissionsgraden und Widerständen als das Grundrezept „B“ (siehe Tab. A.19).

Tab. 6.37: Vergleich der infrarot-optischen Eigenschaften der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, die mit dem Grundlösungsmittel Ethanol, aber unterschiedlichen Grundrezepten hergestellt wurden. Das Rezept, das je Stabilisator zu den geringeren Gesamtemissionsgraden bzw. elektrischen Flächenwiderständen führt, ist grün hinterlegt.

Grundrezepte mit Ethanol	Stabilisator	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
„A“	TODS	0.34	0.88	0.66	57.2
„B“	TODS	0.29	0.84	0.71	88.0
„A“	AcAc	0.30	0.86	0.70	78.0
„B“	AcAc	0.29	0.55	0.71	37.7
„A“	PVP	0.29	0.80	0.71	56.3
„B“	PVP	0.23	0.78	0.77	n.m.
„A“	1,4-Butandiol	0.28	0.86	0.72	80.0
„B“	1,4-Butandiol	0.23	0.81	0.77	364.3
„A“	Diacetyl	0.24	0.86	0.76	109.6
„B“	Diacetyl	0.30	0.74	0.70	13.4

Bei Methanol als Grundlösungsmittel ist eine allgemeine Aussage, welches Grundrezept zu Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten mit kleineren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führt, nicht möglich (siehe Tab. 6.38). Mit den Stabilisatoren TODS und PVP führt das Rezept „A“ zu Funktionsschichten mit kleineren Emissionsgraden und Widerständen, bei den Stabilisatoren 1,4-Butandiol und Diacetyl dagegen das Rezept „B“. Beim Stabilisator AcAc verhalten sich die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Einfach-Beschichtungen nicht konsistent bezüglich des verwendeten Rezeptes (siehe Tab. 6.38). Anhand der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten ist ebenfalls keine Aussage möglich, welches Grundrezept mit Methanol zu Schichten mit den besseren Eigenschaften führt.

Tab. 6.38: Vergleich der infrarot-optischen Eigenschaften der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, die mit dem Grundlösungsmittel Methanol, aber unterschiedlichen Rezepten hergestellt wurden. Das Rezept, das je Stabilisator zu den geringeren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führt, ist grün hinterlegt.

Grundrezepte mit Methanol	Stabilisator	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
„A“	TODS	0.30	0.88	0.70	38.1
„B“	TODS	0.23	0.87	0.77	69.1
„A“	AcAc	0.25	0.86	0.75	65.8
„B“	AcAc	0.23	0.84	0.77	43.4
„A“	PVP	0.27	0.80	0.73	45.1
„B“	PVP	0.27	0.77	0.73	113.2
„A“	1,4-Butandiol	0.23	0.86	0.77	116.0
„B“	1,4-Butandiol	0.29	0.69	0.71	56.7
„A“	Diacetyl	0.24	0.86	0.76	83.1
„B“	Diacetyl	0.24	0.82	0.76	39.2

Somit kann nicht pauschal, sondern nur je Grundlösungsmittel bzw. je nach Kombination von Lösungsmittel und Stabilisator eine Aussage darüber getroffen werden, ob durch die Verwendung von Grundrezept „A“ bzw. „B“ Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten mit kleineren Gesamtemissionsgraden und Flächenwiderständen hergestellt werden können. Bei den Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten können ebenso keine allgemeinen Aussagen getroffen werden, welches Rezept bevorzugt verwendet werden sollte.

Am Beispiel des Stabilisators TODS ist exemplarisch die Tatsache, dass keine pauschalen Aussagen welches Grundrezept zu besseren Schichteigenschaften führt, an den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgraden von Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten gezeigt, die mit unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt wurden (siehe Abb. 6.28). Die Reflexionsgrade der Schichten, die mit gleichen Grundlösungsmitteln präpariert wurden, weisen die gleiche Linienfarbe auf (Ethanol wird mit schwarzen, Methanol mit blauen und IPA mit roten Linien dargestellt) und über die Linienart ist das verwendete Rezept („A“ mit durchgezogenen und „B“ mit gestrichelten Linien) gekennzeichnet.

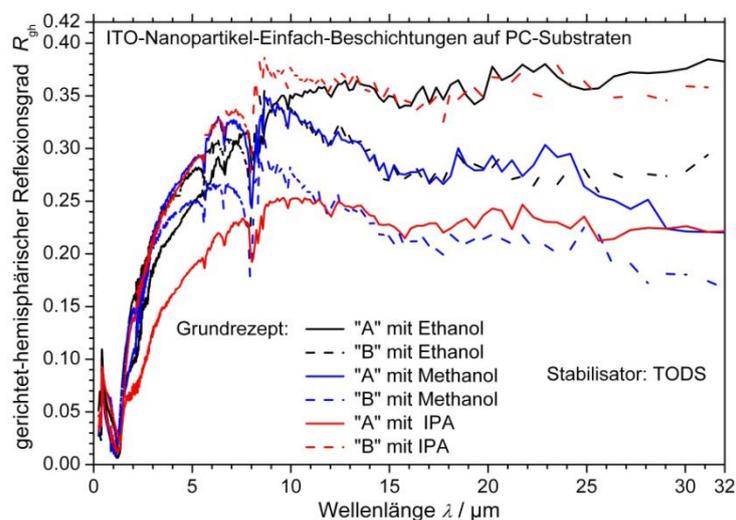


Abb. 6.28: Vergleich der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, die mit dem gleichen Stabilisator TODS und verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden.

Betrachtet man diese Abbildung, erkennt man, dass mit dem Stabilisator TODS und dem Grundlösungsmittel Ethanol sowie Methanol das Rezept „A“ zu Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten mit größeren Reflexionsgraden führt. Mit dem Grundlösungsmittel IPA führt dagegen das Rezept „B“ zu Schichten mit größeren Reflexionsgraden.

Das bedeutet, dass die exakte Zusammensetzung der Sole eine große Rolle im Hinblick auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Funktionsschichten spielt. Dabei müssen empirisch für jede einzelne Kombination von verschiedenen Stabilisatoren und Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Funktionsschichten ermittelt werden, da jede Kombination zu Funktionsschichten mit anderen Eigenschaften führt.

Tendenziell kann bei der Betrachtung aller Daten aber festgehalten werden, dass der Stabilisator TODS sehr häufig zu den vergleichsweise kleinsten Gesamtemissionsgraden bei Einfach-Beschichtungen auf PC- und Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten führt. Bezüglich der Lösungsmittel empfiehlt sich bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten das Grundrezept „B“ mit IPA und bei Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten das Grundrezept „A“ mit Ethanol, da diese Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische zu Funktionsschichten mit den vergleichsweise kleinsten Gesamtemissionsgraden führen.

6.2.1.5.1.3 Stabilisatoren-Lösungsmittel-Kombinationen, die zu optimierten Schichteigenschaften führen

Betrachtet man alle getesteten Einzelstabilisatoren und Lösungsmittelkombinationen, können einige Kombinationen identifiziert werden, die zu Funktionsschichten führen, die kleinere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweisen als jene Schichten, die mit dem bisherigen Standardrezept (Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS) hergestellt wurden. In den Tabellen 6.31 und 6.32 (bzw. Tab. A.9 und Tab. A.10), die die Gesamtemissionsgrade und Widerstände der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten zeigen, sind die Werte, die mit dem Standardrezept erzielt werden konnten, in blauer Schrift dargestellt und sämtliche Werte die kleiner sind, in Grau hinterlegt. Nach dem gleichen Schema sind die Daten der Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten im Anhang aufbereitet.

Betrachtet man diese Tabellen, wird deutlich, dass mit den unterschiedlichen getesteten Lösungsmitteln und Stabilisatoren vor allem der elektrische Flächenwiderstand verbessert werden konnte, d.h. mit mehreren Kombinationen konnten in den applizierten Funktionsschichten kleinere elektrische Flächenwiderstände als mit dem bisherigen Standardrezept realisiert werden. Bezüglich des Gesamtemissionsgrades konnten dagegen nur mit einzelnen Kombinationen kleinere Werte erzielt werden. Zur Veranschaulichung sind in Tab. 6.39 bzw. Tab. 6.40 die Stabilisator-Lösungsmittel-Kombinationen separat dargestellt, die bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten und bei Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten zu Funktionsschichten führen, die kleinere Gesamtemissionsgrade bzw. kleinere elektrische Flächenwiderstände aufweisen als das bisherige Standardrezept. Die Daten der Funktionsschichten, die mit dem bisherigen Standardrezept hergestellt wurden, sind auch in diesen Tabellen in blauer Schrift gezeigt.

Tab. 6.39: Zusammenstellung der Einzelstabilisator-Lösungsmittel-Kombinationen, die zu Gesamtemissionsgraden führen, die kleiner sind als jene, die mit dem bisherigen Standardrezept erzielt wurden (in Blau dargestellt). Es werden sowohl Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, als auch Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten betrachtet.

Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten		Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten	
Sol-Zusammensetzung	ϵ_{ges} (300 K)	Sol-Zusammensetzung	ϵ_{ges} (300 K)
Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	0.66	Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	0.72
Grundrezept „B“ mit IPA und TODS	0.65	Grundrezept „B“ mit Ethanol und TODS	0.69
Grundrezept „B“ mit IPA und AcAc	0.65	Grundrezept „B“ mit Methanol und TODS	0.71

Betrachtet man diese Tabellen, fällt auf, dass die elektrischen Flächenwiderstände mit den neuen Stabilisator-Lösungsmittel-Kombinationen stärker reduziert werden konnten, als die Gesamtemissionsgrade (jeweils bezogen auf die Werte des bisherigen Standardrezeptes).

Die größte Reduzierung des elektrischen Flächenwiderstandes konnte bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten mit dem Grundrezept „B“ mit IPA und AcAc erzielt werden. Die Einfach-Beschichtung auf PC, die mit dieser Stabilisator-Lösungsmittel-Kombination hergestellt wurde, weist mit 12.5 kΩ/sq einen elektrischen Flächenwiderstand auf, der um knapp 78 % kleiner ist als der Widerstand der Schicht, die mit dem bisherigen Standardrezept erzielt wurde.

Bei den Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten konnte mit dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS der elektrische Flächenwiderstand um maximal 34 % reduziert werden.

Tab. 6.40: Auswahl der Stabilisator-Lösungsmittel-Kombinationen, die entweder bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten oder bei Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten zu Funktionsschichten führen, die kleinere elektrische Flächenwiderstände aufweisen, als die Funktionsschichten, die mit dem bisherigen Standardrezept hergestellt wurden und in Blau dargestellt sind.

Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten		Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten	
Sol-Zusammensetzung	R_{sq} [kΩ/sq]	Sol-Zusammensetzung	R_{sq} [kΩ/sq]
Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	57.2	Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	7.1
Grundrezept „B“ mit IPA und AcAc	12.5	Grundrezept „B“ mit Ethanol und Diacetyl	4.7
Grundrezept „B“ mit Ethanol und Diacetyl	13.4	Grundrezept „A“ mit IPA und Diacetyl	6.7
Grundrezept „B“ mit IPA und TODS	15.6	Grundrezept „A“ mit Ethanol und PVP	6.8

Die Gesamtemissionsgrade konnten bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten dagegen nur um maximal 0.01 sowohl mit den TODS als auch mit den AcAc stabilisierten Solen nach dem Grundrezept „B“ mit IPA gesenkt werden. Bei den Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten konnte der Emissionsgrad mit dem TODS stabilisierten Sol nach dem Grundrezept „B“ mit Ethanol um maximal 0.03 gesenkt werden.

6.2.1.5.2 Verwendung von Mischstabilisierungen

Mit dem Ziel, den elektrischen Flächenwiderstand und vor allem den Gesamtemissionsgrad der applizierten Funktionsschichten noch weiter zu verringern, wurden weitere 24 ITO-Nanopartikel-Sole nach dem Grundrezept „A“ bzw. „B“ hergestellt, die statt einem einzelnen Stabilisator eine Mischung von Stabilisatoren enthielten; d.h. neben TODS enthielten die Sole noch AcAc, PVP, 1,4-Butandiol oder Diacetyl als weiteren Stabilisator. TODS wurde als zusätzlicher Stabilisator verwendet, da TODS nicht nur im bisherigen Standardrezept verwendet wurde, sondern mit diesem Stabilisator als Einzelstabilisator auch die bisher kleinsten Gesamtemissionsgrade in den applizierten Funktionsschichten erreicht werden konnten.

6.2.1.5.2.1 Einfluss der hydrodynamischen Partikelgrößen im Sol auf die Schichteigenschaften

Die mittleren hydrodynamischen Größen der Partikel in diesen Solen wurden ebenfalls mittels DLS-Messungen direkt nach der Dispergierungsbehandlung bestimmt und sind in Tab. 6.41 gezeigt.

Tab. 6.41: Mittels DLS gemessene, mittlere hydrodynamische Partikelgrößen der ITO-Nanopartikel in den 24 unterschiedlich hergestellten Solen, welche eine Mischung aus zwei Stabilisatoren enthalten.

d_h [nm]	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA
TODS + AcAc	171	211	209	135	164	165
TODS + PVP	127	163	203	344	316	330
TODS + 1,4-Butandiol	162	181	166	300	158	178
TODS + Diacetyl	271	173	167	347	148	190

Vergleicht man die hydrodynamischen Partikelgrößen der Sole, die mit zwei Stabilisatoren stabilisiert wurden, mit denen, die nur einen Stabilisator enthalten (siehe Tab. 6.41 und Tab. 6.30 bzw. Tab. A.8), erkennt man, dass die Sole, die eine Mischstabilisierung enthalten, meistens etwas größere

Partikelgrößen aufweisen. Eine signifikante Vergrößerung (oder Verkleinerung) der mittleren hydrodynamischen Partikelgrößen in den unterschiedlich stabilisierten Solen ist aber nicht zu erkennen.

Auch bei den getesteten Mischstabilisierungen zeigt sich, dass die Größe der Nanopartikel in den Solen nicht der einzige oder gar entscheidende Parameter ist, der die Gesamtemissionsgrade und die elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Funktionsschichten maßgeblich beeinflusst. Die Vernetzung der Partikel untereinander ist eine wichtigere und entscheidendere Größe, wenn man Funktionsschichten mit niedrigen Gesamtemissionsgraden und niedrigen elektrischen Flächenwiderständen herstellen möchte. Das kann man erkennen, indem man die hydrodynamischen Partikelgrößen in Tab. 6.41 mit den Gesamtemissionsgraden in Tab. 6.42 und den elektrischen Flächenwiderständen in Tab. 6.43 vergleicht – es können keine Korrelationen festgestellt werden. Das gleiche gilt für die Sole die nach dem Grundrezept „C“ hergestellt wurden (siehe Tab. A.8, Tab. A.9 und Tab. A.10). Nur aufgrund der Größe der Partikel in den Solen können demnach auch bei der Verwendung einer Mischstabilisierung in den Solen keine Aussagen getroffen werden, wie groß oder wie klein die Gesamtemissionsgrade oder elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Funktionsschichten sein werden.

Tab. 6.42: Gesamtemissionsgrade der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten. Die Sole wurden mit einer Mischstabilisierung basierend auf TODS hergestellt. Zum Vergleich sind auch die Daten des Einzelstabilisators TODS eingetragen. Die Werte, die kleiner sind als die des bisherigen Standardrezeptes (in Blau gezeigt), sind in Grau hinterlegt. Alle Werte, die je Lösungsmittel kleiner sind als die Werte des TODS stabilisierten Sols, sind in Rot dargestellt.

ϵ_{ges} (300 K)	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA
TODS + AcAc	0.70	0.72	0.66	0.76	0.77	0.71
TODS + PVP	0.71	0.73	0.74	0.70	0.75	0.73
TODS + 1,4-Butandiol	0.69	0.70	0.69	0.72	0.74	0.68
TODS + Diacetyl	0.71	0.73	0.66	0.71	0.76	0.64
TODS	0.66	0.70	0.77	0.71	0.77	0.65

Tab. 6.43: Elektrische Flächenwiderstände der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten. Die Sole wurden mit einer Mischstabilisierung basierend auf TODS hergestellt. Zum Vergleich sind auch die Daten des Einzelstabilisators TODS eingetragen. Werte, die kleiner sind als das bisherige Standardrezept (in Blau gezeigt), sind in Grau hinterlegt. Alle Werte, die je Lösungsmittel kleiner sind als die Werte des TODS stabilisierten Sols, sind in Rot dargestellt.

R_{sq} [kΩ/sq]	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA
TODS + AcAc	48.3	61.7	30.5	118.5	84.7	22.3
TODS + PVP	363.4	44.6	33.3	20.4	39.4	40.5
TODS + 1,4-Butandiol	26.3	46.9	19.5	35.6	52.7	15.8
TODS + Diacetyl	174.2	51.5	28.7	25.1	64.6	9.0
TODS	57.2	38.1	93.0	88.0	69.1	15.6

6.2.1.5.2.2 Vergleich der Mischstabilisierungen mit den Einzelstabilisierungen

Die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Funktionsschichten, die mit mischstabilisierten Solen hergestellt wurden, können auf zwei unterschiedliche Arten mit den Eigenschaften der Schichten verglichen werden, die mit Solen, die nur Einzelstabilisatoren enthalten, hergestellt wurden. Da die Mischstabilisierung mit TODS plus einem weiteren Stabilisator (d.h. AcAc,

PVP, 1,4-Butandiol und Diacetyl) realisiert wurde, können die Daten der Mischstabilisierung pro verwendetem Lösungsmittel einerseits mit den TODS stabilisierten Solen und andererseits mit den anderen Stabilisatoren verglichen werden.

Vergleicht man die Daten der Mischstabilisierung zunächst mit den Daten der Einzelstabilisierungen, die entweder nur mit AcAc, PVP, 1,4-Butandiol oder Diacetyl realisiert wurden, können mit den Solen, die eine Mischstabilisierung enthalten, mit nahezu allen Stabilisator-Lösungsmittel-Kombinationen kleinere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände, sowohl bei Funktionsschichten auf PC- als auch auf Glas-Substraten, erzielt werden. Dies gilt für jedes der drei untersuchten Grundrezepte.

Mit manchen Kombinationen können andererseits pro jeweiligem Lösungsmittel aber auch kleinere Werte im Gesamtemissionsgrad und elektrischen Flächenwiderstand realisiert werden als mit dem Einzelstabilisator TODS (zur Verdeutlichung sind die Werte des Einzelstabilisators TODS pro Lösungsmittel ebenfalls in den Tabellen 6.42 und 6.43 eingetragen). Diese kleineren Werte sind in diesen Tabellen in roter Schrift notiert. Da die Werte, die mit dem Einzelstabilisator TODS erzielt wurden, sehr häufig die kleinsten erzielten Werte darstellten, stellen die in Rot gekennzeichneten Werte eine echte Verbesserung der infrarot-optischen bzw. elektrischen Eigenschaften (bezogen auf das jeweilige Lösungsmittel) dar.

Betrachten man die Daten in den Tabellen 6.42 und 6.43, sticht vor allem das Grundrezept „A“ mit IPA hervor, da mit diesem Lösungsmittelgemisch mit allen Mischstabilisierungen Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten realisiert werden konnten, die kleinere Gesamtemissionsgrade und kleinere elektrischen Flächenwiderstände hatten, als die entsprechenden Schichten, die nur mit TODS stabilisiert wurden. Zur Veranschaulichung dieser Verbesserung der infrarot-optischen Eigenschaften bei Verwendung einer Mischstabilisierung mit TODS anstatt nur TODS, sind in Abb. 6.29 die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der entsprechend präparierten Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten gezeigt. Man kann sehr gut erkennen, dass die Reflexionsgrade der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten deutlich gesteigert werden können, wenn beim Grundrezept „A“ mit IPA eine Mischstabilisierung anstatt nur TODS als einzelner Stabilisator verwendet wird.

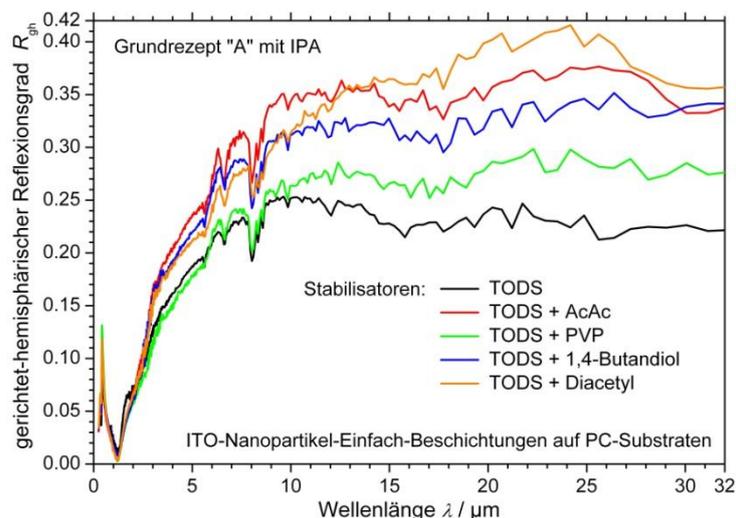


Abb. 6.29: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, die mit unterschiedlich stabilisierten Solen nach dem Grundrezept „A“ mit IPA hergestellt wurden. Die Verwendung einer Mischstabilisierung führt zu einer Erhöhung der Reflexionsgrade im Vergleich zur Verwendung von TODS als alleinigem Stabilisator.

Betrachtet man die Daten der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten (siehe Tab. A.12 und Tab. A.13 im Anhang), sticht ebenfalls ein Rezept hervor. Bei Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten können mit dem Grundrezept „B“ mit IPA mit allen Mischstabilisierungen ebenfalls kleinere

Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände realisiert werden, als wenn nur TODS als Einzelstabilisator verwendet wurde. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 6.30 die spektralen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dieser Vierfach-Beschichtungen auf Glas gezeigt. Bei diesen Reflexionsgraden ist ebenso wie bei den Schichten auf PC-Substraten zu erkennen, dass mit den Solen, die eine Mischstabilisierung enthalten, höhere Reflexionsgrade erzielt werden können.

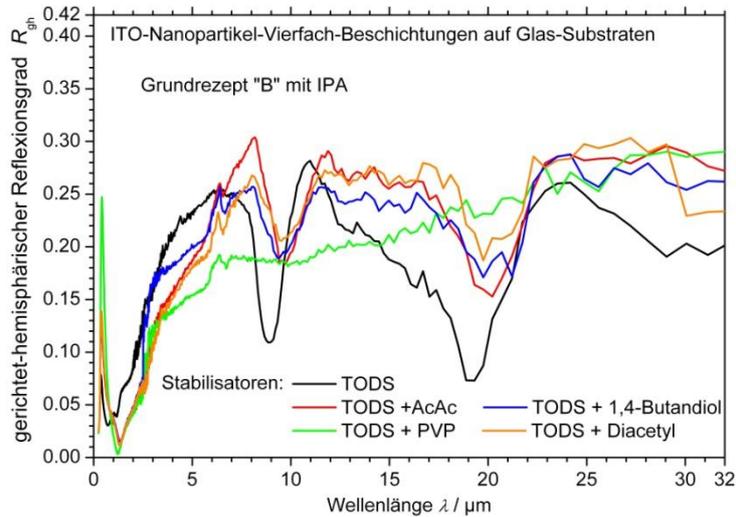


Abb. 6.30: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade der ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit unterschiedlich stabilisierten Solen nach dem Grundrezept „B“ mit IPA hergestellt wurden.

Mit den Mischstabilisierungen konnten allerdings nicht nur kleinere Gesamtemissionsgrade und kleinere elektrische Flächenwiderstände bezogen auf die Schichten, die nur mit TODS und dem jeweiligen Lösungsmittel hergestellt wurden, erzielt werden. Sondern es konnten auch Mischstabilisierungs-Lösungsmittel-Kombinationen bestimmt werden, die zu Schichten mit kleineren Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führen als das bisherige Standardrezept. Die Werte, die mit dem bisherigen Standardrezept erzielt wurden, sind mit blauer Schrift in den Tabellen 6.42 und 6.43 dargestellt und die Gesamtemissionsgrade bzw. elektrischen Flächenwiderstände, die kleiner als das bisherige Standardrezept sind, sind in diesen Tabellen in Grau hinterlegt.

Zur Veranschaulichung sind in Tab. 6.44 bzw. Tab. 6.45 die Stabilisator-Lösungsmittel-Kombinationen separat dargestellt, die bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten und bei Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten zu Funktionsschichten führen, die kleinere Gesamtemissionsgrade bzw. kleinere elektrische Flächenwiderstände aufweisen. Die Daten der Funktionsschichten, die mit dem bisherigen Standardrezept hergestellt wurden, sind auch in diesen Tabellen in blauer Schrift gezeigt.

Tab. 6.44: Zusammenstellung der Mischstabilisator-Lösungsmittel-Kombinationen, die zu Gesamtemissionsgraden führen, die kleiner sind als jene, die mit dem bisherigen Standardrezept erzielt wurden (in Blau dargestellt). Es werden sowohl Einfach-Beschichtungen auf PC- als auch Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten betrachtet.

Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten		Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten	
Sol-Zusammensetzung	ϵ_{ges} (300 K)	Sol-Zusammensetzung	ϵ_{ges} (300 K)
Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	0.66	Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	0.72
Grundrezept „B“ mit IPA und TODS + Diacetyl	0.64	Grundrezept „A“ mit Methanol und TODS + 1.4-Butandiol	0.71
-	-	Grundrezept „B“ mit Methanol und TODS + 1.4-Butandiol	0.69

Tab. 6.45: Auswahl der Mischstabilisator-Lösungsmittel-Kombinationen, die zu elektrischen Flächenwiderständen führen, die kleiner sind als jene, die mit dem bisherigen Standardrezept erzielt wurden (in Blau dargestellt). Es sind sowohl Einfach-Beschichtungen auf PC- als auch Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten dargestellt.

Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten		Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten	
Sol-Zusammensetzung	R_{sq} [kΩ/sq]	Sol-Zusammensetzung	R_{sq} [kΩ/sq]
Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	57.2	Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	7.1
Grundrezept „A“ mit IPA und TODS + 1,4-Butandiol	19.5	Grundrezept „B“ mit Ethanol und TODS + PVP	6.3
Grundrezept „B“ mit IPA und TODS + 1,4-Butandiol	15.8	Grundrezept „A“ mit IPA und TODS + PVP	5.0
Grundrezept „B“ mit IPA und TODS + Diacetyl	9.0	Grundrezept „B“ mit Methanol und TODS + AcAc	4.7

Bezüglich des Gesamtemissionsgrades konnte nur mit dem Grundrezept „B“ mit IPA und TODS + Diacetyl der erzielte Wert bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten um 0.02 und bei Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten mit dem Rezept „B“ mit Methanol und TODS + 1,4-Butandiol sowie dem Rezept „A“ mit Methanol und TODS + 1,4-Butandiol um 0.03 bzw. 0.01 verringert werden (siehe Tab. 6.44). Für die elektrischen Flächenwiderstände konnten dagegen bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten bei fast allen Kombinationen aus Lösungsmittel und Mischstabilisierungen kleinere Werte als der Wert des bisherigen Standardrezeptes realisiert werden. Die größte Verringerung des Widerstandes konnte mit dem Rezept „B“ mit IPA und TODS + Diacetyl erzielt werden. Der elektrische Flächenwiderstand der mit diesem Sol applizierten Einfach-Beschichtung auf PC ist um ca. 84 % kleiner als der elektrische Flächenwiderstand der Schicht, die nach dem bisherigen Standardrezept hergestellt wurden (siehe Tab. 6.45).

Bei den Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten ist der elektrische Flächenwiderstand der Schichten, die mit dem bisherigen Standardrezept hergestellt wurden, schon relativ klein, sodass nur mit ein paar Kombinationen der Mischstabilisierungen noch kleinere Werte erzielt werden konnten (siehe Tab. A.13 im Anhang). Mit dem Grundrezept „A“ mit Methanol und TODS +AcAc konnte eine Schicht mit einem um knapp 34 % kleineren elektrischen Flächenwiderstand als mit dem bisherigen Standard Rezept realisiert werden.

Die Einfach-Beschichtung auf PC, die insgesamt den kleinsten Gesamtemissionsgrad von 0.64 hat, wurde mit dem Grundrezept „B“ mit IPA und TODS + Diacetyl hergestellt. Den kleinsten elektrischen Flächenwiderstand von 9.0 kΩ weist ebenfalls diese Schicht auf.

Bei den Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten liegt der kleinste erzielte Emissionsgrad bei 0.69. Dieser Wert wurde sowohl mit dem Sol, das nach dem Grundrezept „B“ mit Ethanol und TODS als auch mit dem Sol, das nach dem Grundrezept „B“ mit Methanol und TODS + 1,4-Butandiol hergestellt wurde, erreicht. Die Vierfach-Beschichtung, die den kleinsten elektrischen Flächenwiderstand von 4.7 kΩ aufweist, wurde mit dem Grundrezept „A“ mit Methanol und TDOS + AcAc erzielt.

6.2.1.6 Nachbehandlungen der Schichten

In diesem Kapitel wird untersucht, ob durch Nachbehandlungen der fertig hergestellten Funktionsschichten die Gesamtemissionsgrade sowie die elektrischen Flächenwiderstände weiter verringert werden können. Neben zusätzlichen UV-Behandlungen wurden ausgewählte Schichten auch einer thermischen und einer reduzierenden Nachbehandlung unterzogen.

6.2.1.6.1 Weitere UV-Behandlungen

6.2.1.6.1.1 Einfluss der Beleuchtungsintensität der UV-Lampe

Um zunächst den Einfluss der Beleuchtungsintensität der UV-Lampe bei gleichbleibender Beleuchtungsdauer auf die Gesamtemissionsgrade und die elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Funktionsschichten zu untersuchen, wurden Beschichtungen mit zwei baugleichen UV-Lampen ausgehärtet, die unterschiedliche Beleuchtungsintensitäten aufwiesen. Einerseits wurde eine UV-Lampe verwendet, die bereits etliche Stunden (über 2000 Stunden) in Betrieb war, wodurch ihre Intensität verschleißbedingt laut Hersteller um ca. 20 % nachgelassen hat [363], und andererseits wurde eine neue UV-Lampe, die noch die volle Beleuchtungsintensität von 224 mW/cm² aufweist, verwendet. Sämtliche Funktionsschichten wurden mit einem Sol, das nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS hergestellt wurde, gedippt. Damit der Einfluss der Beleuchtungsintensität deutlicher wird, wurde jede applizierte Schicht nacheinander von beiden Seiten für 160 s (anstatt mit 80 s) ausgehärtet.

In Tab. 6.46 sind die Gesamtemissionsgrade und die elektrischen Flächenwiderstände von Vier- und Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten sowie von Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten gezeigt. Betrachtet man zunächst die Daten der Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten erkennt man, dass die Gesamtemissionsgrade von Mehrfach-Beschichtungen auf Glas nicht durch unterschiedliche Beleuchtungsintensitäten der UV-Lampen beeinflusst werden, der elektrische Flächenwiderstand dieser Schichten dagegen schon. Bei Funktionsschichten auf Glas-Substraten kann mit einer höheren Beleuchtungsintensität der elektrische Flächenwiderstand gesenkt werden. Die höhere Intensität der Beleuchtung begünstigt scheinbar die Ausbildung von Leitfähigkeitspfaden in den Funktionsschichten, sodass der elektrische Flächenwiderstand abnimmt.

Tab. 6.46: Vergleich der Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände von verschiedenen Funktionsschichten auf Glas- und PC-Substraten, die mit unterschiedlicher Beleuchtungsintensität ausgehärtet wurden.

Art der Funktionsschichten	Beleuchtungsintensität	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
Vierfach-Beschichtung auf Glas	Niedrig	0.78	51.1
	Hoch	0.78	18.0
Dreifach-Beschichtung auf Glas	Niedrig	0.80	92.0
	Hoch	0.80	33.6
Einfach-Beschichtung auf PC	Niedrig	0.74	158.6
	Hoch	0.77	208.5

Betrachtet man dagegen die Daten der Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, stellt man fest, dass sowohl die Gesamtemissionsgrade als auch die elektrischen Flächenwiderstände zu- und nicht abnehmen. Dieser Effekt beruht allerdings nicht auf einer nachteiligen Veränderung der applizierten Funktionsschichten, sondern auf der Degradation der PC-Substrate. Werden PC-Substrate zu lange bzw. einer zu hohen Intensität an UV-Strahlung ausgesetzt, degradieren die Substrate und es kann zu einer Ablösung der applizierten Funktionsschichten kommen [333]. Die Zunahme der Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände der Funktionsschichten auf PC-Substraten, die mit der hohen UV-Beleuchtungsintensität für 160 s ausgehärtet wurden, basiert demnach auf einer teilweisen Ablösung der Funktionsschichten vom Substrat.

Werden die auf PC-Substraten applizierten Funktionsschichten lediglich mit 80 s pro Seite ausgehärtet, tritt noch keine Degradation der Substrate und damit keine teilweise Ablösung der applizierten Schicht auf.

6.2.1.6.1.2 Nachbehandlung mit UV-Licht – Einfluss der Beleuchtungsdauer

Um zu untersuchen, ob eine zusätzliche Nachbehandlung der Funktionsschichten mit UV-Licht die Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände beeinflusst, wurden Einfach-Beschichtungen mit einer Ziehgeschwindigkeit von 465 mm/min auf Glas-Substrate appliziert und je Seite für 80 s unter der UV-Lampe ausgehärtet, bevor sie weiteren UV-Behandlungen ausgesetzt wurden. Die Untersuchung wurde auf Funktionsschichten auf Glas-Substraten durchgeführt, da PC-Substrate, wie im Kapitel zuvor diskutiert, ab einer gewissen UV-Dosis degradieren. Es wurden Einfach- und nicht Mehrfach-Beschichtungen untersucht, um nur den Einfluss der zusätzlichen UV-Behandlungen auf die Leitfähigkeit einer Funktionsschicht (ohne weitere Zwischenschichten, die die Streuung der Ladungsträger erhöhen) zu untersuchen. Die erhöhte Ziehgeschwindigkeit von 465 mm/min wurde gewählt, damit die elektrischen Flächenwiderstände mit dem zur Verfügung stehenden Vierpunkt-Messgerät messbar sind.

Es hat sich gezeigt, dass der Gesamtemissionsgrad dieser Funktionsschichten mit einer Nachbehandlung mittels UV-Licht nicht beeinflusst werden kann. Sämtliche Funktionsschichten weisen einen Gesamtemissionsgrad von 0.74 auf. Der elektrische Flächenwiderstand konnte dagegen mit weiteren UV-Behandlungen gesenkt werden. In Tab. 6.47 sind die elektrischen Flächenwiderstände von diesen Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer der UV-Nachbehandlung gezeigt. Eine Beleuchtungsdauer von 0 s bedeutet, dass die Funktionsschicht keine zusätzliche UV-Behandlung erfahren hat.

Tab. 6.47: Abhängigkeit des elektrischen Flächenwiderstandes von Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten von der Belichtungsdauer der UV-Nachbehandlung.

Belichtungsdauer t [s]	R_{sq} [k Ω /sq]
0	44.9
80	9.1
160	7.2
240	6.1
400	4.3

Wie man gut erkennen kann, nimmt der Flächenwiderstand mit einer zusätzlichen UV-Behandlung von 80 s um knapp 80 % im Vergleich zum Widerstand der Referenzschicht (Belichtungsdauer von 0 s) ab. Wird die Belichtungsdauer der UV-Nachbehandlung weiter erhöht, können die elektrischen Flächenwiderstände weiter verkleinert werden. Allerdings fällt diese Reduzierung deutlich kleiner aus.

Mit UV-Nachbehandlungen können somit die elektrischen Flächenwiderstände, nicht aber die Gesamtemissionsgrade von Nanopartikel-Schichten gesenkt werden. Dabei wird mit der UV-Nachbehandlung mit einer Belichtungsdauer von 80 s bereits die relativ größte Senkung des Widerstandes erreicht, längere Beleuchtungsdauern reduzieren den elektrischen Flächenwiderstand nur noch vergleichsweise gering.

6.2.1.6.2 Thermische Nachbehandlung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch getestet, ob eine thermische Nachbehandlung der Funktionsschichten in einem Ofen den Gesamtemissionsgrad und den elektrischen Flächenwiderstand der Schichten senken kann. Dazu wurden sowohl Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten sowie Mehrfach- und Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten einerseits nur einer UV-Behandlung unterzogen und andererseits nach der erfolgten UV-Behandlung noch für 1 h bei 90 °C unter Luft ausgeheizt. Die Temperatur von 90 °C wurde so gewählt, dass auch die PC-Substrate die Behandlung ohne zu schmelzen überstehen. Die Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten wurden dabei nicht mit der Standardgeschwindigkeit, sondern mit einer höheren

Geschwindigkeit von $v_{zieh} = 465 \text{ mm/min}$ gedippt, um dickere Funktionsschichten zu erhalten, bei denen ein elektrischer Flächenwiderstand mit dem zur Verfügung stehenden Vierpunkt-Messgerät messbar ist. Es wurde ein ITO-Sol nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS verwendet.

Um einen Vergleich zu ziehen, welchen Einfluss eine thermische Behandlung im Ofen hat, wurden auch Einfach-Beschichtungen auf PC- und Glas-Substraten „nass“, d.h. ohne vorherige UV-Behandlung im Ofen ausgeheizt. In Tab. 6.48 sind die infrarot-optischen und elektrischen Größen der unterschiedlich behandelten Schichten dargestellt. Die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der „UV“, „UV und Ofen“ sowie nur „Ofen“ behandelten Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten sind in Abb. 6.31 gezeigt.

Tab. 6.48: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften der unterschiedlich behandelten Schichten auf PC- und Glas-Substraten. Die Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten wurden mit einer höheren Ziehgeschwindigkeit von $v_{zieh} = 465 \text{ mm/min}$ gedippt.

Beschichtung	Behandlung	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
Einfach-Beschichtungen auf PC	UV	0.29	0.88	0.71	99.2
	UV+ Ofen	0.29	0.87	0.71	81.8
	Ofen	0.24	0.83	0.76	n.m.
Einfach-Beschichtungen auf Glas	UV	0.24	0.84	0.76	163.9
	UV+ Ofen	0.26	0.85	0.74	157.4
	Ofen	0.25	0.78	0.75	n.m.
Vierfach-Beschichtungen auf Glas	UV	0.27	0.74	0.73	38.8
	UV+ Ofen	0.26	0.74	0.74	56.7

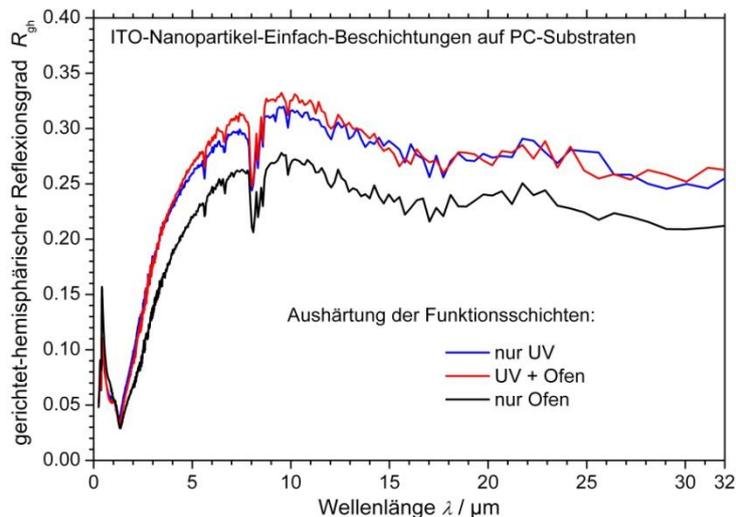


Abb. 6.31: Vergleich der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der unterschiedlich behandelten ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten.

Wie man anhand dieser Graphik und der Tabelle erkennen kann, können bei den Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten durch eine anschließende thermische Behandlung der Reflexionsgrad bzw. der Gesamtemissionsgrad nicht weiter beeinflusst, aber der elektrische Flächenwiderstand etwas gesenkt werden. Betrachtet man dagegen die Eigenschaften der Einfach-Beschichtung auf einem PC-Substrat, die nur im Ofen ausgeheizt wurde und keine UV-Behandlung erfahren hat, ist der Reflexionsgrad deutlich kleiner und der Gesamtemissionsgrad sowie der elektrische Flächenwiderstand deutlich größer bzw. aufgrund der Größe nicht mehr messbar im Vergleich zu den mit UV-Licht behandelten Schichten. Das bedeutet, dass für die Ausbildung von

Leitfähigkeitspfaden in der Schicht die per UV-Licht induzierte Vernetzung der Partikel eine große Rolle spielt, da die Funktionsschicht, die nicht mit UV-Licht behandelt wurde, deutlich schlechtere infrarot-optische und elektrische Eigenschaften aufweist.

Bei den Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten kann mit einer zusätzlichen Ofen-Behandlung nach der UV-Behandlung der Funktionsschicht ebenfalls eine Senkung des elektrischen Flächenwiderstandes, aber auch eine Senkung des Gesamtemissionsgrades erzielt werden. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 6.32 die entsprechenden gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dieser beiden Schichten sowie der lediglich im Ofen thermisch ausgehärteten Schicht gezeigt.

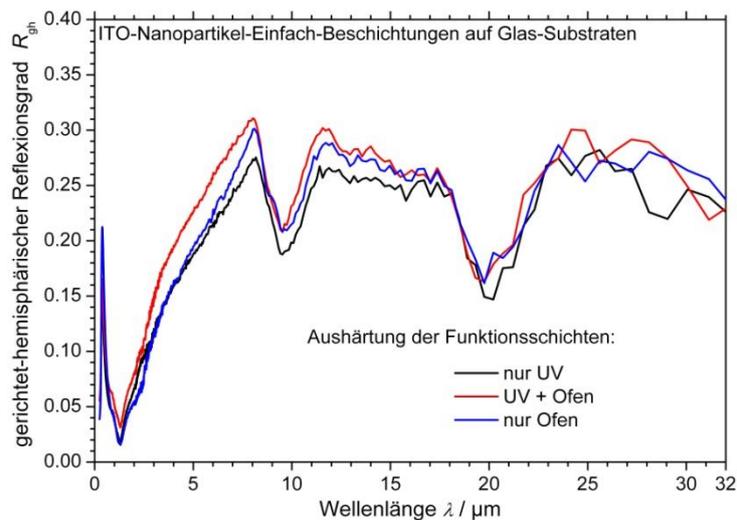


Abb. 6.32: Vergleich der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der unterschiedlich ausgehärteten ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit einer höheren Ziehgeschwindigkeit von $v_{\text{zieh}} = 465 \text{ mm/min}$ gedippt wurden.

Werden die Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten nur im Ofen behandelt, fällt der Reflexionsgrad im Gegensatz zu den Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten nicht ab. Der Gesamtemissionsgrad der nur im Ofen getrockneten Funktionsschicht unterscheidet sich überraschenderweise nur unwesentlich von den Gesamtemissionsgraden der UV bzw. UV und Ofen behandelten Schichten. Allerdings ist der elektrische Flächenwiderstand der Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die nur im Ofen behandelt worden sind, deutlich größer als die elektrischen Flächenwiderstände der Schichten, die mit UV-Licht ausgehärtet wurden. Werden die applizierten nassen Schichten nur im Ofen getrocknet, bildet sich zwar ebenfalls eine Schicht aus. Aber die Vernetzung der Partikel und damit die Ausbildung von Leitfähigkeitspfaden innerhalb der Schicht findet gar nicht oder zumindest deutlich schwächer statt, sodass die Schichten elektrische Flächenwiderstände von über $400 \text{ k}\Omega$ aufweisen und daher nicht mehr mit dem zur Verfügung stehenden Vier-Punkt Messgerät messbar sind.

Bei den Einfach-Beschichtungen auf PC- und Glas-Substraten können mit einer an die UV-Behandlung anschließenden thermischen Behandlung im Ofen unter Luft die elektrischen Flächenwiderstände gesenkt werden. Diese Verkleinerung der Widerstände kann mit einer Verdichtung der Schichten erklärt werden, die während der 90-minütigen thermischen Behandlung erfolgt.

Bei den Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten führt eine nach der UV-Behandlung zusätzliche thermische Behandlung der Schicht im Ofen allerdings, anders als bei den Einfach-Beschichtungen auf Glas- und PC-Substraten, nicht zu einer Verbesserung, sondern zu einer Verschlechterung der Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände. D.h. mit der zusätzlichen Ofen-

Behandlung nehmen sowohl die Gesamtemissionsgrade als auch die elektrischen Flächenwiderstände zu. Die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade dieser ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten sind in Abb. 6.33 gezeigt. Eine abschließende Erklärung für die Verschlechterung der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten konnte nicht gefunden werden.

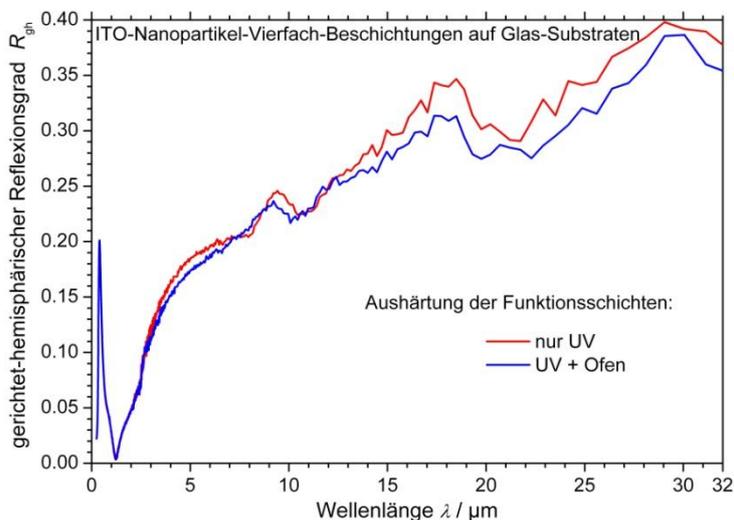


Abb. 6.33: Vergleich der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der unterschiedlich ausgehärteten ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

6.2.1.6.3 Reduzierende Nachbehandlung

Um zu untersuchen, ob die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Funktionsschichten durch eine reduzierende Nachbehandlung verbessert werden können, wurden Funktionsschichten auf Glas-Substraten der gleichen Reduzierungsbehandlung ausgesetzt, mit welcher bereits die verwendete ITO-Partikel reduziert wurden (siehe Kapitel 5.4.2.2.1). Da diese Behandlung bei einer Temperatur von 260 °C stattfindet, können lediglich Funktionsschichten auf Glas-Substraten derartig behandelt werden, da PC-Substrate bei solch hohen Temperaturen schmelzen. Die untersuchten Mehrfach-Beschichtungen wurden mit einem Sol, das nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS hergestellt wurde, jeweils mit einer Ziehgeschwindigkeit von 140 mm/min gedippt.

Betrachtet man die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Funktionsschichten vor und nach der Reduzierungsbehandlung, fällt auf, dass die Gesamtemissionsgrade der Funktionsschichten nicht beeinflusst wurden, d.h. die Funktionsschichten wiesen vor und nach der Reduzierungsbehandlung den gleichen Gesamtemissionsgrad auf. Um dies zu veranschaulichen ist in Abb. 6.34 exemplarisch der gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrad einer Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat vor und nach der reduzierenden Behandlung gezeigt.

Die elektrischen Flächenwiderstände dieser Funktionsschichten konnten dagegen beachtlich gesenkt werden. In Tab. 6.49 sind die elektrischen Flächenwiderstände der Funktionsschichten vor und nach der reduzierenden Nachbehandlung dargestellt.

Tab. 6.49: Elektrische Flächenwiderstände von Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten bevor und nachdem die Funktionsschichten eine reduzierende Behandlung durchliefen.

Anzahl der Einzelschichten	$R_{sq, vor}$ [kΩ/sq]	$R_{sq, nach}$ [kΩ/sq]
4	7.7	1.3
3	14.6	1.8

Die Senkung der elektrischen Flächenwiderstände der Funktionsschichten kann einerseits, wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, über eine thermisch induzierte Verdichtung der Funktionsschichten erklärt werden. Der stärkere Effekt ist allerdings die weitere Erzeugung von Sauerstofffehlstellen, durch die weitere freie Ladungsträger generiert werden und die elektrischen Flächenwiderstände dieser Schichten gesenkt werden.

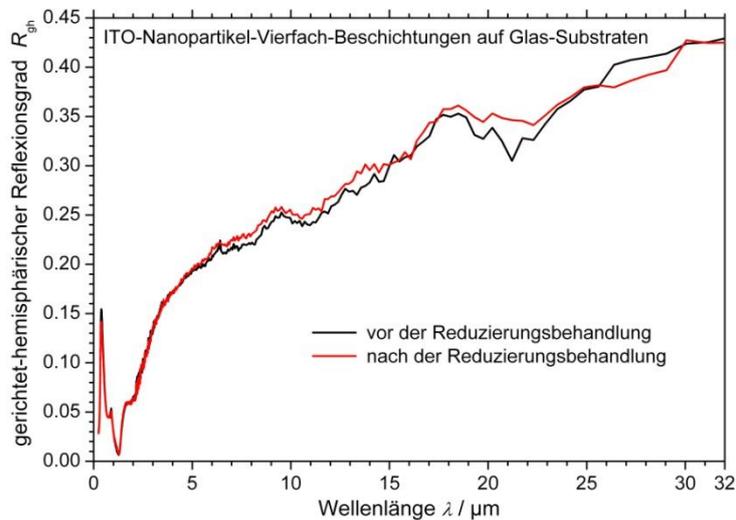


Abb. 6.34: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade einer Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat vor und nach der Reduzierungsbehandlung.

6.2.1.7 Altern der Funktionsschichten

Um zu untersuchen, wie stark die ITO-Nanopartikel-Funktionsschichten altern (siehe Kapitel 4.4.1.2), wurden ausgewählte Schichten über einen längeren Zeitraum hinweg immer wieder vermessen. Die Funktionsschichten wurden mit einem Sol nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS, mit den je Substratart optimierten Ziehgeschwindigkeiten hergestellt und an Luft gelagert. In Tab. 6.50 sind die elektrischen Flächenwiderstände einer Einfach-Beschichtung auf einem PC-Substrat bzw. einer Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat in Abhängigkeit vom Alter der Funktionsschichten gezeigt.

Tab. 6.50: Elektrische Flächenwiderstände von Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten und Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten in Abhängigkeit vom Alter der Funktionsschichten.

Funktionsschicht	Alter der Schichten	R_{sq} [k Ω /sq]
Einfach-Beschichtung auf einem PC-Substrat	0	57.2
	5 Monate	81.7
	8 Monate	96.7
	10 Monate	98.6
Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat	0	7.4
	5 Monate	16.0
	8 Monate	16.8
	10 Monate	17.5

Wie man gut erkennen kann, nehmen die elektrischen Flächenwiderstände deutlich mit der Zeit zu. Allerdings ist die Zunahme der elektrischen Flächenwiderstände nicht proportional zu der vergangenen Zeit, sondern die Zunahme fällt mit der Zeit immer geringer aus. Bei Schichten, die erst vor kurzem hergestellt wurden, konnte die Oberfläche noch nicht mit der Umgebungsatmosphäre

reagieren und die erzeugten Sauerstofffehlstellen wurden noch nicht wieder aufgefüllt (siehe Kapitel 4.4.1.2). Bei älteren Schichten haben bereits größere Flächen der Oberfläche mit der Umgebungsatmosphäre reagiert und es sind weniger Sauerstofffehlstellen vorhanden, die noch aufgefüllt werden können, weshalb die Zunahme des elektrischen Flächenwiderstandes nicht mehr so stark ausfallen kann wie bei den jüngeren Funktionsschichten.

Um zu überprüfen, ob die Alterung reversibel ist und ob die elektrischen Flächenwiderstände bereits gealterter Schichten ebenfalls mit einer reduzierenden Behandlung verringert werden können, wurde der elektrische Flächenwiderstand einer Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat über die Zeit hinweg vermessen, wobei die Schicht mehrere Reduzierungsbehandlungen durchlief. Diese Funktionsschicht wurde ebenfalls mit einem Sol nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS hergestellt und mit einer Ziehgeschwindigkeit von 140 mm/min pro Einzelschicht gedippt. Die Reduzierungsbehandlung erfolgte analog zu den im vorhergehenden Kapitel diskutierten Behandlungen.

In Tab. 6.51 sind die elektrischen Flächenwiderstände in Abhängigkeit von der vergangenen Zeit bzw. der angewandten Reduzierungsbehandlung dargestellt. Nach einer reduzierenden Behandlung wurden die elektrischen Flächenwiderstände unverzüglich vermessen. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Zeit, die seit der Herstellung bzw. der letzten Reduzierung vergangen war.

Tab. 6.51: Elektrische Flächenwiderstände einer Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat in Abhängigkeit der vergangenen Zeit und der angewandten Reduzierungsbehandlungen.

Vergangene Zeit bezogen auf die vorhergehende Messung	R_{sq} [k Ω /sq]
0	7.1
1 Monat	9.3
1. Reduzierung	2.1
5 Monate	4.7
2. Reduzierung	1.3
2 Monate	1.9
3. Reduzierung	0.8

Wie man gut erkennen kann, ist die Zunahme des elektrischen Flächenwiderstandes der Schicht reversibel und zudem kann der Flächenwiderstand mit einer Reduzierungsbehandlung sogar unter den anfänglichen Wert verringert werden. Nach jeder Reduzierung nehmen die elektrischen Flächenwiderstände wieder mit der Zeit zu, allerdings kann mit jeder weiteren angewandten reduzierenden Behandlung der elektrische Widerstand sukzessiv weiter verringert werden. Nach der dritten Reduzierung konnte schließlich ein Wert von 0.8 k Ω /sq erzielt werden, der um knapp 89 % kleiner ist als der ursprüngliche Wert des elektrischen Flächenwiderstandes dieser Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat.

Die elektrischen Flächenwiderstände von Nanopartikel-Schichten nehmen zwar mit zunehmendem Alter zu, allerdings ist diese Zunahme reversibel, d.h. durch eine Reduzierungsbehandlung kann der elektrische Flächenwiderstand sogar unter den ursprünglichen Wert gesenkt werden.

6.2.2 AZO

Anhand von Funktionsschichten auf der Basis von redispergierten ITO-Nanopartikel-Solen können der Gesamtemissionsgrad sowie der elektrische Flächenwiderstand von Glas- und PC-Substraten beachtlich gesenkt werden. Da die Verfügbarkeit von Indium zunehmend geringer und das Indium damit teurer wird, wird zunehmend an alternativen TCOs geforscht. Dabei ist laut [34] und [35] AZO

einer der vielversprechendsten Kandidaten, um ITO zu ersetzen. Aluminium-dotiertes Zinkoxid ist vergleichsweise unbegrenzt verfügbar, deutlich billiger und zudem weniger gesundheitsschädlich als Zinn-dotiertes Indiumoxid.

Im Gegensatz zum klassischen Sol-Gel-Verfahren ist die Verwendung von AZO anstelle von ITO bei der Herstellung von niedrigemittierenden Funktionsschichten über redispergierte Nanopartikel-Sole nicht ohne weiteres möglich. Zunächst ist die Herstellung von stabilen redispergierten AZO-Nanopartikel-Solen deutlich schwieriger als die von ITO-Nanopartikel-Solen [332]. Zwar wurden bereits einige Rezepte zur Herstellung von stabilen ZnO-Nanopartikel-Solen veröffentlicht [334 - 337], allerdings gab es bisher nur eine einzige Veröffentlichung in der von stabilen AZO-Nanopartikel-Solen berichtet wurde [338].

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, mehrere stabile Rezepte für redispergierte AZO-Nanopartikel-Sole zu entwickeln. Diese Rezepte werden im Folgenden diskutiert. Dabei werden zunächst die verwendete Partikel näher charakterisiert, bevor die geeigneten Stabilisatoren diskutiert und erste Funktionsschichten gezeigt werden.

6.2.2.1 Charakterisierung der verwendeten AZO-Partikel

Bei diesen Untersuchungen wurden AZO-Nanopartikel mit einer 2 % Dotierung der Firma Nanograde verwendet, da diese Partikel über ein Flamspritzverfahren hergestellt wurden [339, 340]. Aufgrund dieser Herstellung weisen die Partikel eine sehr reine Oberfläche auf, an die noch keine Liganden angelagert sind, wodurch die Stabilisierung deutlich vereinfacht wird. Um diese Partikel zu charakterisieren, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Das resultierende Beugungsspektrum dieser AZO-Partikel ist in Abb. 6.35 zusammen mit dem Referenzbeugungsspektrum von kristallinen ZnO-Partikeln gezeigt, welches aus der XRD-Auswertungssoftware „Jade“ der Firma Materials Data, Inc. entnommen wurde.

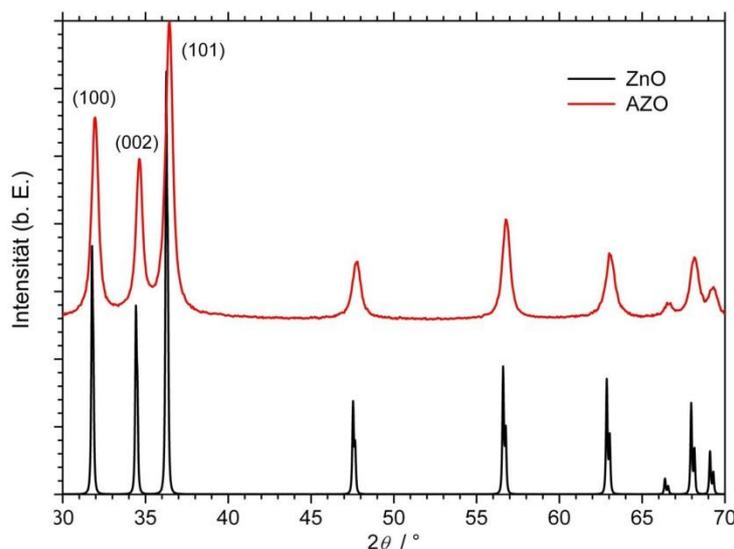


Abb. 6.35: Mittels XRD gemessenes Beugungsspektrum der untersuchten AZO-Partikel sowie das Referenzbeugungsspektrum von kristallinen ZnO-Partikeln, welches der XRD-Auswertungssoftware „Jade“ entnommen wurde.

Wie man gut erkennen kann, weist das Beugungsspektrum der AZO-Partikel nur Beugungspeaks von kristallinem ZnO und keine weiteren Peaks von beispielsweise Aluminiumoxid oder anderen Verunreinigungen auf. Das bedeutet, dass bei den untersuchten AZO-Partikeln die Aluminium Dotanten anstelle von Zinkatomen in den Zinkoxid-Kristall eingebaut wurden und sich keine Aluminiumoxide gebildet haben, die zusätzliche Peaks im Spektrum verursachen würden [332]. Beim Vergleich dieser Diagramme erkennt man allerdings auch, dass die Beugungspeaks der AZO-Partikel kleiner und breiter sind als die Referenzpeaks von ZnO. Das deutet darauf hin, dass die Dotierung mit Aluminium zu einer Gitterverzerrung im Kristall führt und die AZO-Partikel eine geringere Kristallinität

aufweisen als die undotierten ZnO-Partikel [232]. Die mittlere Primärpartikelgröße der AZO-Partikel wurde anhand der Halbwertsbreite der (100), (002) und (101) Peaks berechnet und zu 17 nm bestimmt.

6.2.2.2 Geeignete Stabilisatoren

Um zunächst geeignete Stabilisatoren zu identifizieren, wurden die bezogenen AZO-Partikel nur im Lösungsmittel IPA mit dem zu testenden Stabilisator dispergiert. Dabei wurde ein Massenanteil von 5 wt.% an AZO-Partikel bezogen auf die verwendete Lösungsmittelmenge benutzt und die Dispergierungsbehandlung analog zu jener, mit der ITO-Partikel dispergiert werden (siehe Kapitel 5.4.2.2.2), durchgeführt.

In Tab. 6.52 sind alle Stabilisatoren, die zu stabilen Solen führen, aufgelistet (sämtliche getesteten Stabilisatoren, die nicht zu stabilen Solen führen, sind im Anhang Tab. A.21 aufgelistet). Es konnten zwar mehrere Stabilisatoren identifiziert werden, die zu stabilen AZO-Nanopartikel-Solen führen, allerdings kann nicht mit jedem Stabilisator auch die mittlere hydrodynamische Partikelgröße so weit reduziert werden, dass mit diesen Solen homogene Beschichtungen mit einer kleinen Oberflächenrauigkeit appliziert werden können. Alle Sole, die mit Stabilisatoren hergestellt wurden, die in Tab. 6.52 mit dem Vermerk „weist zu große Partikel auf“ gekennzeichnet sind, weisen hydrodynamische Partikelgrößen von über 500 nm auf und die Größe der Partikel konnte auch nicht mit weiteren Dispergierungsbehandlungen verringert werden. Mit diesen Stabilisatoren kann nur eine ungenügende Stabilisierung erreicht werden, bei der die Partikel nicht genügend passiviert sind, sodass sie wieder reagglomerieren.

Tab. 6.52: Getesteten Stabilisatoren, die zu stabilen AZO-Nanopartikel-Solen führen.

Stabilisator	Eigenschaften der Sole
TODS	Sol stabil, gut beschichtbar
PVP	Sol stabil, gut beschichtbar
AcAc	Sol stabil, gut beschichtbar
1,4-Butandiol	Sol stabil, gut beschichtbar
<hr/>	
Diacetyl	Sol stabil, weist zu große Partikel auf
ϵ -Caprolactam	Sol stabil, weist zu große Partikel auf
Tween® 80	Sol stabil, weist zu große Partikel auf
Hexamethylentetramin	Sol stabil, weist zu große Partikel auf
Essigsäure	Sol stabil, weist zu große Partikel auf

Die kleinsten hydrodynamischen Partikelgrößen im Sol und die homogensten Schichten konnten bei den Vorversuchen mit den Stabilisatoren TODS, AcAc und der Mischstabilisierung aus TODS und PVP erzielt werden. Mit diesen zwei Einzel-Stabilisatoren und dem Stabilisatormischung wurden daher weitere Versuche durchgeführt, mit dem Ziel die hydrodynamische Partikelgröße so weit wie möglich zu verringern. Dazu wurde der Dispergierungsprozess der AZO-Nanopartikel je verwendetem Stabilisator systematisch untersucht, indem die Dauer jedes einzelnen Dispergierungsschrittes bei der Herstellung und Dispergierung der AZO-Nanopartikel-Sole optimiert wurde (siehe Tab. 6.53). Bei AZO- und ZnO-Partikel besteht anders als bei ITO-Partikel das Problem, dass die Agglomerate dieser Partikel bei der Dispergierung mittels Ultraschall dazu neigen, zu verbacken statt aufzubrechen, wenn der Energieeintrag zu hoch ist. Daher wurde die Zeitdauer jedes einzelnen Schrittes sukzessiv in kleinen Schritten erhöht und mittels DLS-Messungen die Partikelgrößen stetig beobachtet. Solange die Partikelgrößen im Sol sich weiter verkleinerten, wurde die Dauer des untersuchten Dispergierungsschrittes weiter erhöht. Wenn die Größe der Partikel dagegen zunahm, wurde die

Dauer dieses Schrittes nicht weiter erhöht, sondern mit einem neuen Sol der jeweils nächste Schritt optimiert.

Tab. 6.53: Optimierte Herstellungs- und Dispergierungsprozesse, je verwendetem Stabilisator.

Dispergierungsschritt	TODS	TODS + PVP	AcAc
Rühren	30 min	40 min	50 min
Ultraschallbad	40 min	40 min	30 min
Rühren	20 min	20 min	50 min
Ultraschallbad	30 min	30 min	30 min
Rühren	20 min	20 min	60 min
Ultraschallbad	-	-	30 min
Ultraschallfinger-Behandlung	120 s	120 s	120 s
Rühren	10 min	10 min	10 min
Ultraschallbad	40 min	20 min	30 min
Ultraschallfinger-Behandlung	120 s	120 s	120 s
Rühren	10 min	10 min	10 min
Ultraschallbad	40 min	40 min	30 min
Zentrifugieren (100 % der Zentrifugiergeschwindigkeit)	30 min	30 min	25 min

Die erzielten mittleren hydrodynamischen Partikelgrößen der Partikel in diesen drei unterschiedlich stabilisierten Solen sind in Tab. 6.54 zusammengestellt. Es wurden Messungen direkt nach der Herstellung sowie drei Monate nach der Herstellung durchgeführt, um die Langzeitstabilität der Sole zu überprüfen.

Tab. 6.54: Erzielte mittlere hydrodynamische Partikelgrößen in drei unterschiedlich stabilisierten AZO-Nanopartikel-Solen, gemessen direkt nach der Herstellung sowie drei Monate nach der Herstellung.

Verwendeter Stabilisator	d_h [nm]	
	direkt nach Herstellung	3 Monate nach Herstellung
TODS	155	161
TODS + PVP	145	146
AcAc	142	155

Die hydrodynamischen Partikelgrößen, die drei Monate nach der Herstellung in diesen Solen gemessen wurden, stimmen in etwa mit den direkt nach der Herstellung gemessenen Größen überein. Das bedeutet, die hergestellten Sole sind langzeitstabil.

Um die Stabilisierung der Partikel und ihre Größe weiter zu untersuchen, wurden mit diesen drei Solen Schichten auf Glas-Substraten gerakelt und REM- sowie AFM-Aufnahmen angefertigt. Da diese Schichten im Rahmen eines DFG Projektes als Zwischenschichten in organischen Solarzellen verbaut werden sollen und dabei über einen Rakel Prozess appliziert werden, wurden sie bei dieser Untersuchung ebenfalls gerakelt und nicht gedippt. In Abb. 6.36 sind REM-Aufnahmen von Schichten gezeigt, die mit dem TODS und PVP stabilisierten Sol direkt nach der Herstellung und drei Monate nach der Herstellung des Sols auf Glas-Substraten appliziert wurden. Vergleicht man diese Aufnahmen, erkennt man, dass die Partikel sich in ihrer Größe nicht unterscheiden. Das bedeutet, dass nicht nur anhand von DLS-Messungen, sondern auch anhand von REM-Aufnahmen die Langzeitstabilität der Sole nachgewiesen werden konnte.

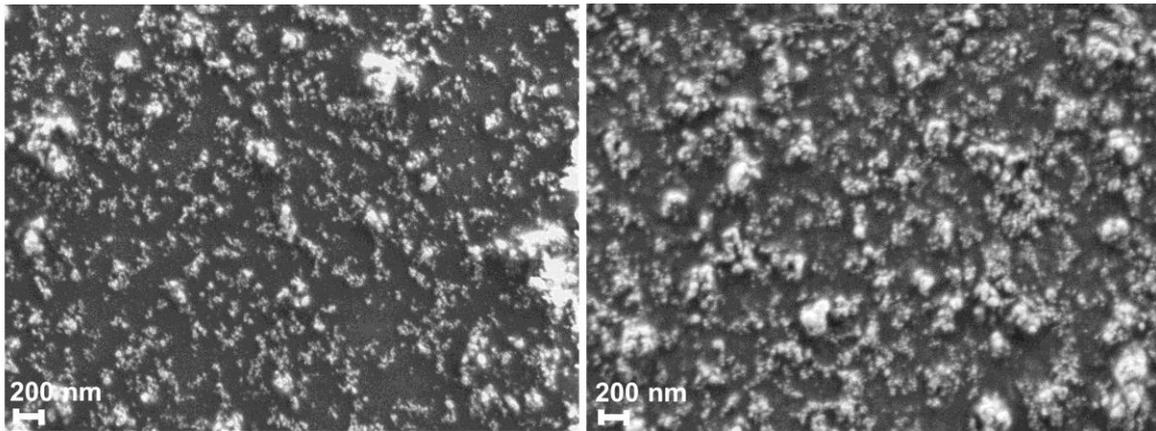


Abb. 6.36: REM-Aufnahmen von Schichten die mit einem TODS + PVP mischstabilisierten AZO-Nanopartikel-Sol hergestellt wurden. Links: Die Schicht wurde mit dem Sol direkt nach dessen Herstellung appliziert. Rechts: Die Schicht wurde mit dem drei Monate alten Sol gefertigt.

In Abb. 6.37 sind AFM-Aufnahmen der Schichten, die mit den drei unterschiedlich stabilisierten Solen direkt nach der Herstellung appliziert wurden, zusammen mit den daraus ermittelten Oberflächenrauigkeiten (*RMS*) gezeigt. Die Schicht, die mit dem TODS + PVP stabilisierten Sol hergestellt wurde, zeigt mit $RMS = 20 \text{ nm}$ die kleinste und die mit dem AcAc stabilisierten Sol hergestellte Schicht mit $RMS = 38 \text{ nm}$ die größte Oberflächenrauigkeit. Im Rahmen des zuvor erwähnten DFG Projektes wurden die Leitfähigkeiten der Schichten, die mit TODS und TODS + PVP stabilisierten Solen hergestellt wurden, zu 10^{-2} S/cm bestimmt und die Leitfähigkeit der Schicht, die mit dem AcAc stabilisierten Sol appliziert wurde, zu 10^{-4} S/cm . Diese Messungen wurden vom i-MEET in Erlangen durchgeführt. Damit sind die Leitfähigkeiten dieser Schichten ausreichend groß, sodass diese Schichten als Zwischenschichten in organischen Solarzellen verbaut werden können [332].

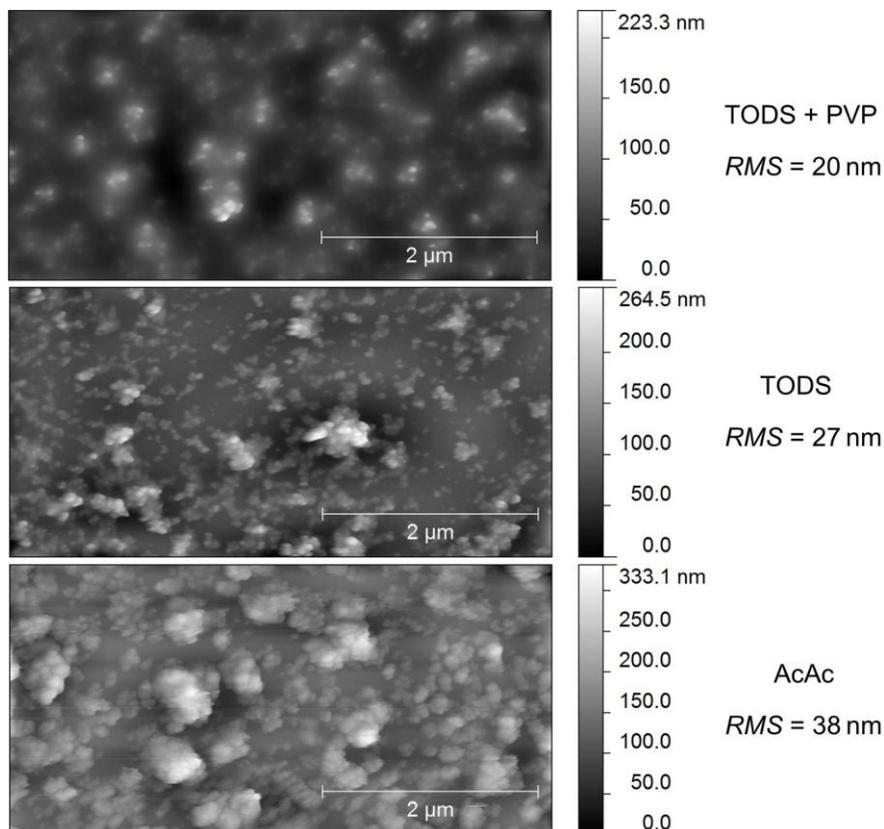


Abb. 6.37: AFM-Aufnahmen der Schichten, die mit den drei unterschiedlich stabilisierten Solen gerakelt wurden. Die daraus ermittelten Oberflächenrauigkeiten sind ebenfalls aufgeführt.

6.2.2.3 AZO-Nanopartikel-Schichten

Zwar konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals stabile AZO-Nanopartikel-Sole hergestellt werden, allerdings weisen die Funktionsschichten, die mit diesen Solen appliziert werden, noch keine nennenswerte Verbesserung der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften im Vergleich zu den unbeschichteten Substraten auf. In Tab. 6.55 sind exemplarisch die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von einer Einfach-Beschichtung auf einem PC- und einer Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat, sowie die Daten der jeweils unbeschichteten Substrate gezeigt. In Abb. 6.38 sind die dazugehörigen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade abgebildet. Diese Funktionsschichten wurden völlig analog zu den ITO-Solen nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS gedippt (PC: $v_{\text{zieh}} = 240$ mm/min, Glas: $v_{\text{zieh}} = 140$ mm/min).

Betrachtet man diese Daten, wird deutlich, dass die Zusammensetzung und die Dispergierung der stabilen AZO-Nanopartikel-Sole noch weiter optimiert werden müssen, um den Gesamtemissionsgrad und elektrischen Flächenwiderstand der Substrate zu verringern.

Tab. 6.55: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften von unterschiedlichen AZO-Nanopartikel-Funktionsschichten.

Funktionsschicht	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
Einfach-Beschichtung auf PC	0.09	0.90	0.91	n.m.
Unbeschichtetes PC-Substrat	0.06	0.89	0.94	n.m.
Vierfach-Beschichtung auf Glas	0.08	0.86	0.92	n.m.
unbeschichtetes Glas-Substrat	0.09	0.91	0.91	n.m.

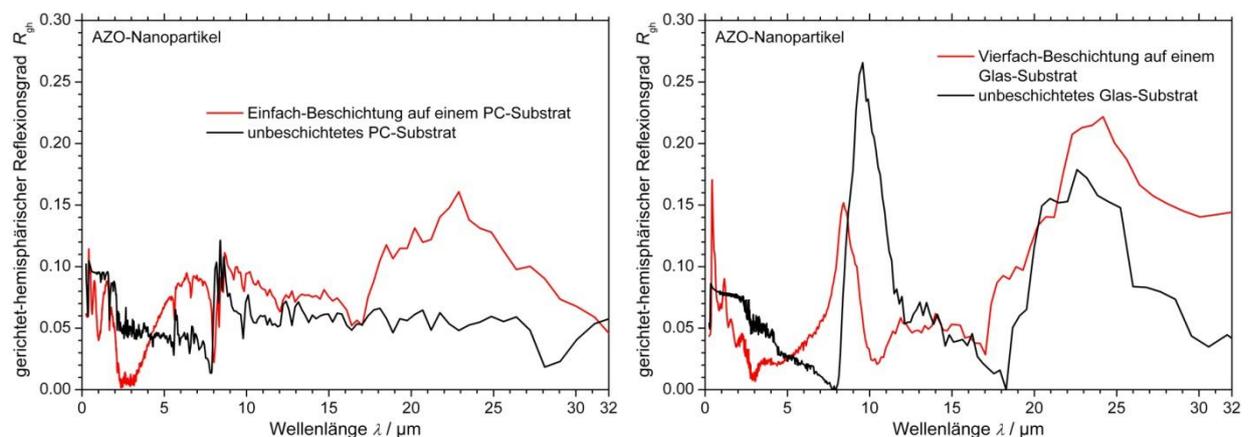


Abb. 6.38: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von AZO-Nanopartikel-Funktionsschichten. Links: Einfach-Beschichtung auf einem PC-Substrat. Rechts: Vierfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat. Zum Vergleich sind die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der unbeschichteten Substrate ebenfalls gezeigt.

6.2.3 Fazit redispergierte Nanopartikel-Sole

Über die Optimierung und Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel, der Zusammensetzung der Nanopartikel-Sole, des Dispergierungsprozesses, der Beschichtungsart sowie der jeweiligen Beschichtungsparameter und schließlich der Nachbehandlung der applizierten Nanopartikel-Funktionsschichten konnten zahlreiche neue Erkenntnisse gewonnen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die ITO-Nanopartikel-Schichten deutlich kleinere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweisen, wenn unreduzierte Nanopartikel der Firma Inframat Advanced Materials bezogen und am ZAE Bayern über die optimierte

Reduzierungsbehandlung aufbereitet wurden. Dabei hängen die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Funktionsschichten auch von den verwendeten Substraten ab. Mit Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten können trotz niedrigeren Ziehgeschwindigkeiten i. d. R. niedrigere Gesamtemissionsgrade als auf Glas-Substraten realisiert werden, die Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten weisen dagegen niedrigere elektrische Flächenwiderstände auf.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde am ZAE Bayern ein Spin-Coater installiert. Obwohl die Beschichtungsparameter beim Spin-Coating-Verfahren optimiert wurden, können über das Dip-Coating-Verfahren sowohl Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten als auch Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten hergestellt werden, die kleinere Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweisen als gespinnte Schichten. Daher wurden in dieser Arbeit Funktionsschichten überwiegend über das Dip-Coating-Verfahren Schichten appliziert.

Mit dem Ziel, ein Verständnis zu entwickeln, von welchen Einflüssen die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Schichten abhängen und andererseits Stabilisatoren bzw. Lösungsmittel zu identifizieren, die zu Funktionsschichten mit möglichst kleinen Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führen, wurde eine groß angelegte Parameterstudie bezüglich der Solparameter durchgeführt. Mit fünf Einzelstabilisatoren, vier Mischstabilisierungen sowie drei verschiedenen Grundrezepten mit jeweils drei unterschiedlichen Grundlösungsmitteln wurden insgesamt 81 verschiedene Nanopartikel-Sole hergestellt und mit diesen Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten sowie Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten mittels des Dip-Coating-Verfahrens appliziert.

Das Ergebnis der Parameterstudie ist, dass keine pauschalen Aussagen darüber getroffen werden können, welcher Stabilisator, welches Grundrezept oder welches Grundlösungsmittel generell bevorzugt werden sollte. Es wurde gezeigt, dass die exakte Zusammensetzung der Sole eine große Rolle im Hinblick auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der applizierten Funktionsschichten spielt und dabei jede einzelne Kombination von Stabilisator mit Lösungsmittel empirisch getestet werden muss, da jede Kombination zu Funktionsschichten mit anderen Eigenschaften führt.

Die Wahl des verwendeten Lösungsmittels im Sol hat allerdings einen größeren Einfluss auf den Gesamtemissionsgrad und die elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Schichten, als die Wahl des verwendeten Stabilisators.

Tendenziell kann bei der Betrachtung aller Daten aber festgehalten werden, dass der Stabilisator TODS als Einzelstabilisator sehr häufig zu den vergleichsweise kleinsten Gesamtemissionsgraden bei Einfach-Beschichtungen auf PC- und Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten führt. Bezüglich der Lösungsmittel empfiehlt sich bei Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten das Grundrezept „B“ mit IPA und bei Mehrfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten das Grundrezept „A“ mit Ethanol, da diese Kombinationen zu den vergleichsweise kleinsten Gesamtemissionsgraden der applizierten Schichten führen. Die Verwendung einer Mischstabilisierung mit TODS und einem der weiteren getesteten Stabilisatoren führt bei vielen Stabilisator-Lösungsmittel-Kombinationen zu einer zusätzlichen Senkung der Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Schichten.

Der kleinste Gesamtemissionsgrad, der mit Nanopartikel-Schichten erreicht wurde, liegt bei 0.64. Dieser Wert wurde mit einer Einfach-Beschichtung auf PC erzielt, welche mit einem Sol bestehend aus dem Grundrezept „B“ mit IPA und TODS + Diacetyl appliziert wurde. Der kleinste elektrische Flächenwiderstand, der auf PC-Substraten erreicht werden konnte, lag bei 9.0 k Ω und wurde ebenfalls bei dieser Schicht gemessen.

Bei den Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten liegt der kleinste erzielte Emissionsgrad bei 0.69. Dieser Werte wurde sowohl mit dem Sol, das nach dem Grundrezept „B“ mit Ethanol und TODS,

als auch mit dem Sol, das nach dem Grundrezept „B“ mit Methanol und TODS + 1,4-Butandiol hergestellt wurde, erreicht. Die Vierfach-Beschichtung die den kleinsten elektrischen Flächenwiderstand von 4.7 k Ω aufweist, wurde mit einem Sol bestehend aus dem Grundrezept „A“ mit Methanol und TODS + AcAc erzielt.

Darüber hinaus wurde der Einfluss verschiedener Nachbehandlungen der ITO-Nanopartikel-Funktionsschichten auf deren infrarot-optische und elektrische Eigenschaften untersucht. Der elektrische Flächenwiderstand von Funktionsschichten auf Glas-Substraten kann bei gleichbleibenden Gesamtemissionsgraden gesenkt werden, indem die Schichten einerseits zusätzliche sowie längere UV-Behandlungen oder andererseits eine Reduzierungsbehandlung durchlaufen. Die Reduzierungsbehandlung führt dabei zu der deutlichsten Verkleinerung des elektrischen Flächenwiderstandes (bei einer Vierfach-Beschichtung auf Glas beispielsweise um 83 % von 7.7 k Ω /sq auf 1.3 k Ω /sq).

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals stabile AZO-Nanopartikel-Sole anhand von mehreren Rezepten hergestellt werden. Mit DLS-, REM- und AFM-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Sole auch langzeitstabil sind.

6.3 Modellierungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl klassische Sol-Gel-ITO- und -AZO-Schichten, ITO-Nanopartikel-Schichten sowie gesputterte ITO- und AZO-Schichten modelliert.

Zunächst werden die Reflexionsgrade dieser drei Funktionsschicht-Typen modelliert. Einerseits wurde ausschließlich das Drude-Modell verwendet und anhand eines selbstgeschriebenen Programmes in Sage die Reflexionsgrade gefittet. Das Drude-Modell stellt das einfachste Modell dar, welches zu der Modellierung der Reflexionsgrade im infraroten Spektralbereich verwendet werden kann, da es ausschließlich das Verhalten von freien Ladungsträgern beschreibt. Wenn die Modellierung anhand dieses Modells erfolgreich ist, bedeutet das, dass das infrarot-optische Verhalten dieser Funktionsschichten maßgeblich auf dem Verhalten der freien Ladungsträger beruht. Mit den unterschiedlichen Funktionsschicht-Typen, die deutlich unterschiedliche Kristallinitäten und Porositäten aufweisen, wurden die Grenzen der Anwendbarkeit des Drude-Modells evaluiert. Andererseits wurden die Reflexionsgrade dieser Schichten anhand von erweiterten Modellen mit der kommerziellen Software SCOUT modelliert. In dieser Software können deutlich komplexere Modelle implementiert werden, sodass die erstellten Fits die Reflexionsgrade besser beschreiben und die komplexen Brechungsindizes sowie die Schichtdicken bestimmt werden können.

Schließlich wurden auch geeignete Fit-Modelle entwickelt, sodass Ellipsometer-Messungen ausgewertet und anhand dieser Daten ebenfalls die komplexen Brechungsindizes und Schichtdicken ermittelt werden können.

6.3.1 Modellierungen ausschließlich anhand des Drude-Modells

Die dielektrische Funktion für hoch dotierte Halbleiter wurde im Detail im Kapitel 2.2.1 hergeleitet und im Kapitel 2.4.1 wurde diskutiert, dass für eine einfache Modellierung ausschließlich basierend auf dem Drude-Modell diese hergeleitete dielektrische Funktion in den Reflexionsgrad eingesetzt werden und der Reflexionsgrad über drei Fitparameter in einem selbst geschriebenen Programm in der Open-Source-Software Sage gefittet werden kann. Die Annahmen, die für diese Modellierung getroffen wurden, sind, dass einerseits das optische Verhalten von ITO- und AZO-Funktionsschichten im Spektralbereich von $0.3\ \mu\text{m}$ bis $16\ \mu\text{m}$ maßgeblich auf dem Verhalten von freien Ladungsträgern beruht und dass andererseits das Verhalten der freien Ladungsträger über das Drude-Modell beschrieben werden kann. In diese Modellierung gehen ausschließlich die Materialeigenschaften der Funktionsschichten, d.h. die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante, die Streuzeit sowie der Quotient aus der Ladungsträgerdichte und der effektiven Masse ein. Das bedeutet, dass eventuelle Einflüsse der Substrate, auf welchen die Funktionsschichten appliziert wurden, auf die gemessenen Reflexionsgrade im Rahmen dieses Modells nicht erfasst werden. Zudem wird die Dicke der Funktionsschicht nicht explizit berücksichtigt und diese Modellierung geht immer nur von einer Gesamtschicht aus, auch wenn tatsächlich eine Mehrschicht bestehend aus mehreren Einzelschichten vorliegt. Darüber hinaus bleibt neben dem Schichtaufbau auch die Schichtstruktur, d.h. Porositäten, Oberflächenrauigkeiten, Inhomogenitäten in der Schicht bzw. eine sog. gegradete Struktur, d.h. ein mit der Schichtdicke variierender Brechungsindex, unberücksichtigt.

Da in diesem Modell ausschließlich die Einflüsse der freien Elektronen in den Funktionsschichten auf die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade betrachtet werden, bedeutet das, dass wenn die Modellierungen zu guten Fits und plausiblen Fit-Daten führen, einerseits das infrarot-optische Verhalten der TCO-Funktionsschichten tatsächlich maßgeblich über das Verhalten der freien Ladungsträger bestimmt ist und das andererseits dieses Verhalten vollständig mit dem Drude-Modell beschreibbar ist.

Im Folgenden werden zunächst die Modellierungen von gesputterten Funktionsschichten diskutiert und anschließend die der weniger kristallinen Funktionsschichten, um die Grenzen der Modellierung ausschließlich anhand des Drude-Modells zu evaluieren.

6.3.1.1 Gesputterte Funktionsschichten

Für den ersten Test dieser Modellierung wurden zunächst die gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade einer gesputterten ITO- sowie einer gesputterten AZO-Schicht gefittet, da gesputterte TCO-Schichten einen höheren Kristallisationsgrad sowie höhere Ladungsträgerdichten und damit einhergehend größere Reflexionsgrade aufweisen als Sol-Gel-Schichten (vgl. Kapitel 4.4.1). Die untersuchte gesputterte ITO-Schicht hatte laut Herstellerangaben eine Schichtdicke von 310 nm, die gesputterte AZO-Schicht eine Schichtdicke von 1205 nm.

In Abb. 6.39 sind die gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade sowie die jeweiligen Fits basierend auf dem Drude-Modell dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Reflexionsgrade der gesputterten ITO-Schicht ab $0.7 \mu\text{m}$ und die der gesputterten AZO-Schicht ab $1.3 \mu\text{m}$ gezeigt, sodass die Oszillationen in den Reflexionsgraden, die bei kleineren Wellenlängen auftreten, abgeschnitten wurden.

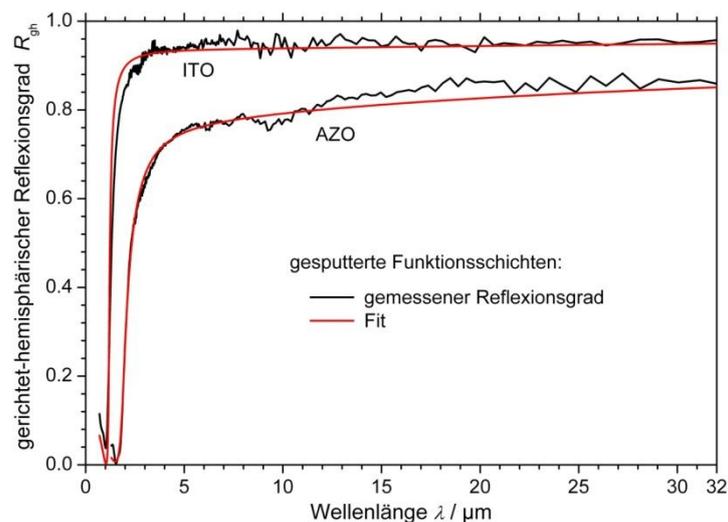


Abb. 6.39: Vergleich der gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade mit den Fits basierend auf dem Drude-Modell von gesputterten ITO- und AZO-Funktionsschichten.

Wie man gut erkennen kann, können die Fits den gesamten Verlauf gut nachbilden, obwohl – und das sei erneut ausdrücklich erwähnt - in die Fits weder die Schichtdicke noch die Struktur der Schichten eingeht. Die ermittelten Fitparameter sind zusammen mit ihren erweiterten Standardabweichungen in Tab. 6.56 gezeigt.

Tab. 6.56: Zusammenstellung der Fitparameter mit erweiterter Standardabweichung der gesputterten ITO- und AZO-Schichten, welche auf dem Drude-Modell beruhen und in Sage ermittelt wurden.

gesputterte Funktionsschichten	τ [fs]	$N \frac{m_{\text{eff}}}{m_e} [10^{26} \text{ m}^{-3}]$	ϵ_∞ [1]
ITO	9.50 ± 1.17	35.70 ± 1.66	4.40 ± 0.18
AZO	4.47 ± 1.00	9.96 ± 1.70	3.09 ± 1.00

Um die erhaltenen Fitparameter auf ihre Plausibilität zu prüfen, sind die Literaturwerte für die Streuzeiten, die effektiven Massen und die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten für ITO- und AZO-Schichten zusammenfassend in Tab. 6.57 dargestellt. Die Quellen der einzelnen Angaben sind in Kapitel 4.1 für ITO und in Kapitel 4.2 für AZO aufgeführt. Der Grund für die Streuung in den veröffentlichten Daten für die optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO- und AZO-Schichten liegt in den unterschiedlichen Herstellungsmethoden bzw. Herstellungsparametern, die zu

unterschiedlichen Zusammensetzungen und Strukturen der Schichten führen [48, 101 - 105, 207, 247, 341].

Tab. 6.57: Zusammenfassende Darstellung der Literaturwerte für die Streuzeit, effektiven Massen und Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten von ITO- und AZO-Schichten.

Material	τ [fs]	m_{eff} [m_e]	ϵ_{∞} [1]
ITO	5 bis 13	0.28 bis 0.40	3 bis 4.62
AZO	2 bis 5	0.24 bis 0.60	3 bis 4

Betrachtet man die bestimmten Fitparameter in Tab. 6.56 im Hinblick auf die Literaturwerte, erkennt man, dass die Fitparameter gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Berechnet man unter der Annahme, dass die effektive Masse der freien Ladungsträger in ITO-Schichten $0.34 m_0$ und in AZO-Schichten $0.42 m_0$ beträgt, die Ladungsträgerdichten anhand der bestimmten Quotienten aus der Ladungsträgerdichte und der effektiven Masse in Tab. 6.56, weist die gesputterte ITO-Schicht nach den ermittelten Fitparametern eine um etwa den Faktor 3 höhere Ladungsträgerdichte auf als die gesputterte AZO-Schicht. Dass die Ladungsträgerdichte der gesputterten ITO-Schicht größer als die der gesputterten AZO-Schicht sein muss, ist aufgrund des Vergleiches der Reflexionsgrade ersichtlich (siehe Kapitel 2.3.2). So beginnt der Anstieg des Reflexionsgrades der gesputterten ITO-Schicht bereits bei $1.02 \mu\text{m}$ und damit bei kleineren Wellenlängen als der Anstieg des Reflexionsgrades der gesputterten AZO-Schicht, der bei $1.54 \mu\text{m}$ beginnt. Zudem erreicht der Reflexionsgrad der gesputterten ITO-Schicht bei größeren Wellenlängen höhere Werte als der der gesputterten AZO-Schicht. Somit sind die bestimmten Fitparameter plausibel.

Eine weitere Möglichkeit die Plausibilität der Fitparameter zu überprüfen, besteht darin, dass man über die Gleichung (2.54) (die den Zusammenhang zwischen Plasmawellenlänge und Ladungsträgerdichte beschreibt) die Ladungsträgerdichte abschätzt und mit den Werten vergleicht, die anhand der Fits bestimmt wurden. Für diese Abschätzung wird die Wellenlänge, bei der der Anstieg der Reflexionsgrade beginnt, mit der Plasmawellenlänge gleichgesetzt, sodass für $\lambda_{\text{p,gesp.ITO}} = 1.02 \mu\text{m}$ und für $\lambda_{\text{p,gesp.AZO}} = 1.54 \mu\text{m}$ in Gleichung (2.54) eingesetzt wurde. Dabei ist zu beachten, dass die Plasmawellenlängen durch dieses Vorgehen etwas zu klein abgeschätzt und daher die berechneten Ladungsträgerdichten etwas zu groß sein werden. Für die effektiven Massen der freien Elektronen in ITO-Schichten wurde ebenfalls $m_{\text{eff, ITO}} = 0.34 m_0$ bzw. $m_{\text{eff, AZO}} = 0.42 m_0$ angenommen und für die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten die ermittelten Werte aus Tab. 6.56 eingesetzt. Mit diesen Werten kann für die gesputterte ITO-Schicht eine Ladungsträgerdichte von $N_{\text{gesp. ITO, abgesch.}} = 1.60 \cdot 10^{27} \text{m}^{-3}$ und für die gesputterte AZO-Schicht $N_{\text{gesp. AZO, abgesch.}} = 6.08 \cdot 10^{26} \text{m}^{-3}$ abgeschätzt werden. Berechnet man anhand der Quotienten aus den Ladungsträgerdichten und den effektiven Massen in Tab. 6.56 mit den gleichen effektiven Massen die Ladungsträgerdichten, erhält man für die anhand der Fits ermittelten Ladungsträgerdichten $N_{\text{gesp. ITO, Fit}} = 1.21 \cdot 10^{27} \text{m}^{-3}$ und $N_{\text{gesp. AZO, Fit}} = 4.18 \cdot 10^{26} \text{m}^{-3}$. Alle für diese Plausibilitätsbetrachtung benutzten Werte, die anhand der Lagen der Plasmawellenlänge abgeschätzten Ladungsträgerdichten $N_{\text{abgesch.}}$ sowie die aus dem Fit erhaltenen Ladungsträgerdichten N_{Fit} sind in Tab. 6.58 zusammengefasst dargestellt. Da die aufgrund der jeweiligen Lagen der Plasmawellenlänge abgeschätzten Ladungsträgerdichten in etwa die gleiche Größe haben wie die, die über die Modellierungen erhalten wurden, bestätigt auch dieser Vergleich die Plausibilität der Modellierung.

Unter ausschließlicher Verwendung des Drude-Modells können somit die Reflexionsgrade von gesputterten ITO- und AZO-Funktionsschichten in ihrem gesamten Verlauf nachgebildet werden und die erhaltenen Fitparameter sind plausibel und stimmen gut mit den Literaturwerten überein.

Tab. 6.58: Plausibilitätsbetrachtung der Ladungsträgerdichten, die über die Drude-Modellierung für die gesputterten Funktionsschichten bestimmt wurden. Einerseits wurden die Ladungsträgerdichten über die Lagen der Plasmawellenlänge abgeschätzt und andererseits aus dem Fit berechnet.

Gesputterte Funktionsschichten	λ_p , abgelesen [μm]	m_{eff} [m_e]	ϵ_∞ [1]	$N_{\text{abgesch.}}$ [10^{26} m^{-3}]	N_{Fit} [10^{26} m^{-3}]
ITO	1.02	0.34	4.4	15.6	12.1
AZO	1.54	0.42	3.09	5.93	4.18

6.3.1.2 Klassische Sol-Gel-Funktionsschichten

Da anhand des Drude-Modells die Reflexionsgrade von gesputterten ITO- und AZO-Schichten sehr gut gefittet werden konnten, wurden im nächsten Schritt ITO- und AZO-Schichten modelliert, die im Rahmen dieser Arbeit über klassische Sol-Gel-Prozesse hergestellt wurden. Es wurden klassische Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten mit bis zu vier Einzelschichten und klassische Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten mit bis zu elf Einzelschichten modelliert.

Wie bereits in Kapitel 4.4.1 diskutiert wurde, weisen klassische Sol-Gel-Funktionsschichten aufgrund ihrer Struktur und ihrer deutlich kleineren Ladungsträgerdichte einen signifikant anderen Verlauf im Reflexionsgrad auf als gesputterte Schichten. Um diese Unterschiede in den erreichten Höhen der Reflexionsgrade sowie der Lage und der Steilheit der Anstiege zu verdeutlichen, sind in den Abb. 6.40 und 6.41 die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der eben diskutierten gesputterten ITO- und AZO-Schichten sowie die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-ITO bzw. -AZO-Schichten gezeigt, die jeweils modelliert wurden. Dabei sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 6.41 nur die Reflexionsgrade der AZO-Funktionsschichten dargestellt, die aus zwei, vier, sieben und elf Schichten bestehen. Zudem ist auch jeweils der gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrad von einem unbeschichteten Glas-Substrat eingezeichnet.

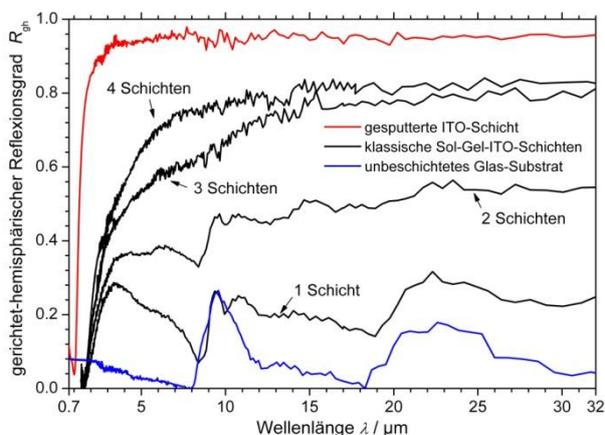


Abb. 6.40: Gemessene gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade einer gesputterten ITO-Schicht sowie von klassischen Sol-Gel-ITO-Schichten, welche aus einer bis vier Einzelschichten bestehen. Zudem ist der Reflexionsgrad von einem unbeschichteten Glas-Substrat gezeigt.

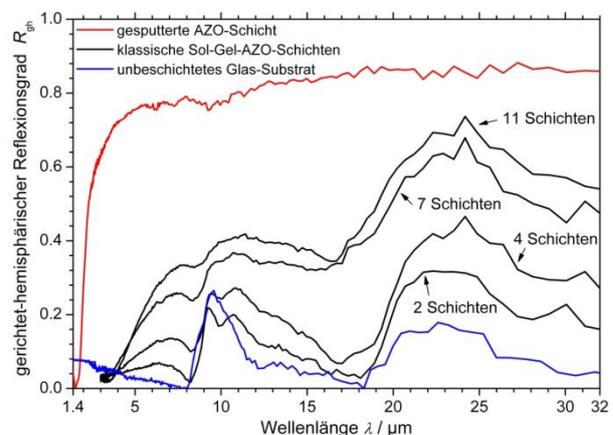


Abb. 6.41: Gemessene gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade einer gesputterten AZO-Schicht sowie von klassischen Sol-Gel-AZO-Schichten, welche aus zwei, vier, sieben und elf Einzelschichten bestehen. Zudem ist der Reflexionsgrad von einem unbeschichteten Glas-Substrat gezeigt.

Darüber hinaus soll anhand dieser beiden Abbildungen 6.40 und 6.41 noch mal darauf hingewiesen werden, dass bei klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke bzw. Anzahl der applizierten Einzelschichten oder beispielsweise auch der verwendeten Sol Konzentration (siehe Kapitel 6.1.1.3.2) oder den Endheizprozessen (siehe Kapitel 6.1.2.2) ein Einfluss der Glaspeaks in den Verläufen der Reflexionsgrade zu erkennen ist. So weisen die Reflexionsgrade der

ITO-Schichten, die aus ein und zwei Einzelschichten bestehen, in Abb. 6.40 sowie aller AZO-Schichten in Abb. 6.41 Einbrüche bzw. Peaks im Wellenlängenbereich um 22 μm und insbesondere um 9 μm auf, die auf die verwendeten Glas-Substrate zurückzuführen sind. Bei den Reflexionsgraden der klassischen Sol-Gel-ITO-Drei- und -Vierfach-Schichten sowie der gesputterten ITO- und AZO-Schichten ist dagegen kein Einfluss der verwendeten Glas-Substrate zu erkennen.

Aufgrund den signifikant anderen Verläufen in den Reflexionsgraden der klassischen Sol-Gel-Schichten im Vergleich zu den gesputterten Funktionsschichten, kann mit dem selbstgeschriebenen Programm in Sage auf Grundlage des Drude-Modells nicht mehr der gesamte Verlauf dieser Spektren nachgebildet werden, weil die Ladungsträgerdichten zu gering sind und zudem der Einfluss der Glas-Substrate in den Reflexionsgraden zu sehen ist. Der Bereich, in dem die Reflexionsgrade ansteigen, kann aber gefittet werden. D.h. bei den klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten können die Reflexionsgrade im Bereich von 1.5 μm bis 3.7 μm und bei den AZO-Schichten im Bereich von 3.3 μm bis 6.3 μm gefittet werden.

In Abb. 6.42 links sind die gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten über den gesamten Wellenlängenbereich mit den jeweiligen Fits, die über das Drude-Modell in Sage angefertigt wurden, gezeigt. Zudem ist in Abb. 6.42 rechts von den gleichen Daten eine Vergrößerung im Bereich von 1.4 μm bis 6 μm gezeigt, wobei alle Fits aus Gründen der Übersichtlichkeit in grauer Farbe dargestellt sind. Die Fitparameter, die aufgrund der Modellierungen der klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten bestimmt werden konnten, sowie die zugehörigen erweiterten Standardabweichungen, sind in Tab. 6.59 gezeigt.

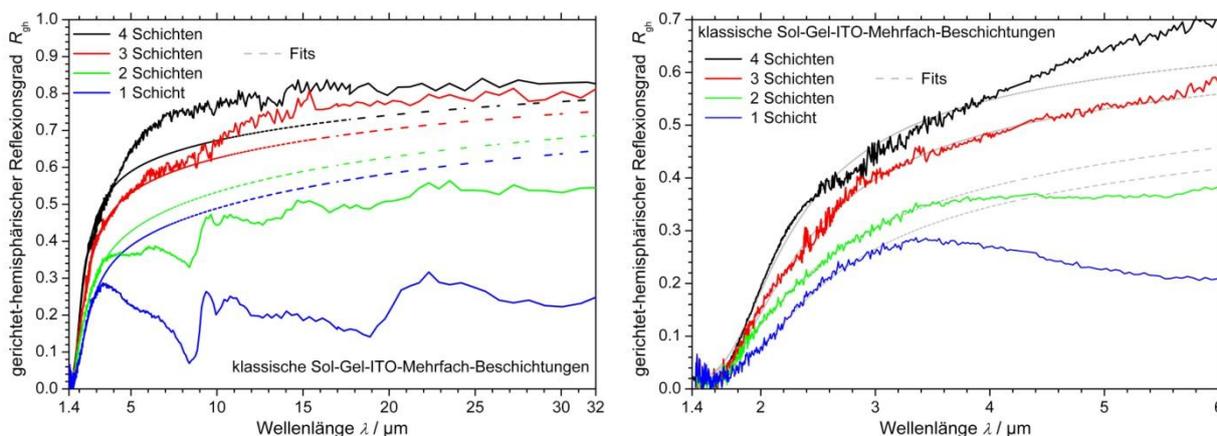


Abb. 6.42: Gemessene und gefittete gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-ITO-Schichten bestehend aus einer bis vier Einzelschichten. Links: Darstellung über den gesamten Wellenlängenbereich. Rechts: Vergrößerte Darstellung, wodurch die Modellierung der Anstiege der Reflexionsgrade besser zu erkennen ist.

Tab. 6.59: Zusammenstellung der ermittelten Fitparameter der klassischen Sol-Gel-ITO-Schichten, welche über das Drude-Modell ermittelt wurden.

Anzahl der Einzelschichten	τ [fs]	$N \frac{m_{\text{eff}}}{m_e} [10^{26} \text{ m}^{-3}]$	$\epsilon_{\infty} [1]$
1	1.64 ± 0.10	3.36 ± 0.10	1.28 ± 0.47
2	1.70 ± 0.10	5.69 ± 0.10	1.68 ± 0.55
3	2.06 ± 0.20	7.99 ± 0.40	2.41 ± 0.10
4	2.24 ± 0.30	10.0 ± 1.7	2.9 ± 1.0

Vergleicht man die ermittelten Fitparameter in Tab. 6.59 mit den Literaturwerten in Tab. 6.57, erkennt man, dass die Fitparameter gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Darüber hinaus verhalten

sich die Fitparameter der verschiedenen Funktionsschichten untereinander konsistent. Das bedeutet, dass die Streuzeiten und die Quotienten aus den Ladungsträgerdichten und den effektiven Massen mit der Anzahl der Einzelschichten und damit der Anzahl der freien Ladungsträger in den Gesamtschichten zunehmen, was aufgrund der bisherigen Diskussion so zu erwarten war. Dass die Streuzeiten mit der Anzahl der Einzelschichten zunehmen, kann mit einer Zunahme der mittleren freien Weglänge in der dicker werdenden Gesamtschicht erklärt werden. Die Zunahme der Ladungsträgerdichte mit der Anzahl der Einzelschichten ist aufgrund der Verschiebung der Plasmawellenlänge zu kleineren Wellenlängen hin plausibel.

In Abb. 6.43 sind die gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-AZO-Ein- bis -Elfach-Beschichtungen über den gesamten Wellenlängenbereich dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind aber nur die Fits der Sieben- und Elfach-Beschichtungen abgebildet. Eine Vergrößerung der Daten im Wellenlängenbereich von 3 μm bis 9 μm ist in Abb. 6.44 gezeigt, in der sowohl die gemessenen als auch die gefitteten Reflexionsgrade der Funktionsschichten, bestehend aus sieben bis elf Einzelschichten, dargestellt sind. Dabei sind in dieser Abbildung nur die Daten derjenigen Schichten dargestellt, die auch anhand des Drude-Modells gefittet werden konnten. Die Reflexionsgrade der Funktionsschichten bestehend aus einer bis sechs Einzelschichten konnten nicht gefittet werden, da diese Schichten keine ausreichend große Ladungsträgerdichte und Mobilität aufweisen, sodass der Anstieg nicht steil genug ist (siehe Abb. 6.43) und das Modell versagt. In Tab. 6.60 sind die aus den Modellierungen der klassischen Sol-Gel-AZO-Mehrfach-Beschichtungen bestimmten Fitparameter sowie die zugehörigen erweiterten Standardabweichungen gezeigt.

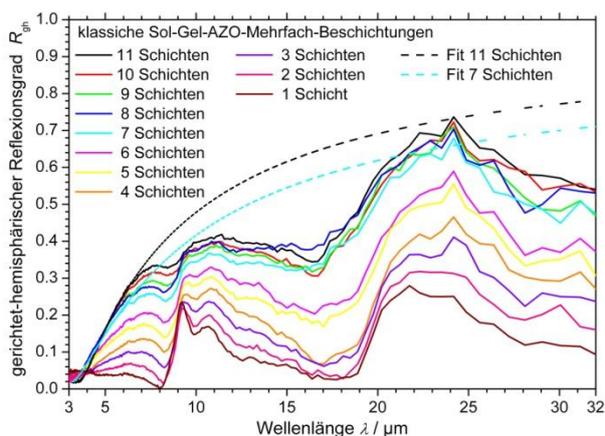


Abb. 6.43: Gemessene Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-AZO-Schichten mit einer bis elf Einzelschichten. Zudem sind die Fits der Funktionsschichten, die aus elf und sieben Einzelschichten bestehen, gezeigt.

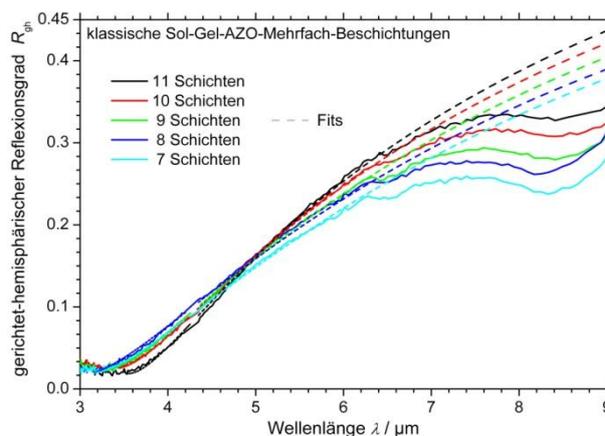


Abb. 6.44: Vergrößerte Darstellung der gemessenen und gefitteten gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten bestehend aus sieben bis elf Einzelschichten.

Tab. 6.60: Zusammenstellung der ermittelten Fitparameter der klassischen Sol-Gel-AZO-Schichten, welche über das Drude-Modell ermittelt wurden. Es konnten Mehrfachschichten bestehend aus sieben bis elf Einzelschichten gefittet werden.

klassische Sol-Gel-AZO-Schichten	τ [fs]	$N / \frac{m_{\text{eff}}}{m_e} [10^{26} \text{ m}^{-3}]$	ϵ_{∞} [1]
7 Einzelschichten	6.6 ± 2.0	2.80 ± 0.10	1.31 ± 0.10
8 Einzelschichten	6.7 ± 2.3	2.97 ± 0.10	1.32 ± 0.10
9 Einzelschichten	7.9 ± 2.1	3.20 ± 0.10	1.89 ± 0.10
10 Einzelschichten	9.2 ± 2.4	3.51 ± 0.10	2.51 ± 0.10
11 Einzelschichten	13.4 ± 5.2	3.80 ± 0.10	3.16 ± 0.20

Betrachtet man die ermittelten Fitparameter der klassischen Sol-Gel-AZO-Schichten im Vergleich zu den Literaturwerten in Tab. 6.57, erkennt man, dass auch die Fitparameter der AZO-Schichten gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Darüber hinaus nehmen bei den AZO-Funktionsschichten analog zu den ITO-Funktionsschichten die Streuzeiten und die Quotienten aus den Ladungsträgerdichten und den effektiven Massen mit der Anzahl der Einzelschichten zu.

Vergleicht man darüber hinaus die ermittelten Fitparameter der klassischen Sol-Gel-AZO-Schichten mit den ermittelten Fitparametern der klassischen Sol-Gel-ITO-Schichten, ist ersichtlich, dass die AZO-Schichten höhere Streuzeiten und geringere Ladungsträgerdichten aufweisen als die ITO-Schichten. Da die AZO-Schichten eine deutlich niedrigere Dotierungskonzentration als die ITO-Schichten besitzen, ist die Ladungsträgerdichte der AZO-Schichten ebenfalls deutlich niedriger, die Streuzeit dagegen aufgrund der geringeren Anzahl an ionisierten Streuzentren größer. Um den Unterschied zwischen den ITO- und AZO-Schichten insbesondere bezüglich der unterschiedlichen Ladungsträgerdichten hervorzuheben, sind in Abb. 6.45 die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade einer ITO-Beschichtung, bestehend aus zwei Einzelschichten, sowie einer AZO-Beschichtung, bestehend aus elf Einzelschichten, gezeigt. Wie man gut erkennen kann, beginnt der Anstieg des Reflexionsgrades der Zweifach-ITO-Beschichtung bei kleineren Wellenlängen als der der Elffach-AZO-Beschichtung und steigt steiler an. Zudem weist bereits die zweifache ITO-Beschichtung bis 19 μm einen größeren Reflexionsgrad auf als die elffache AZO-Beschichtung. Daher kann man bereits bei der Betrachtung der Reflexionsgrade darauf schließen, dass schon die zweifache ITO-Beschichtung eine größere Ladungsträgerdichte hat, als die AZO-Elffach-Beschichtung.

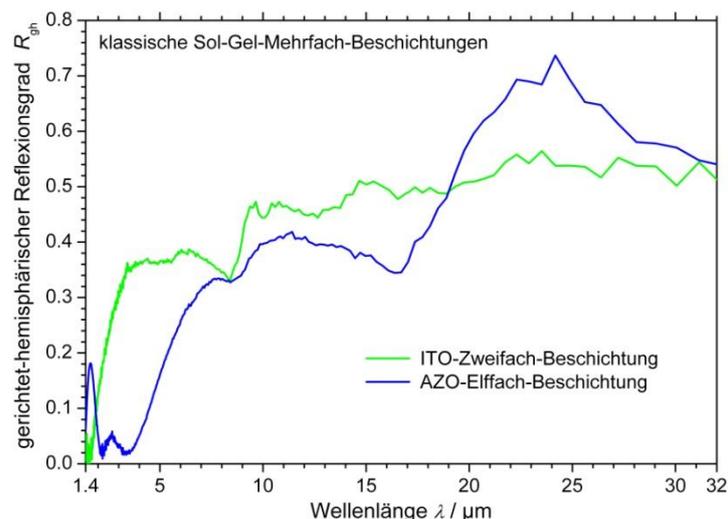


Abb. 6.45: Vergleich der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade einer klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschicht bestehend aus zwei Einzelschichten und einer klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschicht bestehend aus elf Einzelschichten.

Bei den klassischen Sol-Gel-Schichten wurde ebenfalls eine Plausibilitätsbetrachtung der Modellierung über den Vergleich der Ladungsträgerdichten, die einerseits über die jeweiligen Lagen der Plasmawellenlänge abgeschätzt und andererseits aus den Fits berechnet wurden, angestellt. In Tab. 6.61 sind sämtliche für die Berechnung der Ladungsträgerdichten angenommenen Werte, die abgeschätzt und die über den Fit berechneten Ladungsträgerdichten für die Zwei- bis Vierfach-ITO- und die Neun- bis Elffach-AZO-Beschichtungen dargestellt. Auch bei den klassischen Sol-Gel-Schichten haben die Ladungsträgerdichten, die über die Modellierung bestimmt wurden, in etwa die gleiche Größe, wie die aufgrund der Lagen der Plasmawellenlängen abgeschätzten Ladungsträgerdichten.

Das bedeutet, dass auch die Modellierung der klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten plausible Werte liefert, obwohl lediglich der Anstieg der Reflexionsgrade gefittet werden kann. Andererseits

bedeutet dies auch, dass der Anstieg der Reflexionsgrade maßgeblich durch das Verhalten der freien Ladungsträger bestimmt ist, da nur diese im Rahmen des verwendeten Modells berücksichtigt werden.

Tab. 6.61: Plausibilitätsbetrachtung der Ladungsträgerdichten, die über die Drude-Modellierung für die klassischen Sol-Gel-Zwei- bis -Vierfach-ITO- sowie -Neun- bis -Elffach-AZO-Beschichtungen bestimmt wurden. Einerseits wurden die Ladungsträgerdichten über die Lagen der Plasmawellenlänge abgeschätzt und andererseits aus dem Fit berechnet.

Klassische Sol-Gel-Funktionsschichten	$\lambda_{p, \text{abgelesen}}$ [μm]	m_{eff} [m_e]	ϵ_∞ [1]	$N_{\text{abgesch.}}$ [10^{26} m^{-3}]	N_{Fit} [10^{26} m^{-3}]
Zweifach-ITO	1.62	0.34	1.68	2.36	1.93
Dreifach-ITO	1.61	0.34	2.41	3.42	2.72
Vierfach-ITO	1.56	0.34	2.90	4.39	3.40
<hr/>					
Neunfach-AZO	3.22	0.42	1.89	0.83	1.34
Zehnfach-AZO	3.20	0.42	2.51	1.12	1.47
Elffach-AZO	3.40	0.42	3.16	1.24	1.60

6.3.1.3 Nanopartikel-Schichten

Da neben den gesputterten ITO- und AZO-Schichten auch klassische Sol-Gel-ITO- und -AZO-Schichten mit dem selbstgeschriebenen Programm in Sage basierend auf dem Drude-Modell gefittet werden können, wurden schließlich auch Reflexionsgrade von ITO-Nanopartikel-Schichten mit diesem Programm untersucht. Diese Schichten weisen, wie bereits in Kap. 4.4.1 erläutert, verglichen mit den klassischen Sol-Gel-Schichten nochmals eine deutlich kleiner Ladungsträgerdichte und zudem eine deutlich höhere Porosität und Oberflächenrauigkeit auf, sodass auch nur der Anstieg der Reflexionsgrade gefittet werden kann.

In Abb. 6.46 sind die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade sowie die Fits basierend auf dem Drude-Modell von einer Auswahl an Einfach-Beschichtungen auf Glas, im Wellenlängenbereich von 1 μm bis 10 μm dargestellt. Die Schichten wurden mit einem Nanopartikel-Sol bestehend aus dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS und unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten gedippt (siehe auch Kapitel 6.2.1.4.1). In Tab. 6.62 sind die aus den Modellierungen ermittelten Fitparameter mit erweiterter Standardabweichung aufgeführt.

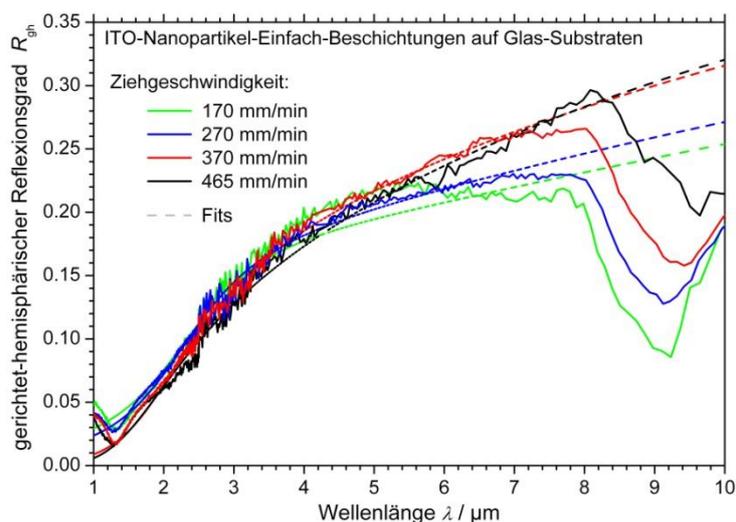


Abb. 6.46: Vergrößerte Darstellung der gemessenen und gefitteten gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade von Nanopartikel-ITO-Einfach-Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten gedippt wurden.

Tab. 6.62: Fitparameter der Nanopartikel-ITO-Einfach-Beschichtungen, welche über das Drude-Modell in Sage ermittelt wurden. Die Schichten wurden mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten gedippt.

v_{zieh} [mm/min]	τ [fs]	$N \frac{m_{\text{eff}}}{m_e}$ [10^{26} m^{-3}]	ϵ_{∞} [1]
170	1.76 ± 0.20	0.98 ± 0.10	0.58 ± 0.10
270	1.72 ± 0.20	1.16 ± 0.10	0.63 ± 0.10
370	1.34 ± 0.10	2.19 ± 0.20	0.86 ± 0.10
465	0.92 ± 0.10	3.61 ± 0.30	1.01 ± 0.10

Betrachtet man diese Daten, erkennt man, dass mit steigender Ziehgeschwindigkeit und damit einhergehend steigender Schichtdicke die Ladungsträgerdichte analog zu den klassischen Sol-Gel-Schichten wie erwartet zunimmt. Die Streuzeit nimmt dagegen anders als bei den klassischen Sol-Gel-Schichten ab. Das kann evtl. über eine zunehmende Porosität der dicker werdenden Nanopartikel-Schichten erklärt werden. Je schneller die Schichten gedippt werden, umso mehr Material wird appliziert und umso größere Porenstrukturen könnten sich ausbilden. Allerdings konnte diese Vermutung anhand von REM-Aufnahmen weder bestätigt noch widerlegt werden, da kein signifikanter Unterschied in den Schichten zu erkennen ist. Evtl. ist die Abnahme der Streuzeit aber auch ein Hinweis darauf, dass das Drude-Modell bei der Modellierung von Nanopartikel-Schichten versagt.

Vergleicht man darüber hinaus die ermittelten Fitparameter mit den Literaturwerten in Tab. 6.57, erscheinen die ermittelten Streuzeiten und insbesondere die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten zu niedrig zu sein. Die Ladungsträgerdichten, die im Rahmen einer Plausibilitätsbetrachtung über die jeweilige Lagen der Plasmawellenlängen abgeschätzt und andererseits aus den Fits berechnet wurden (siehe Tab. 6.63), weisen zwar eine plausible Größenordnung auf, allerdings sind die anhand der Lagen der Plasmawellenlängen abgeschätzten Ladungsträgerdichten deutlich größer als die über die Fit ermittelten. Damit erscheinen die Fitparameter, die bei den Nanopartikel-Schichten bestimmt wurden, nicht plausibel zu sein.

Tab. 6.63: Plausibilitätsbetrachtung der Ladungsträgerdichten, die über die Drude-Modellierung für die Nanopartikel-ITO-Einfach-Beschichtungen bestimmt wurden. Einerseits wurden die Ladungsträgerdichten über die Lagen der Plasmawellenlängen abgeschätzt und andererseits aus den Fits berechnet.

v_{zieh} [mm/min]	$\lambda_{\text{p, abgelesen}}$ [μm]	m_{eff} [m_e]	ϵ_{∞} [1]	$N_{\text{abgesch.}}$ [10^{26} m^{-3}]	N_{Fit} [10^{26} m^{-3}]
170	1.33	0.34	0.58	1.21	0.33
270	1.29	0.34	0.63	1.39	0.39
370	1.31	0.34	0.86	1.85	0.74
465	1.29	0.34	1.01	2.24	1.23

Das deutet daraufhin, dass die Modellierung nur anhand des Drude-Modells bei Nanopartikel-Schichten nicht anwendbar ist. Da Nanopartikel-Schichten nicht kristallin sondern sehr porös sind, können die Ladungsträger sich nur eingeschränkt bewegen, was zur Folge hat, dass die Drude-Modellierung, die auf der Annahme von freien Ladungsträgern beruht, den Reflexionsgrad nicht mehr mit plausiblen Fitparametern beschreiben kann. Das Modell müsste erweitert bzw. verändert werden, um auch den Reflexionsgrad von Nanopartikel-Schichten plausibel beschreiben zu können.

Eine mögliche Verbesserung des Drude-Modells stellt zum Beispiel das sog. erweiterte Drude-Modell dar, bei welchem eine frequenzabhängige Streuzeit verwendet wird. Durch die Verwendung einer frequenzabhängigen Streuzeit wird die Annahme, dass die Elektronen ausschließlich instantan und nur mit unbeweglichen Ionenkernen stoßen, fallen gelassen.

6.3.1.4 Zusammenfassung der Modellierung anhand des Drude-Modells

Mit dem selbstgeschriebenen Programm in SAGE können basierend auf dem Drude-Modell die Reflexionsgrade von gesputterten ITO- und AZO-Schichten in ihrem gesamten Verlauf und die Anstiege der Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-ITO- und -AZO-Schichten gefittet werden, wobei die ermittelten Fitparameter konsistent sind und darüber hinaus gut mit Literaturwerten übereinstimmen [109]. Diese Funktionsschichten sind somit ausreichend kristallin und weisen eine ausreichend große Ladungsträgerdichte auf, sodass die Annahmen, die im Drude-Modell getroffen sind, zutreffen und die Modellierung ausschließlich mit dem Drude-Modell möglich ist. Nanopartikel-Schichten sind dagegen zu porös und weisen zu viele Korngrenzen auf, an denen die Ladungsträger streuen, sodass die Modellierung lediglich anhand des Drude-Modells versagt.

6.3.2 Modellierungen anhand erweiterter Modelle

Um die infrarot-optischen Eigenschaften von Funktionsschichten in der kommerziellen Software SCOUT zu fitten, muss zunächst ein Schichtmodell erstellt werden, welches die gesamte Probe repräsentiert. Dieses Schichtmodell enthält neben einem Modell, welches die Funktionsschicht beschreibt, auch eine Schicht, die das Substrat darstellt und die die korrekten optischen Konstanten des Substrates enthalten muss, sodass auch die Einflüsse der verwendeten Substrate auf die Reflexionsgrade der Funktionsschichten berücksichtigt werden. Für eine korrekte Modellierung der infrarot-optischen Eigenschaften einer Funktionsschicht muss daher zunächst das verwendete Substrat einzeln vermessen, modelliert und der komplexe Brechungsindex bestimmt worden sein. Das gilt auch für jede weitere Schicht, aus der die betrachtete Probe besteht (wie z.B. Silica-Diffusionsbarrieren).

Um die Funktionsschicht (auf dem jeweiligen Substrat) zu modellieren und den komplexen Brechungsindex dieser Funktionsschicht zu bestimmen, können verschiedene Modelle implementiert und je nach verwendetem Modell die entsprechenden Parameter (siehe Kapitel 2.4.2) sowie die Schichtdicke variiert und gefittet werden.

Besteht eine Funktionsschicht aus mehreren Einzelschichten, gibt es zwei Möglichkeiten diese Gesamtschicht zu modellieren. Einerseits kann für jede einzelne Schicht ein eigenständiges, unabhängiges Modell erstellt werden, sodass für jede Einzelschicht eigene optische Konstanten ermittelt werden. Da aber jede Einzelschicht der betrachteten Proben aus dem gleichen Material besteht, ist das nicht sinnvoll. Andererseits besteht in SCOUT die Möglichkeit eine Mehrfach-Beschichtung über mehrere gekoppelte Einzelschichten zu beschreiben, die jeweils die gleichen optischen Konstanten und Dicken aufweisen. Das bedeutet, dass nur ein einziges Fit-Modell für eine Einzelschicht implementiert wird und anschließend in der Software mehrmals (z.B. bei einer Dreifach-Beschichtung eben 3-mal) in den Fit eingeht. Die Gesamtdicke der Mehrfach-Beschichtung stellt dann die Summe der Einzelschichtendicken dar.

Die Fit-Modelle, die zur Beschreibung der ITO-Funktionsschichten verwendet wurden, sind das erweiterte Drude-Modell, ein Kim-Oszillator und das OJL-Modell (siehe auch Kapitel 2.4.2).

Im Folgenden werden zunächst die Fits der unbeschichteten Substrate dargestellt, bevor die Fits der gesputterten, klassischen Sol-Gel- sowie Nanopartikel-Schichten diskutiert werden.

6.3.2.1 Fitten der Reflexionsgrade der Substrate

Zunächst wurden in der kommerziellen Software SCOUT die Reflexionsgrade der verwendeten unbeschichteten Glas- sowie PC-Substrate gefittet, um den komplexen Brechungsindex dieser Substrate für die nachfolgenden Modellierungen zu bestimmen. In Abb. 6.47 ist links der gemessene gerichtet-hemisphäre Reflexionsgrad sowie der Fit eines unbeschichteten Glas-Substrates gezeigt und rechts die anhand des Fits bestimmten Real- und Imaginärteile des komplexen Brechungsindex. Der gemessene gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrad sowie der Fit eines

unbeschichteten PC-Substrates ist links in Abb. 6.48 dargestellt und rechts die ermittelten Real- und Imaginärteile des komplexen Brechungsindex.

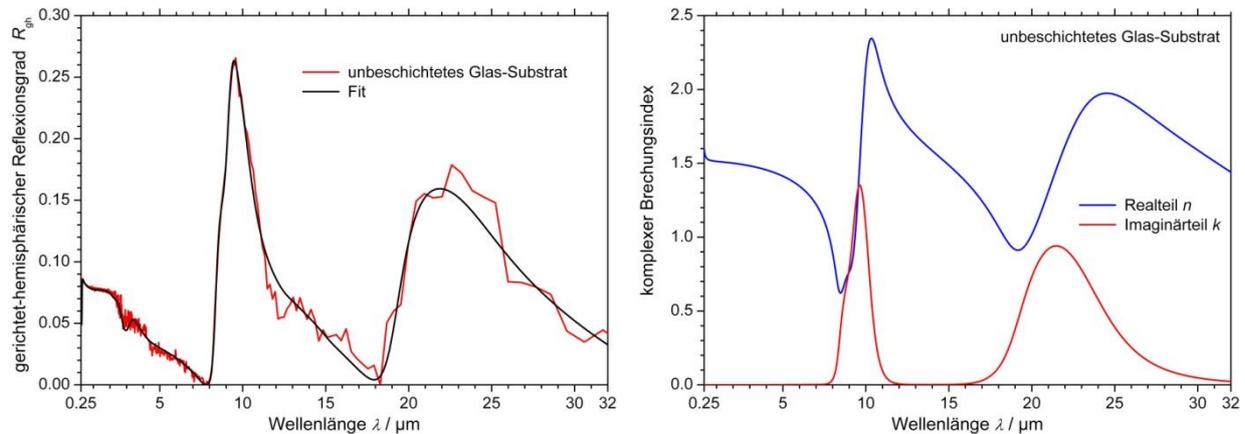


Abb. 6.47: Links: Gemessener gerichtet-hemisphärischer Reflexionsgrad eines unbeschichteten Glas-Substrates sowie der anhand von SCOUT ermittelte Fit. Rechts: Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex eines unbeschichteten Glas-Substrates in Abhängigkeit von der Wellenlänge, der anhand des Fits des Reflexionsgrades in SCOUT ermittelt wurden.

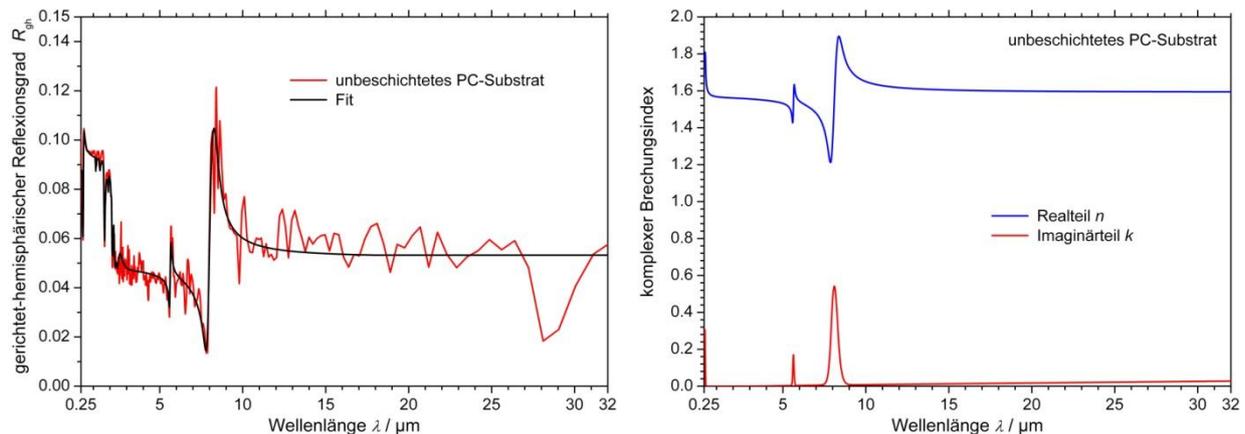


Abb. 6.48: Links: Gemessener gerichtet-hemisphärischer Reflexionsgrad eines unbeschichteten PC-Substrates sowie der anhand von SCOUT ermittelte Fit. Rechts: Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex eines unbeschichteten PC-Substrates in Abhängigkeit von der Wellenlänge, der anhand des Fits des Reflexionsgrades in SCOUT ermittelt wurden.

Wie man gut erkennen kann, konnten die Reflexionsgrade der unbeschichteten Substrate gut gefittet werden und die bestimmten komplexen Brechungsindizes erscheinen plausibel [342, 343]. Daher wurden in allen nachfolgend diskutierten Modellierungen in SCOUT diese ermittelten komplexen Brechungsindizes verwendet.

6.3.2.2 Gesputterte ITO-Schichten

Zunächst wurde mit der SCOUT Software dieselbe gesputterte ITO-Funktionsschicht modelliert, die auch in Kapitel 6.3.1.1 anhand des Drude-Modells in Sage gefittet wurde. Dabei wurde in SCOUT anstelle des Drude-Modells das erweiterte Drude-Modell, ein Kim-Oszillator und das OJL-Modell verwendet (siehe Kapitel 2.4.2). In Abb. 6.49 ist links ein vergrößerter Ausschnitt des gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade sowie der Fit der gesputterten ITO-Funktionsschicht gezeigt und rechts die aus dem Fit bestimmten Real- und Imaginärteile des komplexen Brechungsindex dieser Schicht. Mit der erweiterten Modellierung, die in SCOUT möglich ist, kann der Reflexionsgrad sehr gut nachgebildet werden und der Fit liefert verlässliche Daten für den

komplexen Brechungsindex (siehe beispielsweise [104]). Die Schichtdicke dieser Funktionsschicht wurde anhand des Fits zu 299 nm bestimmt und stimmt im Rahmen des Fehlers, bzw. der Genauigkeit des Fit-Modells, welche zu 5 % abgeschätzt wurde, gut mit der Herstellerangabe von 310 nm überein.

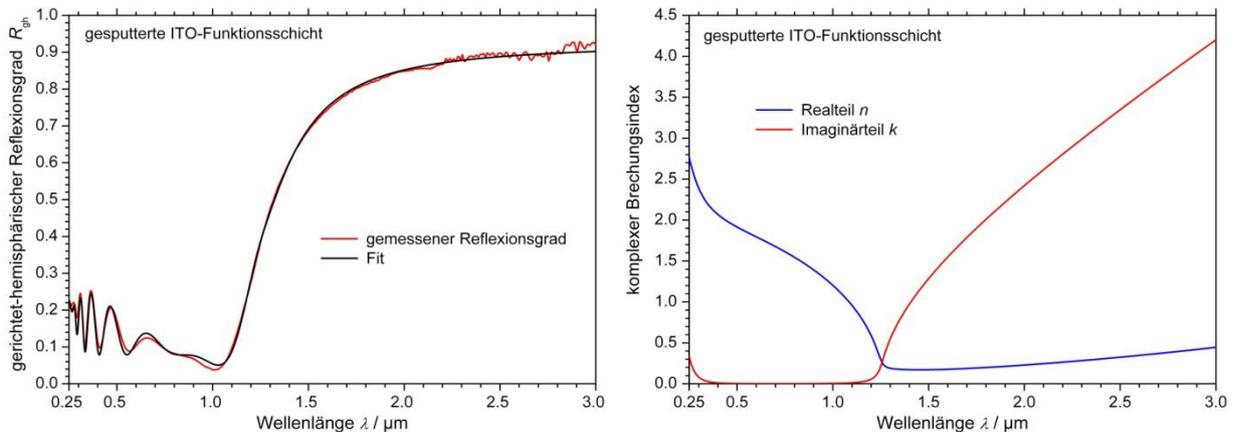


Abb.6.49: Links: Gemessener gerichtet-hemisphärischer Reflexionsgrad einer gesputterten ITO-Schicht sowie der anhand von SCOUT ermittelte Fit. Rechts: Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex der gesputterten ITO-Funktionsschicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge, der anhand des Fits des Reflexionsgrades in SCOUT ermittelt wurde.

6.3.2.3 Klassische Sol-Gel-Funktionsschichten

Die klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten, die bereits im Kapitel 6.3.1.2 anhand des Drude-Modells in Sage gefittet wurden, wurden ebenfalls anhand des erweiterten Drude-Modells, eines Kim-Oszillators und des OJL-Modells in SCOUT modelliert. In Abb. 6.50 sind sowohl die gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der Ein- bis Vierfach-Beschichtungen sowie die entsprechenden Fits gezeigt.

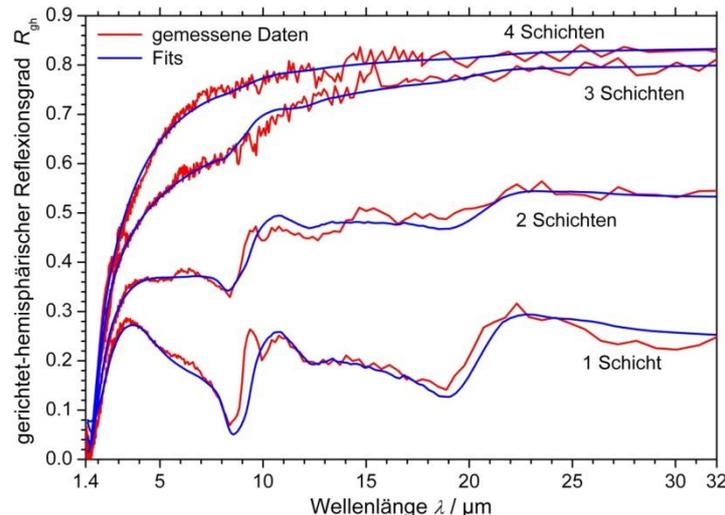


Abb. 6.50: Gemessene gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von klassische Sol-Gel-ITO-Ein- bis -Vierfach-Beschichtungen sowie die anhand von SCOUT ermittelten Fits.

Auch die Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten können einschließlich der Einbrüche in den Reflexionsgraden (die auf den Glas-Substraten beruhen) sehr gut nachgebildet werden, da bei den Modellierungen in SCOUT auch die Substrate berücksichtigt werden. Die ermittelten Daten des komplexen Brechungsindex sind in Abb. 6.51 dargestellt und erscheinen plausibel (vgl. [36]). Wie erwartet, nimmt der Imaginärteil mit der Schichtanzahl und damit der Anzahl

der freien Ladungsträger zu [105]. Dass die Imaginärteile der Drei- und Vierfach-Beschichtungen sich schneiden, deutet darauf hin, dass mit der Schichtanzahl nicht nur die Anzahl der freien Ladungsträger, sondern auch die Korngrenzenstreuung der freien Ladungsträger zunimmt (vgl. Kapitel 6.1.1.1.1).

Die anhand der Modellierung bestimmten Schichtdicken dieser Funktionsschichten sind in Tab. 6.64 dargestellt und laut [283] ebenfalls plausibel. Die Fehler wurden aufgrund der Genauigkeit des Fit-Modells zu 5 % abgeschätzt.

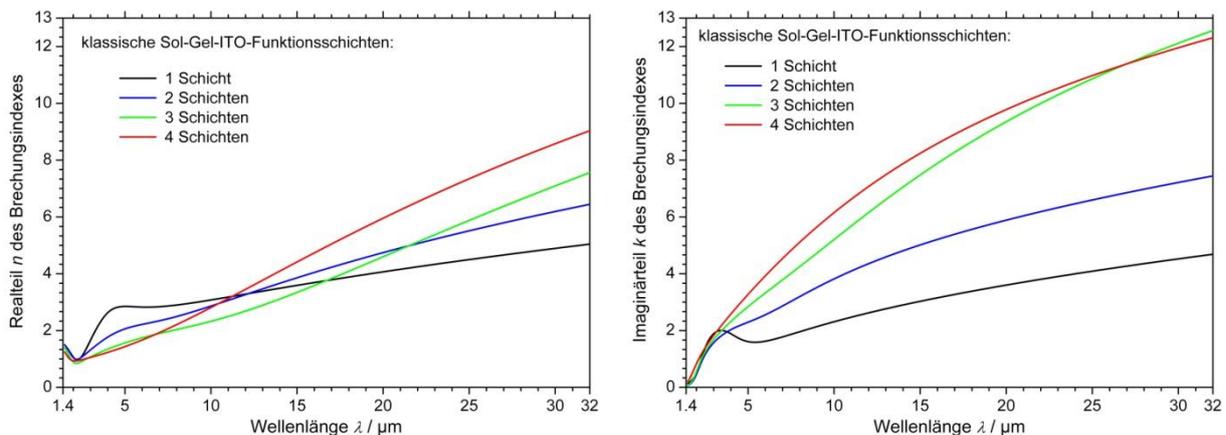


Abb. 6.51: Komplexe Brechungsindizes der klassischen Sol-Gel-ITO-Ein- bis -Vierfach-Beschichtungen. Links: Realteile n der komplexen Brechungsindizes; Rechts: Imaginärteile k der komplexen Brechungsindizes.

Tab. 6.64: Anhand der Fits in SCOUT bestimmte Schichtdicken der klassischen Sol-Gel-ITO-Ein- bis -Vierfach-Beschichtungen.

ITO-Funktionsschicht	d_{SCOUT} [nm]
Einfach-Beschichtung	110 ± 6
Zweifach-Beschichtung	228 ± 11
Dreifach-Beschichtung	340 ± 17
Vierfach-Beschichtung	451 ± 23

6.3.2.3.1 Einfluss des Glases auf die Reflexionsgrade der applizierten Funktionsschichten

Da in der Modellierung nur anhand des Drude-Modells in Sage weder der Einfluss der Schichtdicke noch der des Substrates auf die gemessenen Reflexionsgrade berücksichtigt werden kann, wurden mit der kommerziellen Software SCOUT zunächst eben diese Einflüsse detailliert untersucht.

Dazu wurden die Fits, d.h. die Modellierungen der Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-ITO-Ein- bis -Vierfach-Beschichtungen aus dem vorangegangenen Kapitel, verwendet, die den gemessenen Reflexionsgrad der jeweiligen Funktionsschicht am besten beschrieben. Bei der Untersuchung der Einflüsse der Substrate sowie der der Schichtdicke der Funktionsschichten auf deren Reflexionsgrade, wurden die Schichtdicken per Hand in den jeweiligen Fit-Modellen, beginnend bei einer Schichtdicke von 0 nm, sukzessiv verändert und die von der Software berechneten Reflexionsgrade exportiert. Dabei wurden die veränderten Modelle nicht gefittet, d.h. die Fitparameter wurden von der Software nicht variiert und angepasst, sondern es wurden die für die verschiedenen, eingegebenen Schichtdicken berechneten Reflexionsgrade direkt exportiert.

In Abb. 6.52 links ist in einem vergrößerten Maßstab der gemessene Reflexionsgrad der klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtung mit einer dickeren roten Linie, sowie der eines unbeschichteten Glas-Substrates mit einer dickeren schwarzen Linie gezeigt. Darüber hinaus ist eine Auswahl der

Reflexionsgrade dargestellt, die für die unterschiedlichen, per Hand veränderten Schichtdicken von der Software berechnet wurden. Mit einer dickeren grauen Linie ist der Reflexionsgrad dargestellt, der für eine Schichtdicke von 110 nm berechnet wurde und somit dem Ergebnis aus dem Fit in Kapitel 6.3.2.3 entspricht (bei diesem Fit wurde die Dicke der Schicht zu 110 nm bestimmt).

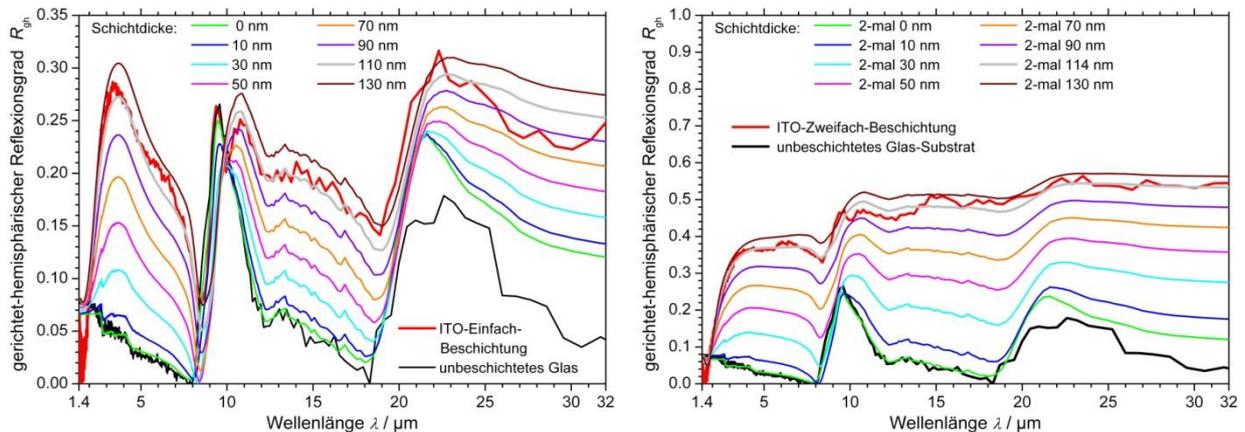


Abb. 6.52: Gemessene gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-ITO-Beschichtungen und der des unbeschichteten Glas-Substrates sowie anhand von verschiedenen Schichtdicken berechnete Reflexionsgrade. Links: Einfach-Beschichtungen in einem vergrößerten Maßstab. Rechts: Zweifach-Beschichtungen.

Betrachtet man diese Abbildung, wird deutlich, dass die berechneten Reflexionsgrade mit den Schichtdicken zunehmen, der Einfluss des Glas-Substrates in Form von Einbrüchen bei ca. 8.5 μm und ca. 19 μm aber bei jeder eingestellten Schichtdicke sehr deutlich zu erkennen ist. Bei einer Schichtdicke der Funktionsschicht von 0 nm, d.h. einem Schichtmodell, welches nur aus dem Glas-Substrat und der Silica-Diffusionsbarriere besteht, entspricht der berechnete Reflexionsgrad – wie erwartet – weitestgehend dem gemessenen Reflexionsgrad des unbeschichteten Glas-Substrates; der höhere Reflexionsgrad ab ca. 20 μm beruht auf der Silica-Diffusionsbarriere. Wird die Schichtdicke weiter erhöht, nehmen die Reflexionsgrade in der Höhe zu. Dabei nehmen die Reflexionsgrade auch weiter zu, wenn die Schichtdicke die ermittelte Schichtdicke der betrachteten Funktionsschicht von 110 nm übersteigt; d.h. der berechnete Reflexionsgrad bei einer Schichtdicke von 130 nm liegt über dem gemessenen Reflexionsgrad. Aber nicht nur die Höhe der berechneten Reflexionsgrade verändert sich, sondern auch die Lage der Einbrüche in den Reflexionsgraden. Aufgrund von Interferenzeffekten treten in den spektralen Reflexionsgraden der Funktionsschichten Einbrüche auf, wenn der spektrale Reflexionsgrad des Glas-Substrates zu steigen beginnt. Wie man anhand der Abb. 6.52 erkennen kann, verschiebt sich die spektrale Lage der Einbrüche im Reflexionsgrad der Funktionsschichten mit steigender Schichtdicke zu größeren Wellenlängen hin.

In Abb. 6.52 rechts und Abb. 6.53 links sind die gemessenen und die berechneten Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-ITO-Zweifach- bzw. der -Dreifach-Beschichtungen gezeigt. Mit dickeren grauen Linien sind wiederum die Reflexionsgrade dargestellt, die mit der über die Fits im Kapitel zuvor bestimmten Schichtdicken berechnet wurden. Die Reflexionsgrade nehmen ebenfalls mit steigender Schichtdicke der Funktionsschichten zu und steigen weiter an, auch wenn die Schichtdicke über die tatsächliche Einzelschicht-Dicke von 114 nm bei der Zweifach- bzw. 113 nm bei der Dreifach-Beschichtung erhöht wird. Die Einbrüche in den berechneten Reflexionsgraden der Funktionsschichten, die auf den Einflüssen der Glas-Substrate basieren, fallen bei Mehrfach-Beschichtungen zunehmend geringer aus, sind aber weiterhin in den gemessenen Reflexionsgraden zu erkennen.

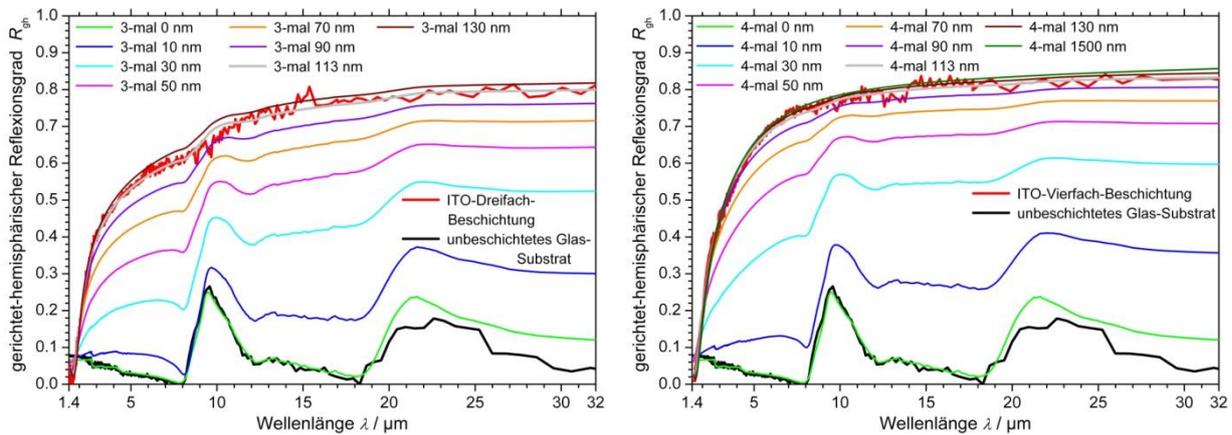


Abb. 6.53: Gemessene gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-ITO-Mehrfach-Beschichtungen und des unbeschichteten Glas-Substrates sowie anhand von verschiedenen Schichtdicken berechnete Reflexionsgrade. Links: Dreifach-Beschichtungen. Rechts: Vierfach-Beschichtungen.

Der gemessene Reflexionsgrade sowie die für verschiedene Schichtdicken berechneten Reflexionsgrade der klassischen Sol-Gel-ITO-Vierfach-Beschichtungen sind in Abb. 6.53 rechts dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke werden die auf den Glas-Substraten basierenden Einbrüche in den Reflexionsgraden immer kleiner, bis sie ab einer Einzelschichtdicke von ca. 110 nm und somit einer Gesamtschichtdicke von ca. 440 nm gar nicht mehr zu erkennen sind. Bei den Vierfach-Beschichtungen nehmen die berechneten Reflexionsgrade zudem ab einer Schichtdicke von ca. 130 nm praktisch nicht mehr weiter zu. Um dies zu veranschaulichen wurde der Reflexionsgrad einer fiktiven Vierfach-Beschichtung mit einer Einzelschichtdicke von exemplarisch 1500 nm berechnet. Selbst dieser Reflexionsgrad unterscheidet sich nur unwesentlich von dem der Funktionsschicht mit einer Dicke von 130 nm.

Dass die Glaspeaks keine Einbrüche in den Reflexionsgraden der Vierfach-Beschichtungen mehr verursachen, deutet darauf hin, dass die Strahlung, die von den Funktionsschichten reflektiert wird, nur bis zu einer gewissen Schichtdicke mit den Glas-Substraten wechselwirkt. Sind die Funktionsschichten hinreichend dick und weisen eine ausreichende Anzahl an freien Ladungsträgern auf, wird der Einfluss der Glas-Substrate auf die Reflexionsgrade der gesamten Probe unterdrückt.

6.3.2.4 Nanopartikel-Schichten

Auch die ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten auf Glas-Substraten hergestellt und bereits im Kapitel 6.3.1.3 anhand des Drude-Modells in Sage gefittet wurden, wurden anhand des erweiterten Drude-Modells, eines Kim-Oszillators und des OJL-Modells in SCOUT modelliert. Die gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade sowie die dazugehörigen Fits dieser Funktionsschichten sind in Abb. 6.54 gezeigt. Im Wellenlängenbereich ab 1.5 μm können diese Fits die Reflexionsgrade der Nanopartikel-Schichten mit den Einbrüchen, die auf den Glas-Substraten beruhen, gut nachbilden und die ermittelten Real- und Imaginärteile der komplexen Brechungsindizes (siehe Abb. 6.55) erscheinen ebenfalls plausibel zu sein. Im Wellenlängenbereich unterhalb von 1.5 μm können die Fits die gemessenen Reflexionsgrade nicht nachbilden, d.h. die verwendeten Fit-Modelle müssen noch weiter angepasst und verändert werden, damit schließlich der gesamte Wellenlängenbereich gefittet werden kann.

In Tab. 6.65 sind die anhand der Fits in SCOUT ermittelten Schichtdicken sowie die Schichtdicken, die anhand von Profilometer-Messungen bestimmt wurde (siehe Kapitel 6.2.1.4.1), dargestellt. Der Fehler der Schichtdicken, die über die SCOUT Fits ermittelt wurden, wurde zu 10 % abgeschätzt. Im Rahmen der Fehler stimmen die Schichtdicken gut überein.

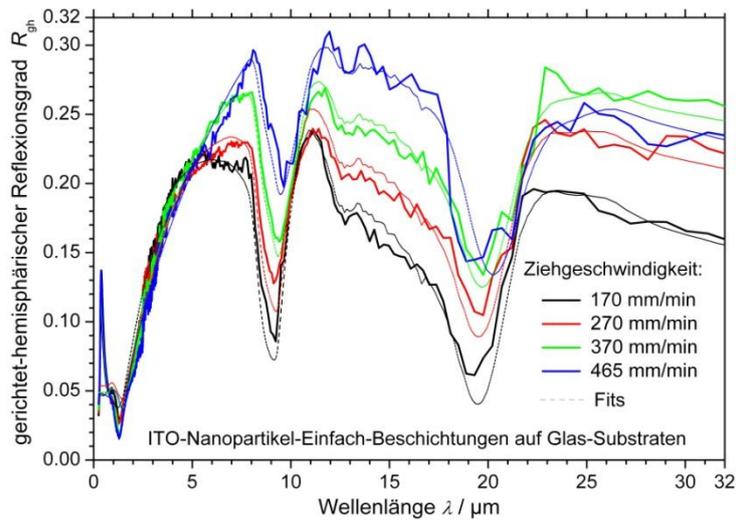


Abb. 6.54: Gemessene gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade und die entsprechenden Fits von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt wurden.

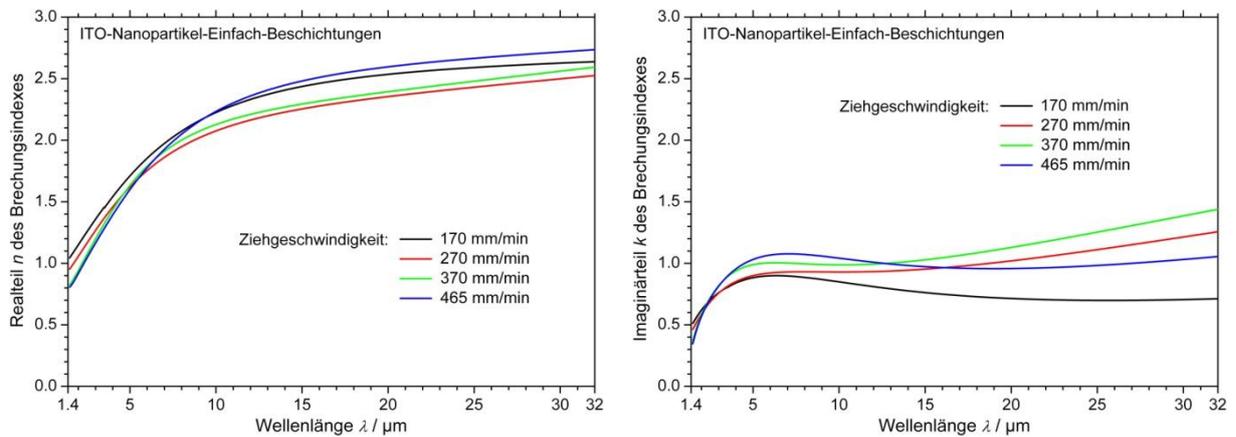


Abb. 6.55: Komplexe Brechungsindizes der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt wurden. Links: Realteile n der komplexen Brechungsindizes. Rechts: Imaginärteile k der komplexen Brechungsindizes.

Tab. 6.65: Zusammenstellung der mittels Modellierung in SCOUT bzw. Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt wurden.

v_{zieh} [mm/min]	d_{SCOUT} [nm]	d_{p} [nm]
170	462 ± 46	510 ± 26
270	632 ± 63	660 ± 33
370	745 ± 75	800 ± 40
465	856 ± 86	920 ± 46

Neben ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten wurde auch eine Einfach-Beschichtung auf einem PC-Substrat (welche mit dem gleichen Sol hergestellt wurde, wie die Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten) in SCOUT modelliert. In Abb. 6.56 ist links der gemessene gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrad mit Fit sowie rechts der anhand des Fits ermittelte Real- und Imaginärteile des komplexen Brechungsindex dieser Schicht gezeigt. Der Fit kann im Wellenlängenbereich ab $1.5 \mu\text{m}$ den gemessenen Reflexionsgrad zwar gut nachbilden, bei kleineren Wellenlängen versagt der Fit allerdings. Zwar erscheinen die ermittelten optischen Konstanten

plausibel, aber auch bei den Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten müssen die verwendeten Fit-Modelle noch weiter angepasst und verändert werden, damit schließlich der gesamte Wellenlängenbereich gefittet werden kann.

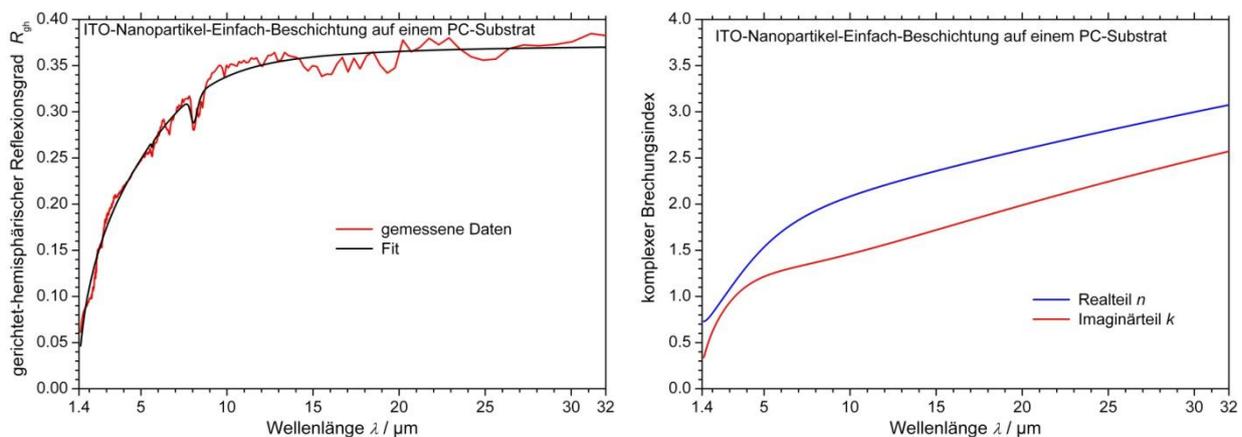


Abb. 6.56: Links: Gemessener gerichtet-hemisphärischer Reflexionsgrad einer ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtung auf einem PC-Substrat sowie der anhand von SCOUT ermittelte Fit. Rechts: Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex dieser Schicht, die anhand des Fits des Reflexionsgrades in SCOUT ermittelt wurden.

6.3.3 Modellierung der Ellipsometer-Daten

Da ITO- und AZO-Schichten, wie bereits in Kapitel 2.3.4 diskutiert wurde, sehr komplizierte, sog. gegradete Mikrostrukturen aufweisen (d.h. die optischen Konstanten variieren auch mit der Schichttiefe), ist es generell sehr schwierig die ellipsometrischen Messdaten dieser Schichten auszuwerten [104, 105].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine geeignete Fit-Prozedur entwickelt, mit der die gemessenen Daten ausgewertet werden können. Im Folgenden wird zunächst der Fit einer gesputterten ITO-Schicht diskutiert. Im Anschluss werden – abweichend von der bisherigen Reihenfolge, zuerst die Fits der hergestellten ITO-Nanopartikel-Schichten diskutiert, da anhand einer Nanopartikel-Schicht die Reproduzierbarkeit der Ellipsometer-Messungen abgeschätzt wird, bevor die klassischen Sol-Gel-ITO-Funktionsschichten betrachtet werden. Für diese Abschätzung wurde eine porösere Nanopartikel und nicht eine kristalline klassische Sol-Gel-Schicht verwendet, um eine obere Abschätzung der Reproduzierbarkeit zu erhalten.

•

6.3.3.1 Gesputterte ITO-Schichten

Die untersuchte gesputterte ITO-Schicht wurde von der Firma pgo (Präzisions Glas & Optik) bezogen (Produktcode CEC005S) und weist laut Hersteller eine Schichtdicke von ca. 310 nm auf. In Abb. 6.57 links sind die Messdaten Ψ und rechts die Messdaten Δ sowie die zugehörigen Fits der unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommenen Daten gezeigt. Die Fits können die Messdaten sehr gut nachbilden, sodass die Fits nur eine mittlere quadratische Abweichung von $\text{MSE} = 4.8$ von den Messungen aufweisen, was für ITO-Schichten einen hervorragenden Wert darstellt [123]. Die Dicke der gesputterten ITO-Schicht wurde anhand der Fits zu (313 ± 22) nm bestimmt, sodass der ermittelte Wert und die Angabe des Herstellers sehr gut übereinstimmen.

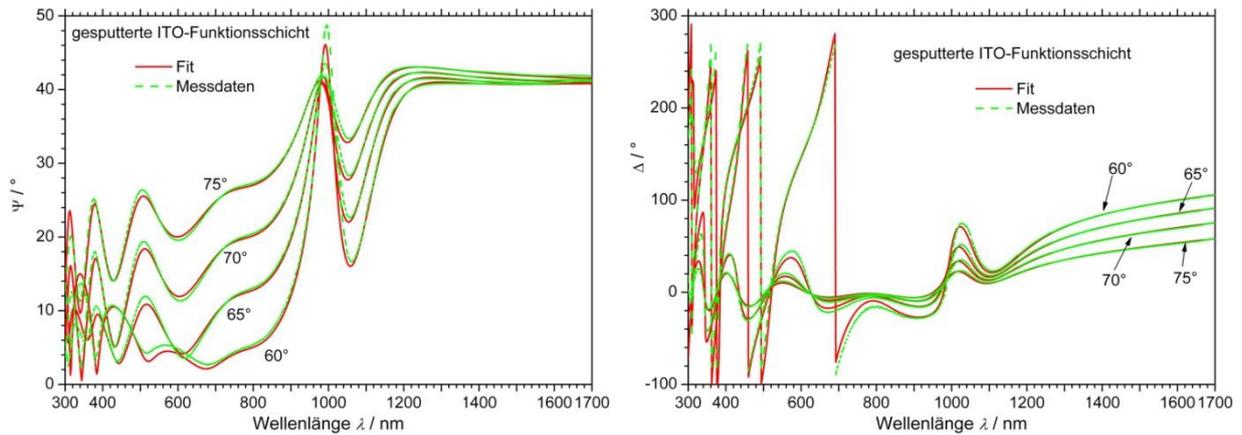


Abb. 6.57: Spektrale Ellipsometer-Messdaten der gesputterten ITO-Schicht sowie der zugehörigen Fits. Es wurden unter vier verschiedenen Einfallswinkeln Messungen durchgeführt. Links: Messdaten Ψ . Rechts: Messdaten Δ .

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 diskutiert, weist ITO eine gegradete Mikrostruktur auf, d.h. die optischen Konstanten variieren mit der Schichtdicke. Das bedeutet, die optischen Konstanten unterscheiden sich „oben“, also in der oberen Hälfte der Funktionsschicht, die der Umgebung zugewandt ist, von den optischen Konstanten „unten“, in der unteren Hälfte der Funktionsschicht, die dem Substrat zugewandt ist. Bei sämtlichen Fits wurde die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Schichtdicke, basierend auf der Mikrostruktur der Schichten, berücksichtigt. In Abb. 6.58 sind die optischen Konstanten sowohl für „oben“ als auch „unten“ gezeigt, die für diese gesputterte ITO-Schicht ermittelt wurden.

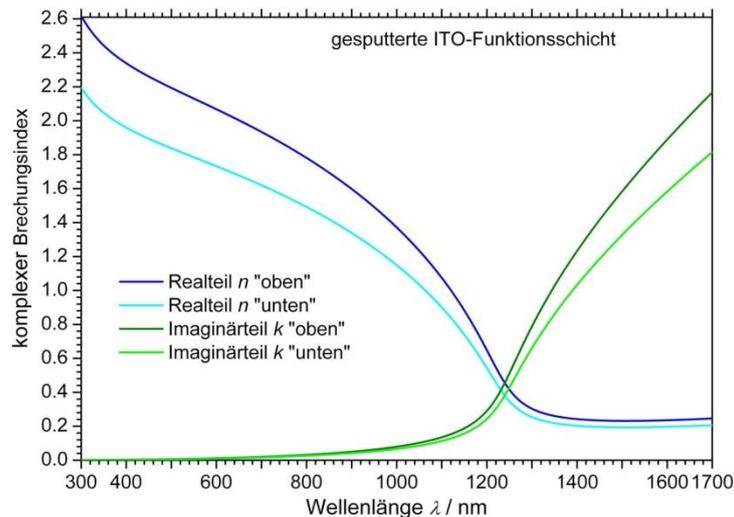


Abb. 6.58: Real- und Imaginärteile des komplexen Brechungsindex der gesputterten ITO-Schicht in der oberen und der unteren Hälfte der Funktionsschicht.

Die Verläufe entsprechen in ihrer Form sowohl den theoretisch berechneten Verläufen in Kapitel 2.3.2 als auch den Verläufen, die in Abhängigkeit von der Schichtdicke z.B. in [104] veröffentlicht worden sind. Daher sind die bestimmten optischen Konstanten insgesamt plausibel.

Obwohl die Schichtdickenabhängigkeiten der optischen Konstanten in den Fits aller Schichten berücksichtigt wurden, werden aus Gründen der Übersichtlichkeit im Folgenden nur die mittleren optischen Konstanten und nicht jeweils die optischen Konstanten für den oberen und unteren Teil der Schichten gezeigt.

6.3.3.2 Funktionsschichten basierend auf ITO-Nanopartikel-Solen

6.3.3.2.1 Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Ellipsometer-Messungen

Um die Reproduzierbarkeit der Ellipsometer-Messungen zu überprüfen, wurden zunächst jeweils drei Messungen an drei verschiedenen Stellen einer Probe durchgeführt. Für diese erste Messreihe wurde eine Nanopartikel-Schicht herangezogen, die mit einem redispersierten ITO-Nanopartikel-Sol nach dem Grundrezept „A“ hergestellt und mit einer Ziehgeschwindigkeit von 170 mm/min appliziert wurde (siehe Kapitel 6.2.1.4.1). Durch die relativ hohe Porosität und Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu den später vermessenen Proben, erhält man mit dieser Probe eine obere Abschätzung für die Reproduzierbarkeit der Messungen.

In Abb. 6.59 sind die Messdaten dargestellt, die an drei verschiedenen Messpunkten jeweils unter den Einfallswinkeln von 60°, 65°, 70° und 75° aufgenommen wurden.

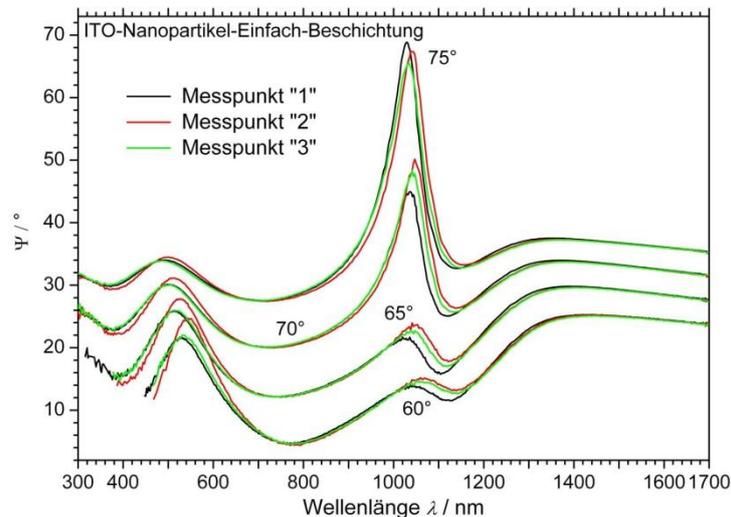


Abb. 6.59: Vergleich der Ellipsometer-Messdaten, die an drei verschiedenen Messpunkten einer ITO-Nanopartikel-Schicht aufgenommen wurden. Die Probe stellt eine Einfach-Beschichtung auf einem Glas-Substrat dar, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 170 mm/min gedippt wurde.

Wie man gut erkennen kann, stimmen die Messdaten der unterschiedlichen Messpunkte gut überein. Die geringen Abweichungen basieren in erster Linie auf der relativ großen Porosität und Oberflächenrauigkeit der Funktionsschicht. In Tab. 6.66 sind die anhand der jeweiligen Fits bestimmten Schichtdicken aufgelistet. Die ermittelten Schichtdicken stimmen im Rahmen der Messunsicherheit mit einer maximalen Abweichung von 19 nm voneinander gut überein. Die Ellipsometer-Messungen sind somit selbst bei recht porösen und rauen Funktionsschichten, abgesehen von vernachlässigbar kleinen Abweichungen, reproduzierbar.

Tab. 6.66: Schichtdicken, die anhand der Ellipsometer-Messungen an drei verschiedenen Messpunkten auf einer Nanopartikel-Schicht aus den jeweiligen Fits bestimmt wurden.

Ellipsometer-Messungen	Messpunkt „1“	Messpunkt „2“	Messpunkt „3“
d_E [nm]	463 ± 32	482 ± 34	471 ± 33

6.3.3.2.2 Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die optischen Konstanten von Nanopartikel-Schichten

In Abb. 6.60 sind die Messdaten, die am Messpunkt „1“ gemessen wurden, mit grünen Strichen und die dazugehörigen Fits mit roten Linien dargestellt. Die Fits können die Messdaten sehr gut nachbilden, die mittlere quadratische Abweichung beträgt lediglich $MSE = 5.5$ und stellt für eine ITO-Schicht, die über ein Nanopartikel-Sol hergestellt wurde, einen ausgesprochen guten Wert dar [127].

Allerdings weichen die Fits unterhalb einer Wellenlänge von ungefähr 600 nm stärker von den Messdaten ab als im übrigen Messbereich.

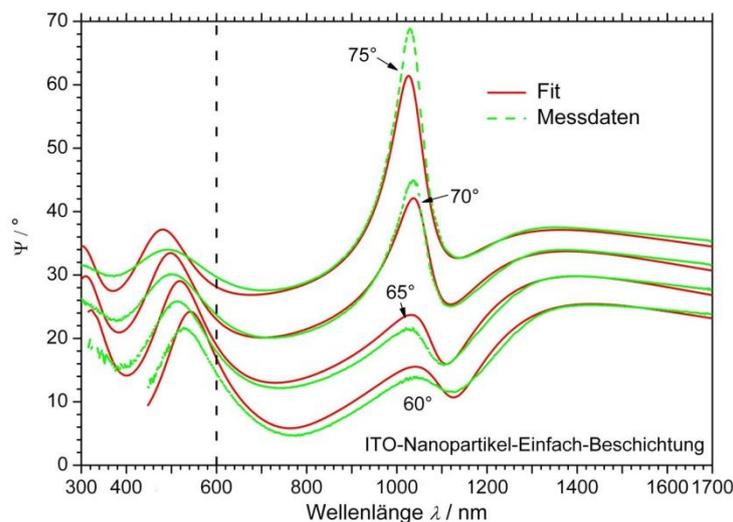


Abb. 6.60: Exemplarische Darstellung der Ellipsometer-Messdaten sowie der zugehörigen Fits an einer ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtung. Die Messdaten wurden unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen.

Neben dieser Probe wurden auch sämtliche anderen Proben, die in Kapitel 6.2.1.4.1 diskutiert und mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt wurden, untersucht. Auch bei diesen Proben weichen die Fits unterhalb von 600 nm stärker von den Messdaten ab als im übrigen Messbereich, da in diesem Bereich das verwendete Modell die Messdaten nicht nachbilden kann und noch weiter optimiert werden muss. Daher werden im Folgenden die ermittelten Real- und Imaginärteile der Brechungsindizes der verschiedenen Proben jeweils nur ab 600 nm gezeigt, da in diesem Wellenlängenbereich die Fits und damit die ermittelten Werte der Brechungsindizes deutlich genauer sind. In Abb. 6.61 sind links die Realteile und rechts die Imaginärteile der komplexen Brechungsindizes dargestellt.

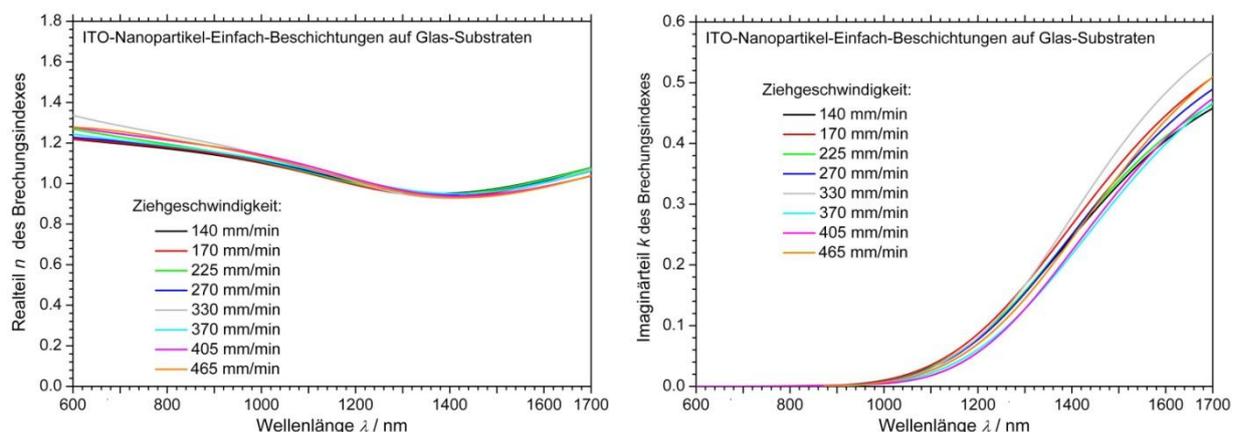


Abb. 6.61: Komplexe Brechungsindizes der mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellten Nanopartikel-Funktionsschichten. Links: Realteile n . Rechts: Imaginärteile k .

Die spektralen Verläufe der optischen Konstanten entsprechen den in Kapitel 2.3.2 theoretisch bestimmten, d.h. berechneten Verläufen, was die Plausibilität der Auswertung bestätigt. Obwohl die Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten im Bereich von 140 mm/min bis 465 mm/min hergestellt wurden, unterscheiden sich sowohl die Realteile als auch die Imaginärteile der komplexen Brechungsindizes der Nanopartikel-Schichten nur geringfügig voneinander. Zwar wurde in Kapitel 2.3.4 diskutiert, dass die optischen Konstanten sehr stark von der exakten Herstellungsmethode und den Nachbehandlungen abhängen. Die Ziehgeschwindigkeit

scheint aber bei sonst exakt gleichen Herstellungsparametern bei Funktionsschichten, die über Nanopartikel-Sole hergestellt wurden, keinen großen Einfluss auf die optischen Konstanten zu haben. In Tab. 6.67 sind die zugehörigen Schichtdicken dieser Funktionsschichten gezeigt, die sowohl über Profilometer-Messungen als auch über Ellipsometer-Messungen ermittelt wurden. Bei der Betrachtung dieser Tabelle fällt auf, dass die Schichtdicken, die mittels Profilometer-Messungen ermittelt wurden, für alle Proben größer sind als die mittels Ellipsometer-Messungen bestimmten Schichtdicken. Profilometer-Messungen überschätzen somit die Schichtdicken von Nanopartikel-Schichten.

Tab. 6.67: Zusammenstellung der mittels Ellipsometer- bzw. Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken der Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt wurden.

v_{zieh} [mm/min]	d_E [nm]	d_P [nm]
140	411 ± 29	450 ± 23
170	463 ± 32	510 ± 26
225	507 ± 35	560 ± 28
270	616 ± 43	660 ± 33
330	702 ± 49	740 ± 37
370	773 ± 54	800 ± 40
405	855 ± 60	870 ± 44
465	914 ± 64	920 ± 46

Dass die Schichtdicken von Nanopartikel-Schichten anhand von Profilometer-Messungen überschätzt werden, liegt an der sehr rauen Oberfläche dieser Funktionsschichten, bzw. an der Struktur der Oberfläche. Die Schichten bestehen aus einem Netzwerk von Nanopartikeln, welches in der Regel nicht eben ist, sondern „Spitzen“ aufweisen kann, an denen einige Nanopartikel auf der Oberfläche hervor stehen. In Abb. 6.62 ist exemplarisch das Ergebnis einer Profilometer-Messung gezeigt, bei welcher diese genannten Spitzen zu sehen sind.

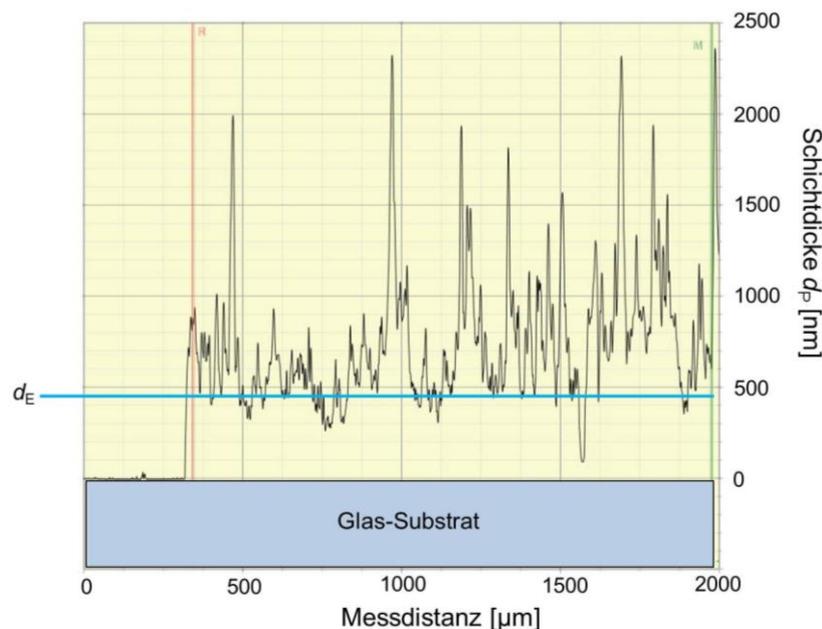


Abb. 6.62: Exemplarische Darstellung der Bestimmung der Schichtdicke einer Nanopartikel-Schicht anhand einer Profilometer-Messung. Aufgrund der sehr rauen Oberfläche überschätzt die Profilometer-Messung die Schichtdicke. Zum Vergleich ist die mittels Ellipsometer-Messungen bestimmte Dicke d_E dieser Schicht ebenfalls eingezeichnet.

Bei Profilometer-Messungen wird mit einer Diamantnadel taktil über die Oberfläche der Probe gefahren. Über die Auslenkung der Nadel wird im Anschluss auf die Oberflächenstrukturen zurück gerechnet, wodurch man eine graphische Darstellung, wie sie in Abb. 6.62 gezeigt, ist erhält. Bei der Schichtdickenbestimmung muss vor der Messung ein Teil der Funktionsschicht (bis auf das Substrat hinunter) durch z.B. Kratzen oder Ätzen entfernt und die Nadel muss über den entfernten Bereich hinweg über die Probenoberfläche gefahren werden, sodass ein Höhenprofil bestimmt werden kann. Die Schichtdicke der Probe wird schließlich an der graphischen Darstellung des Höhenprofils ermittelt, indem zunächst eine Nulllinie definiert wird, auf die sich die Schichtdickenbestimmung bezieht. Die Nulllinie wird über den sog. Referenzbalken bestimmt, der in Abb. 6.62 in Rot, mit der Bezeichnung „R“ dargestellt ist. Dabei wird der Balken verschoben und vertikal verbreitert, sodass er den Messbereich abdeckt, in dem die Funktionsschicht entfernt wurde. Mit dem sog. Messbalken (in grün mit der Bezeichnung „M“ dargestellt) wird der Messbereich definiert, über welchen die Schichtdicke gemittelt und in Bezug auf die Nulllinie bestimmt wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde sowohl der vertikale Referenzbalken „R“ als auch der vertikale Messbalken nur minimiert dargestellt.

Wie man anhand der Abb. 6.62 gut erkennen kann, detektiert das Profilometer die sehr raue Oberfläche, die aus einzelnen Nanopartikeln aufgebaut ist, sehr gut, sodass in der Auswertung der Messung viele Peaks bei der Schichtdickenbestimmung berücksichtigt werden. Dadurch wird die Schichtdicke tendenziell überschätzt. Zum Vergleich wurde die Schichtdicke d_E dieser Probe, die anhand von Ellipsometer-Messungen bestimmt wurde, ebenfalls eingezeichnet. In die Ellipsometer-Messungen bzw. in die Modellierung der Ellipsometer-Messungen gehen zwar ebenfalls Oberflächenrauigkeiten ein; allerdings aufgrund des Messflecks eher eine mittlere Oberflächenrauigkeit, die nicht so ausgeprägte Peaks aufweist. Daher sind Schichtdicken, die anhand von Ellipsometer-Messungen bestimmt wurden, in der Regel kleiner als Schichtdicken, die über Profilometer-Messungen ermittelt wurden.

6.3.3.2.3 Unterschiedlich ausgehärtete Nanopartikel-Schichten

Da bei der Herstellung der Nanopartikel-Schichten die Ziehgeschwindigkeit keinen großen Einfluss auf die optischen Konstanten der applizierten Einfach-Beschichtungen hat, wurden die in Kapitel 6.2.1.6.2 diskutierten Einfach-Beschichtungen, die unterschiedlich ausgehärtet wurden, ebenfalls im Ellipsometer vermessen, um zu untersuchen, ob der Aushärtprozess einen Einfluss auf die optischen Konstanten hat. Die vermessenen Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten wurden mit einem ITO-Sol nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS mit einer Ziehgeschwindigkeit von 465 mm/min gedippt. Die Schichten wurden entweder anhand einer UV-Behandlung, einer UV- mit anschließender thermischer Behandlung im Ofen oder „nass“ im Ofen ausgehärtet.

In Tab. 6.68 sind die mittels Ellipsometer-Messungen bestimmten Schichtdicken und in Abb. 6.63 die Real- bzw. Imaginärteile der Brechungsindizes dieser Funktionsschichten gezeigt. Betrachtet man diese Daten, stellt man fest, dass auch die optischen Konstanten der unterschiedlich ausgehärteten Nanopartikel-Schichten sich nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Tab. 6.68: Vergleich der Schichtdicken und infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der unterschiedlich behandelten Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten. Die Schichten wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 465 mm/min hergestellt.

Behandlung	d_E [nm]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
UV	853 \pm 60	0.24	0.84	0.76	163.9
UV + Ofen	839 \pm 59	0.26	0.85	0.74	157.4
Ofen	926 \pm 65	0.25	0.78	0.75	n.m.

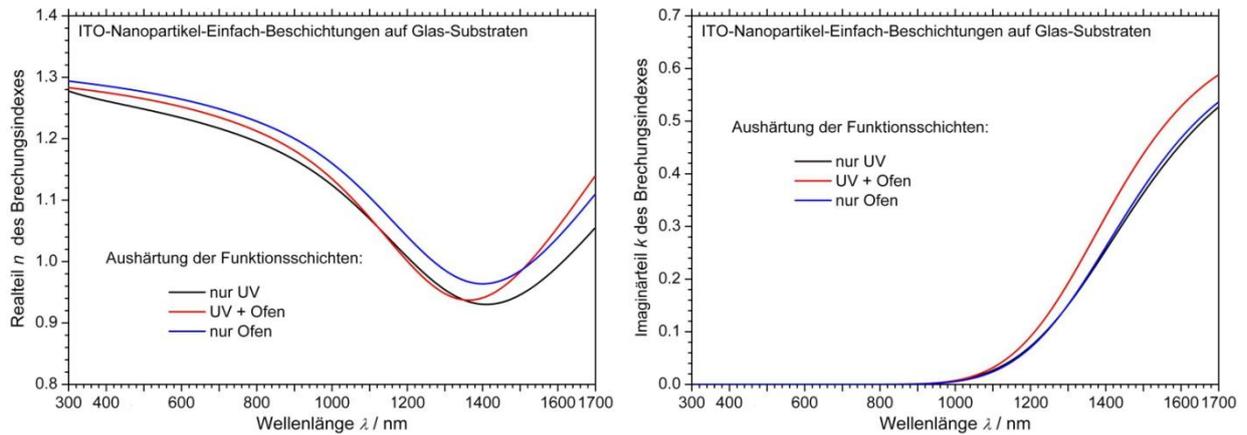


Abb. 6.63: Komplexe Brechungsindizes der unterschiedlich nachbehandelten ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten. Links: Realteile n . Rechts: Imaginärteile k .

Die optischen Konstanten von ITO-Nanopartikel-Schichten können somit nicht signifikant durch die Herstellung der Nanopartikel-Schichten, d.h. durch die gewählte Ziehgeschwindigkeit oder die Art der Aushärtung beeinflusst werden.

6.3.3.3 Funktionsschichten basierend auf dem klassischen Sol-Gel-ITO Verfahren

Neben den Nanopartikel-Schichten wurden auch klassische Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten auf Glas-Substraten appliziert wurden, mittels Ellipsometer-Messungen untersucht. Dafür wurden die Proben verwendet, deren infrarot-optische und elektrische Eigenschaften bereits in Kapitel 6.1.1.2 diskutiert wurden.

In Abb. 6.64 sind links die Realteile und rechts die Imaginärteile der komplexen Brechungsindizes, die anhand der Fits bestimmt wurden, gezeigt. Im Gegensatz zu den Real- und Imaginärteilen der Brechungsindizes der ITO-Nanopartikel-Einfachbeschichtungen, unterscheiden sich sowohl die Real- als auch die Imaginärteile der Brechungsindizes der klassischen Sol-Gel-ITO-Einfachbeschichtungen – wie erwartet – deutlich voneinander [92]. Die spektralen Verläufe der optischen Konstanten entsprechen aber weiterhin in etwa den in Kapitel 2.3.2 gezeigten, theoretisch berechneten Verläufen, was wiederum die Plausibilität der Auswertung bestätigt.

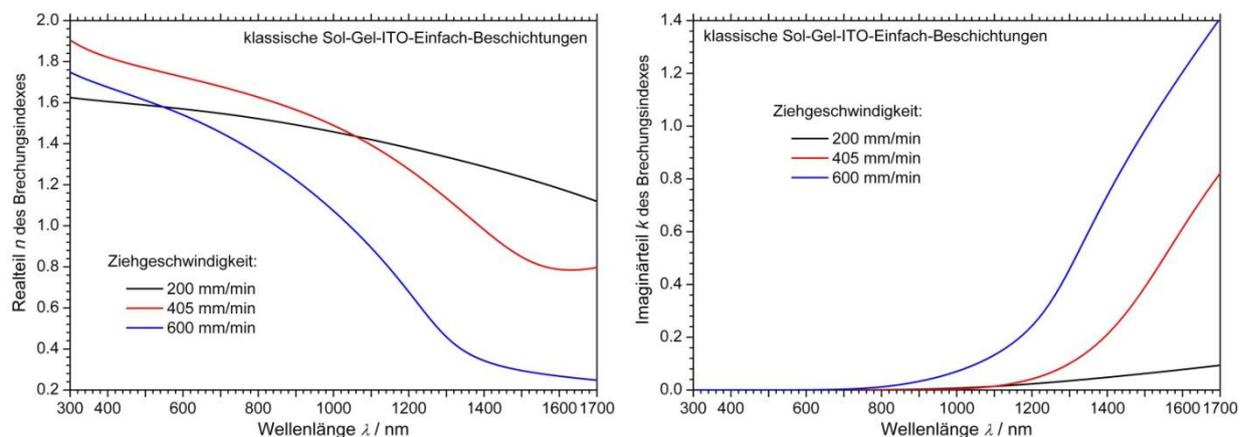


Abb. 6.64: Komplexe Brechungsindizes der mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellten klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten. Links: Realteile n . Rechts: Imaginärteile k .

Da laut [105] insbesondere der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex mit der Anzahl der freien Ladungsträger zunimmt (d.h. er steigt bei größeren Wellenlängen steiler an), können die starken

Abweichungen der ermittelten optischen Konstanten untereinander damit erklärt werden, dass die Anzahl der freien Ladungsträger mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit sehr stark zunimmt.

Die Änderung der Anzahl der freien Ladungsträger mit der Ziehgeschwindigkeit ist somit bei den klassischen Sol-Gel-Schichten deutlich stärker als bei den Nanopartikel-Schichten, da bei den klassischen Sol-Gel-Schichten sich die optischen Konstanten (deutlich) voneinander unterscheiden. Dass die Anzahl der freien Ladungsträger bei den klassischen Sol-Gel-Schichten stärker zunimmt als bei den Nanopartikel-Schichten, kann man auch an den maximalen Änderungen der Gesamreflexionsgrade R_{ges} (330 K) erkennen, die über eine Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit bei den unterschiedlich hergestellten Sol-Gel-Schichten erzielt werden kann. Bei den ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen kann durch die Änderung der Ziehgeschwindigkeit und damit der Schichtdicke der Gesamreflexionsgrad um maximal 0.12 erhöht werden (siehe Tab. 6.25), bei klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen dagegen um 0.48 (siehe Tab. 6.2).

Aus den genannten Gründen ist es daher plausibel, dass die optischen Konstanten der mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten hergestellten klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen sich so stark voneinander unterscheiden [104].

In Tab. 6.69 sind die anhand der Fits der Ellipsometer-Messungen bestimmten Schichten d_E und zum Vergleich die bereits in Kapitel 6.1.1.1.2 diskutierten Schichtdicken d_p , die über Profilometer-Messungen ermittelt wurden, gezeigt. Die Schichtdicken stimmen im Rahmen der Fehler gut überein.

Tab. 6.69: Zusammenstellung der mittels Ellipsometer- bzw. Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken der mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellten klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen.

v_{zieh} [mm/min]	d_E [nm]	d_p [nm]
200	541 ± 38	577 ± 29
405	758 ± 53	769 ± 38
600	876 ± 61	899 ± 45

Auch bei den klassischen Sol-Gel-ITO-Einfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten sind die anhand von Profilometer-Messungen bestimmten Schichtdicken größer als die anhand von Ellipsometer-Messungen bestimmten. Allerdings ist der Unterschied deutlich kleiner als es bei den Nanopartikel-Schichten der Fall ist. Das liegt daran, dass die klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten eine deutlich glattere, weniger raue Oberfläche aufweisen als die Nanopartikel-Schichten, sodass Profilometer-Messungen die Schichtdicken nicht so stark überschätzen.

6.3.3.4 Vergleich der unterschiedlichen Schichten

Vergleicht man die bestimmten optischen Konstanten der unterschiedlich hergestellten Funktionsschichten, so erkennt man, dass beginnend von den Nanopartikel-Schichten über die klassischen Sol-Gel-Schichten bis zu den gesputterten Schichten die Werte der optischen Konstanten zunehmen, bzw. sich über einen größeren Wertebereich erstrecken. So erstrecken sich beispielsweise die Realteile der Brechungsindizes der Nanopartikel-Schichten im Bereich zwischen 1.3 bis 0.9, die Realteile der gesputterten Schicht dagegen im Bereich zwischen ca. 2.6 und 0.2. Die Realteile beginnen somit bei zunehmend größeren Werten und fallen zu größeren Wellenlängen hin auch zu kleineren Werten ab. Die Imaginärteile steigen von den Nanopartikel-Schichten bis zu den gesputterten Schichten immer stärker bzw. steiler an. Das kann anhand der unterschiedlichen Morphologien und Strukturen der verschiedenen Schichten erklärt werden. Anhand der Ellipsometer-Messungen konnte gezeigt werden, dass sowohl die Realteile als auch die Imaginärteile der

komplexen Brechungsindizes zunehmen, wenn die Funktionsschichten weniger porös und kristalliner werden und die Anzahl der freien Ladungsträger in den Schichten steigt.

6.3.4 Fazit der Modellierungen

Neben der Charakterisierung und Optimierung der Sol-Zusammensetzungen, Beschichtungsparameter und Prozessparameter der Aushärtung wurden einerseits die hergestellten Funktionsschichten und andererseits kommerziell erworbene gesputterte Funktionsschichten anhand von verschiedenen Modellierungs-Tools untersucht. Die Reflexionsgrade der Schichten wurden sowohl ausschließlich auf der Grundlage des Drude-Modells anhand eines selbstgeschriebenen Programmes in Sage, als auch über ein deutlich komplexeres Fit-Modell, welches aus dem erweiterten Drude-Modell, einem Kim-Oszillator und dem OJL-Modell besteht und in der Software SCOUT angelegt wurde, gefittet.

Es konnte gezeigt werden, dass die Reflexionsgrade von gesputterten Schichten maßgeblich auf dem Verhalten der freien Ladungsträger beruhen, da die Reflexionsgrade dieser Schichten in ihrem gesamten Verlauf nur mit dem Drude-Modell (in Sage) plausibel gefittet werden können. Bei klassischen Sol-Gel-Funktionsschichten können die Anstiege der Reflexionsgrade mit dem Drude-Modell gefittet werden, bei Nanopartikel-Schichten versagt die Modellierung ausschließlich basierend auf dem Drude-Modell allerdings, da diese Schichten zu porös sind und zu viele Korngrenzen aufweisen, an denen die Ladungsträger streuen.

Mit dem komplexeren Fit-Modell, welches in SCOUT entwickelt wurde, konnten die Reflexionsgrade der gesputterten, der klassischen Sol-Gel- sowie der Nanopartikel-ITO-Funktionsschichten einschließlich der evtl. vorhandenen Einbrüche im Reflexionsgrad, die auf den Einfluss der Glas-Substrate zurück zu führen sind, gefittet werden und die bestimmten optischen Konstanten und Schichtdicken sind plausibel.

Schließlich konnte eine Ellipsometer erfolgreich in Betrieb genommen und geeignete Fit-Modelle entwickelt werden, mit denen die Ellipsometer-Messungen ausgewertet und die optischen Konstanten sowie Schichtdicken von gesputterten, klassischen Sol-Gel- und Nanopartikel-ITO-Schichten plausibel bestimmt werden konnten.

7 Messunsicherheiten

Alle angegebenen Messdaten weisen Messunsicherheiten auf, die im Rahmen dieser Arbeit gemäß der GUM Norm („Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“) überwiegend nach Typ B ermittelt wurden und im Folgenden jeweils dargestellt werden [344 - 346]. Typ A stellt eine Auswertung durch statistische Analysen von Messreihen und Typ B eine Auswertung mit anderen Mitteln als der statistischen Analyse von Messreihen dar, z.B. anhand von Herstellerangaben, Referenzdaten aus Handbüchern etc. [344, 345].

Von der Messunsicherheit der jeweiligen Messmethode ist die Reproduzierbarkeit der Messmethode zu unterscheiden. Die Reproduzierbarkeit stellt ein Maß für die Übereinstimmung von unabhängig voneinander ermittelten Messwerten bei Messwiederholungen dar [347]. Dabei ist die Messabweichung bedingt durch die Reproduzierbarkeit i. d. R. geringer als die Abweichung der Messungen voneinander bedingt durch die Messunsicherheit.

Neben der Messunsicherheit bzw. der Reproduzierbarkeit der Messverfahren spielt aber auch die Reproduzierbarkeit der Syntheseverfahren sowie der Schichtherstellung eine wichtige Rolle in der Beurteilung der Ergebnisse. Um die Reproduzierbarkeit der hergestellten Funktionsschichten zu beurteilen, wurden verschiedene Funktionsschichten jeweils zweimal identisch hergestellt. In Abb. 7.1 sind exemplarisch links die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade von klassischen Sol-Gel-Vierfach-ITO- und -Zwölfach-AZO-Beschichtungen und rechts die von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten und ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten gezeigt. Wie man gut erkennen kann, unterscheiden sich die Reflexionsgrade der jeweils identisch hergestellten Schichten praktisch nicht voneinander. Daher kann man davon ausgehen, dass die Funktionsschichten mit sehr reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden können und somit die Messunsicherheit, die auf der jeweiligen Messmethode beruht, größer ist, als die Messabweichung, die auf einer reproduzierbaren Schichtherstellung beruht.

Im Folgenden wird die erweiterte Standardmessunsicherheit angegeben. Die erweiterte Standardmessunsicherheit ergibt sich aus der Standardmessunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$, sodass diese Angabe ein Vertrauensniveau von 95 % aufweist, d.h. 95 % der Messwerte liegen innerhalb des Konfidenzintervalls [344].

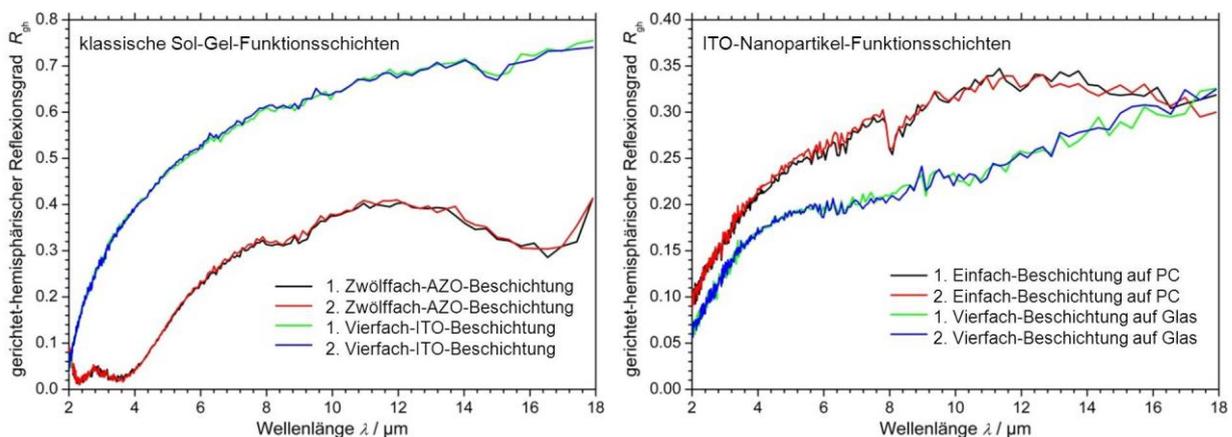


Abb. 7.1: Gerichtet-hemisphäre Reflexionsgrade von jeweils identisch hergestellten Funktionsschichten. Links: klassische Sol-Gel-ITO- und -AZO-Funktionsschichten. Rechts: ITO-Nanopartikel-Funktionsschichten.

Die erweiterte Standardmessunsicherheit der spektralen gerichtet-hemisphärischen Reflexions- und Transmissionsgrade liegt bei 0.02. Die Messunsicherheit bei der Vier-Punkt-Methode liegt laut NAGY Messsysteme „ohne Probe“, bzw. bei der Vermessung einer idealen Probe bei 0.2 %: Das bedeutet, dass das Messverfahren selbst diese Messunsicherheit aufweist. Wird eine Probe vermessen, erhöht

sich abhängig von der Probenbeschaffenheit die Messunsicherheit aufgrund beispielsweise der Kontaktierung der Probe über den Messgriffel laut Hersteller auf 3 %. Bei den Hall-Messungen wird die Messunsicherheit bei der Bestimmung des Widerstandes zu 5 % abgeschätzt. Bei der Bestimmung der Hall-Konstante sowie Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit wird die Messunsicherheit zu 10 % abgeschätzt, da neben den Messunsicherheiten der Spannung und der Stromstärke auch die der Messung des Magnetfeldes und der Dicke der Probe als weitere Einflussgrößen eingehen. Die mittleren hydrodynamischen Partikelgrößen, die anhand von DLS-Messungen bestimmt wurden, werden aufgrund der Schwankungen in den Messwerten der Einzelmessungen zu 10 % abgeschätzt.

Die Messunsicherheit bei der Schichtdicken Bestimmung anhand von Profilometer-Messungen wird zu 5 % abgeschätzt. Die Messunsicherheit bei der Schichtdicken Bestimmung mittels Ellipsometer-Messungen wird mit insgesamt 7 % angegeben, in die einerseits die Messunsicherheit, die auf der Reproduzierbarkeit der Messungen beruht, und andererseits die Messunsicherheit, die auf der Modellierung der Daten basiert, eingeht.

Im Rahmen dieser Arbeit traten bei manchen Einzeluntersuchungen lediglich Änderungen in den infrarot-optischen Eigenschaften der Funktionsschichten auf, die in der Größenordnung der Messunsicherheiten lagen. Allerdings wurden in dieser Arbeit zahlreiche Parameter variiert und obwohl manche Einzeloptimierungen sich im Rahmen der Messunsicherheit nicht signifikant unterscheiden, ist die Gesamtänderung und damit die gesamte Optimierung der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften der Funktionsschichten deutlich größer als die jeweilige Messunsicherheit.

-

8 Ausblick

Bezüglich der Optimierung der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Sol-Gel-ITO- und -AZO-Funktionsschichten ergaben sich einige Ansatzpunkte für weiterführende Untersuchungen.

Um die Schichtanzahl von klassischen Sol-Gel-AZO-Funktionsschichten zu verringern, aber trotzdem Schichten mit den gleichen infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften herzustellen, wäre eine Erhöhung der Einzelschichtdicke wünschenswert, die z.B. durch eine Steigerung der Viskosität der AZO-Beschichtungslösungen erzielt werden kann. Neben einer Änderung des Rezeptes wäre auch denkbar, dass die Beschichtungslösungen während dem Beschichtungsvorgang beim Dip-Coating-Verfahren gekühlt werden, um die Viskosität zu erhöhen.

Bei ITO-Nanopartikel-Solen sind mehrere Ansatzpunkte für weitere Verbesserungen denkbar. Neben weiteren Stabilisatoren wäre es auch interessant, andere Vernetzer mit den verschiedenen Grundrezepten und Grundlösungsmitteln auszutesten. Neben GPTS kämen beispielsweise auch MPTS, TEOS, Methyltrimethoxysilan, 3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan und (3-Aminopropyl)triethoxysilan infrage [26, 30, 217, 301, 355]. Als weitere Grundlösungsmittel könnten beispielsweise auch 1-Propanol [243], Aminoethanol [354] oder Isopropoxyethanol [41, 242, 244, 276, 302] verwendet werden. In ersten Versuchen wurde die Verwendung von Isopropoxyethanol als Grundlösungsmittel bereits untersucht (siehe Anhang Tab. A.22 und Abb. A.7) und es scheint, dass Isopropoxyethanol ein vielversprechendes Grundlösungsmittel ist, welches in zukünftigen Untersuchungen in Kombination mit weiteren Stabilisatoren analysiert werden sollte.

Um Funktionsschichten auf der Basis von AZO-Nanopartikel-Solen mit kleineren Gesamtmissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen applizieren zu können, müssen die Zusammensetzung der Sole sowie die Dispergierungsprozesse dieser Sole deutlich optimiert werden. Evtl. führen andersartige Dispergierungsprozesse wie z.B. das Mahlen mittels Rührwerkskugelmöhlen zu geeigneteren Solen.

Bezüglich der Modellierungen der Reflexionsgrade anhand des Fit-Modells in SCOUT, welches aus dem erweiterten Drude-Modell, einem Kim-Oszillator und dem OJL-Modell besteht und der Modellierung der Ellipsometer-Daten können die jeweiligen Fit-Modelle noch erweitert bzw. optimiert werden, sodass sämtliche betrachteten Schichten über den gesamten vermessenen Spektralbereich modelliert werden können.

9 Anhang

Bei der Untersuchung von optischen Phänomenen hat man es mit Problemen der Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie zu tun. Diese Probleme können im Prinzip klassisch als auch konsequent quantenmechanisch behandelt werden. Allerdings kann eine Vielzahl praktisch relevanter Probleme durchaus erschöpfend auf dem klassischen Wege behandelt werden, ohne die Anwendung des komplizierten Apparates der Quantenmechanik [348]. Daher wird im Folgenden eine rein klassische Behandlung der Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Materie diskutiert. Diese Behandlung benutzt die Maxwell'schen-Gleichungen für die Beschreibung des Feldes und klassische Modelle für die in den Materialgleichungen auftretenden Materialkonstanten [348].

9.1 Herleitung der Maxwell-Relation

Das elektrische und magnetische Verhalten eines Materials kann über die Maxwell-Gleichungen

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{\text{FL}}}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (\text{A.1.1})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (\text{A.1.2})$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (\text{A.1.3})$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \mu \cdot \vec{j} + \mu_0 \mu \cdot \epsilon_0 \epsilon \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{A.1.4})$$

vollständig beschrieben werden [74]. Dabei stellt ρ_{FL} die Ladungsdichte der freien Ladungsträger, \vec{B} die magnetische Flussdichte, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{N}}{\text{A}^2}$ die magnetische Feldkonstante, μ die magnetische Suszeptibilität und \vec{j} die elektrische Stromdichte dar. Für die Herleitung der sog. Maxwell-Relation wird ein dielektrisches Material betrachtet, in welchem kein elektrischer Strom fließt, d.h. die elektrische Stromdichte ist $\vec{j} = 0$ und die Ladungsdichte der freien Ladungsträger ist ebenfalls $\rho_{\text{FL}} = 0$. Bildet man die Rotation von Gleichung (A.1.3) und setzt Gleichung (A.1.4) ein, erhält man folgende Gleichung:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\mu_0 \mu \cdot \epsilon_0 \epsilon \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (\text{A.1.5})$$

Die linke Seite dieser Gleichung kann über die Rechenregel $\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ ersetzt werden [349]. Da die Ladungsdichte der freien Ladungsträger in dieser Betrachtung $\rho_{\text{FL}} = 0$ ist, ist nach Gleichung (A.1.1) die Divergenz des elektrischen Feldes ebenfalls $\nabla \cdot \vec{E} = 0$. Daraus folgt schließlich die Gleichung

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \mu \cdot \epsilon_0 \epsilon \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (\text{A.1.6})$$

Betrachtet man eine allgemeine Wellengleichung $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$ erkennt man, dass die Gleichung (A.1.6.) die gleiche Form hat. Demnach beschreibt diese Gleichung eine elektromagnetische Welle mit der Phasengeschwindigkeit

$$\frac{1}{v^2} = \mu_0 \mu \cdot \varepsilon_0 \varepsilon \quad (\text{A.1.7})$$

Im Vakuum gilt $\mu = \varepsilon = 1$ [74], sodass die Geschwindigkeit v dieser elektromagnetischen Welle die Lichtgeschwindigkeit c darstellen muss, da die Beziehung

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \cdot \varepsilon_0}} = 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (\text{A.1.8})$$

gilt [56]. In einem Medium gilt $\mu \neq \varepsilon \neq 1$, sodass mit den Gleichungen (A.1.7) und (A.1.8) folgt, dass die Geschwindigkeit von elektromagnetischen Wellen in einem Medium mit

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu \cdot \varepsilon}} c \quad (\text{A.1.9})$$

gegeben ist.

Der komplexe Brechungsindex \tilde{n} eines Mediums wird definiert über das Verhältnis der Geschwindigkeit von elektromagnetischen Wellen im Vakuum zu der Geschwindigkeit von elektromagnetischen Wellen in einem Medium über die Gleichung [59]:

$$\tilde{n} = \frac{c}{v} \quad (\text{A.1.10})$$

Die Materialien die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, weisen eine magnetische Suszeptibilität von $\mu = 1$ auf, sodass aus den beiden vorangehenden Gleichungen (A.1.9) und (A.1.10) der Zusammenhang

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon} \quad (\text{A.1.11})$$

gefolgert werden kann. Dieser Zusammenhang zwischen dem komplexen Brechungsindex und der komplexen dielektrischen Funktion wird als Maxwell-Relation bezeichnet [56].

9.2 Herleitung des Brechungsgesetzes und der Fresnelschen Formeln

Um im Folgenden das Brechungsgesetz und die Fresnelschen-Gleichungen akkurat herzuleiten, muss zunächst das Verhalten von elektromagnetischen Wellen an der Grenzfläche zweier Medien betrachtet werden.

9.2.1 Brechungsgesetz

Trifft eine eben Welle der Form

$$\vec{E}_e = \vec{E}_{e0} \cdot e^{i(\omega_e t - \vec{q}_e \cdot \vec{s}_e)} \quad (\text{A.2.1})$$

auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes n_e und n_t regt die einfallende Welle die Atomelektronen zu erzwungenen Schwingungen an, wie das in Abb. A.1 mit Atomen an der Grenzfläche dargestellt ist. Der Index „e“ steht für „einfallend“, der Index „t“ für „transmittiert“ und der Index „r“ für „reflektiert“. \vec{E}_0 stellt allgemein die Amplitude, \vec{q} den Wellenvektor und \vec{s} den Ortsvektor dar. In dieser aus [114] entnommenen Abbildung ist die elektrische Dipolstrahlung des Atoms auf der linken Seite der Grenzfläche abschnittsweise in Hellgrau dargestellt. Die einfallende Welle teilt sich in einen reflektierten und einen transmittierten Anteil auf, da die

Sekundärwellen, die von den schwingenden Dipolen emittiert werden, sich einerseits konstruktiv mit der Primärwelle überlagern und sich andererseits auch als transmittierte Welle fortpflanzen.

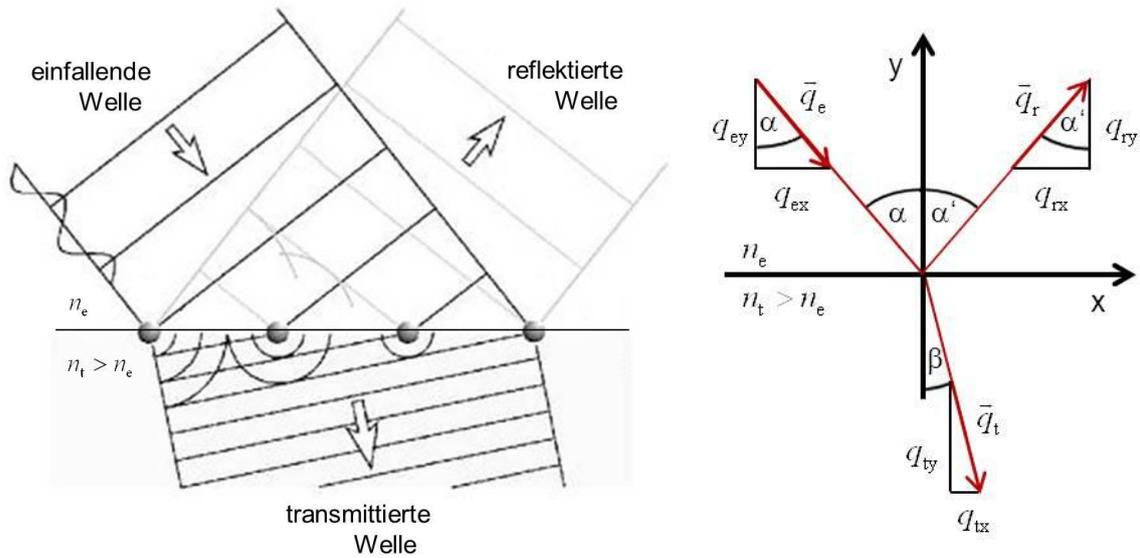


Abb. A.1: Links: Schematische Darstellung der Reflexion und Transmission von einfallenden elektromagnetischen Wellen aufgrund der Dipolstrahlung basierend auf erzwungenen Schwingungen der Atome (entnommen aus [114]). Rechts: Zerlegung der einfallenden (Index „e“), reflektierten (Index „r“) und transmittierten (Index „t“) Wellenvektoren in einen parallelen und senkrechten Anteil.

Die reflektierten bzw. transmittierten Wellen haben die Form:

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{r0} \cdot e^{i(\omega t - \vec{q}_r \cdot \vec{s}_r)} \quad \text{bzw.} \quad \vec{E}_t = \vec{E}_{t0} \cdot e^{i(\omega t - \vec{q}_t \cdot \vec{s}_t)} . \quad (\text{A.2.2})$$

Sowohl die elektrische als auch die magnetische Feldstärke \vec{E} und \vec{B} können in Tangentialkomponenten E_{ta} und B_{ta} die parallel zur Grenzfläche, und in Normalkomponenten E_n und B_n , die senkrecht zur Grenzfläche stehen, zerlegt werden. Die Felder werden zerlegt in $E = E_{ta} + E_n$ und $B = B_{ta} + B_n$. Bei einem Übergang der elektromagnetischen Wellen vom Medium 1 mit dem Brechungsindex n_e in das Medium 2 mit dem Brechungsindex n_t müssen die Tangentialkomponenten der elektrischen Feldstärke E_{ta} und die Normalkomponenten der magnetischen Feldstärke B_n stetig sein [59]:

$$E_{ta}(1) = E_{ta}(2) \quad \text{bzw.} \quad B_n(1) = B_n(2) . \quad (\text{A.2.3})$$

Für die weitere Betrachtung wird das Koordinatensystem so gewählt, dass die Grenzfläche der beiden betrachteten Medien in der x-z-Ebene und der Wellenvektor q_e der einfallenden Welle in der x-y-Ebene liegt, wie in Abb. A.1 rechts abgebildet. Die x-y-Ebene in dieser Abbildung, d.h. die Ebene die durch den Wellenvektor q_e und die Normale auf der Grenzfläche bestimmt ist, ist die sog. Einfallsebene. Aus der Stetigkeit der Tangentialkomponenten der elektrischen Feldstärke folgt für die einfallenden, reflektierten und transmittierten Wellen [59]:

$$E_{e,ta} + E_{r,ta} = E_{t,ta} . \quad (\text{A.2.4})$$

Für den Koordinatenursprung mit $\vec{s} = 0$ ergibt sich somit die Gleichung [59]:

$$\vec{E}_{0e,ta} \cdot e^{i(\omega t)} + \vec{E}_{0r,ta} \cdot e^{i(\omega t)} = \vec{E}_{0t,ta} \cdot e^{i(\omega t)} . \quad (\text{A.2.5})$$

Für beliebige Zeiten t hat diese Gleichung nur dann nichttriviale Lösungen, wenn

$$\omega_e \equiv \omega_r \equiv \omega_t \quad (\text{A.2.6})$$

gilt, d.h. wenn alle drei Wellen die gleiche Frequenz ω haben. Bei einem Übergang von elektromagnetischen Wellen von einem Medium ins andere mit unterschiedlichen Brechungsindizes, bei dem sich nur die Phasengeschwindigkeit $v_{\text{ph}} = c/n = \omega \cdot \lambda / (2\pi)$ ändert, kann sich daher nur die Wellenlänge λ und nicht die Frequenz ändern [59].

Da die Bedingung in Gleichung (A. 2.4) für beliebige Punkte \vec{s} der Grenzfläche gelten muss, folgt daraus, dass die Phasen der drei Wellen an jedem Ort der Grenzfläche \vec{s} gleich sein müssen. Mit der Gleichung (A.2.6) folgt daraus [59]:

$$\vec{q}_e \cdot \vec{s} = \vec{q}_r \cdot \vec{s} = \vec{q}_t \cdot \vec{s}. \quad (\text{A.2.7})$$

Die Grenzfläche der beiden Medien liegt in der x-z-Ebene, daher gilt

$$\begin{aligned} \vec{s} &= x\hat{e}_x + z\hat{e}_z, \\ \vec{q}_e &= q_{ex}\hat{e}_x + q_{ey}\hat{e}_y. \end{aligned} \quad (\text{A.2.8})$$

Setzt man für die Richtungen von q_t und q_r allgemein

$$\vec{q}_r = q_{rx}\hat{e}_x + q_{ry}\hat{e}_y + q_{rz}\hat{e}_z \quad \text{bzw.} \quad \vec{q}_t = q_{tx}\hat{e}_x + q_{ty}\hat{e}_y + q_{tz}\hat{e}_z \quad (\text{A.2.9})$$

an und setzt diese Gleichungen in Gleichung (A.2.7) ein, folgt mit den Gleichungen (A.2.8):

$$q_{ex}x = q_{rx}x + q_{rz}z = q_{tx}x + q_{tz}z. \quad (\text{A.2.10})$$

Diese Gleichung muss für beliebige Werte von x und z , d.h. für alle Punkte der Grenzfläche gelten, daher folgt [59]:

$$\begin{aligned} q_{ex} &= q_{rx} = q_{tx}, \\ q_{rz} &= q_{tz} = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.2.11})$$

Dieses Ergebnis bedeutet, dass auch die Wellenvektoren der reflektierten und transmittierten Wellen in der Einfallsebene liegen und sich somit alle drei Wellen in derselben Ebene fortpflanzen. Der Zeichnung in Abb. A.1 rechts (in der die Einfallsebene gleich der Bildebene ist) kann man folgende Relationen entnehmen:

$$\begin{aligned} q_{ex} &= q_e \sin \alpha, \\ q_{rx} &= q_r \sin \alpha', \\ q_{tx} &= q_t \sin \beta. \end{aligned} \quad (\text{A.2.12})$$

Für die Wellenvektoren in einem Medium mit dem Brechungsindex n gilt $q = n \cdot \omega / c$. Da in beiden Medien die Frequenz ω identisch ist, folgt zusammen mit $q_{ex} = q_{rx} = q_{tx}$, den Gleichungen (A.2.11) und (A.2.12) der Zusammenhang:

$$\frac{\sin \alpha}{c'_1} = \frac{\sin \alpha'}{c'_1} = \frac{\sin \beta}{c'_2}. \quad (\text{A.2.13})$$

Daraus folgt einerseits das Reflexionsgesetz, das besagt, dass der Einfallswinkel und der Reflexionswinkel identisch sind [350]:

$$\alpha = \alpha' . \quad (\text{A.2.13})$$

Andererseits folgt daraus, dass zwischen dem Einfallswinkel α der einfallenden Welle und dem Winkel β der gebrochenen Welle die Beziehung

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_t}{n_e} \quad (\text{A.2.14})$$

besteht, welche als das Snelliussches Brechungsgesetz bekannt ist [59].

9.2.2 Fresnelsche Formeln

Um Licht, welches unter schrägem Einfall an einer Probenoberfläche reflektiert oder transmittiert wird, zu beschreiben, wird die einfallende Welle bezüglich der Schwingungsrichtung des elektrischen Feldes in parallel- oder senkrecht-polarisierte Teilwellen aufgespalten (siehe Abb. A.2) [114]. Die sog. p- oder s-polarisierten Teilwellen zeigen ein unterschiedliches Verhalten. So pflanzen sich die p-polarisierten Teilwellen sowohl vom einfallenden als auch vom reflektierten Licht in der Einfallsebene fort. Die reflektierte s-polarisierte Teilwelle breitet sich dagegen in einer anderen Ebene aus als die einfallende (siehe Abb. A.2).

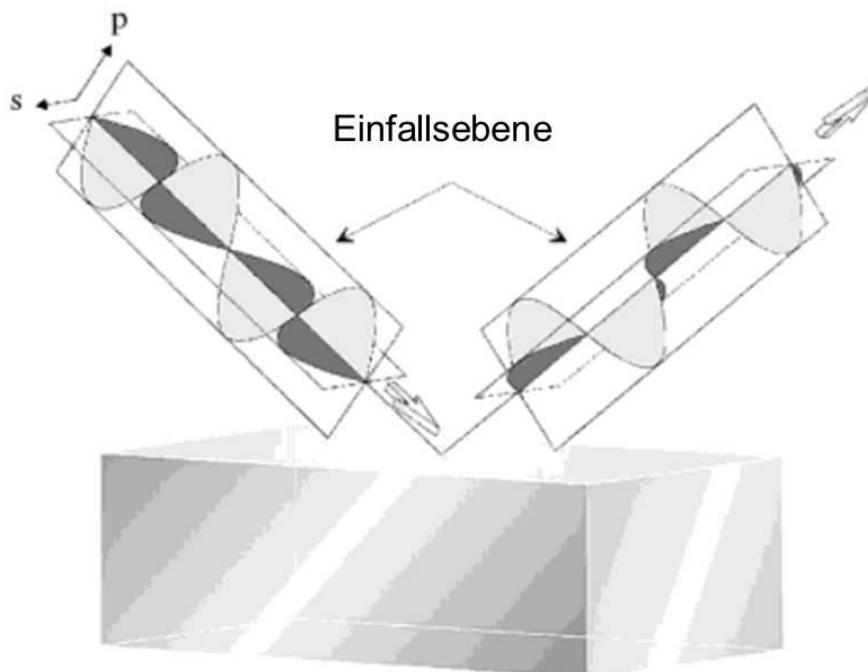


Abb. A.2: Schematische Darstellung der Reflexion von p- und s-polarisierten Teilwellen (entnommen aus [114]).

In der Abb. A.3 ist die Reflexion und Brechung von Licht über die Vektoren des elektrischen Feldes \vec{E} und magnetischen Feldes \vec{B} dargestellt.

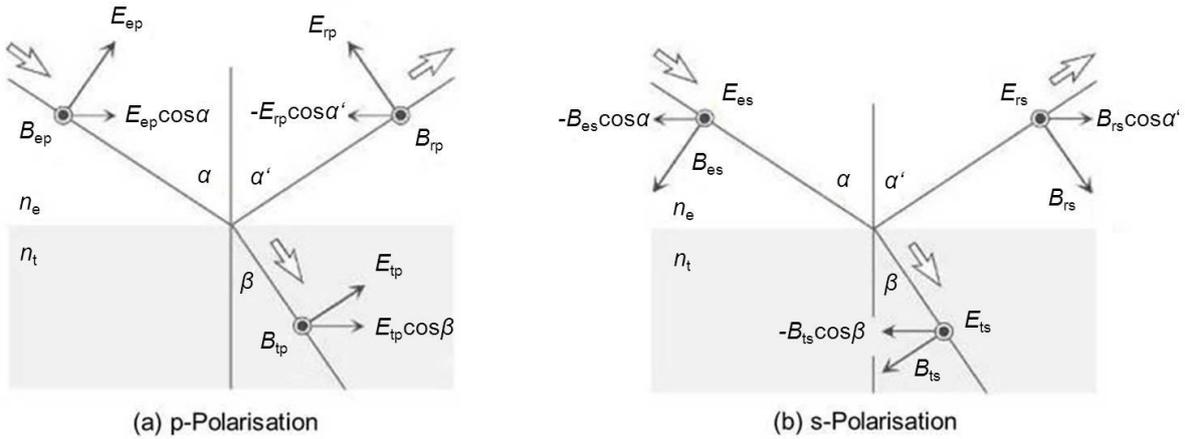


Abb. A.3: Schematische Darstellung der Reflexion und Brechung der elektrischen und magnetischen Felder \vec{E} und \vec{B} (entnommen aus [114]).

Bei p-polarisiertem Licht sind die Stetigkeitsbedingungen aus Gleichung (A.2.3) über die Gleichungen [114]:

$$E_{ep} \cos \alpha - E_{rp} \cos \alpha' = E_{tp} \cos \beta, \quad (\text{A.2.15})$$

$$B_{ep} + B_{rp} = B_{tp} \quad (\text{A.2.16})$$

gegeben. In einem Medium mit einem Brechungsindex n ist das elektrische mit dem magnetischen Feld über die Gleichung $B = En/c$ verknüpft [114], sodass Gleichung (A.2.16) umgeschrieben werden kann zu:

$$n_e(E_{ep} + E_{rp}) = n_t E_{tp}. \quad (\text{A.2.17})$$

Eliminiert man in den Gleichungen (A.2.15) und (A.2.17) E_{tp} und benutzt das Reflexionsgesetz (siehe Gleichung (A.2.13)), erhält man die Gleichung [114]:

$$\frac{E_{rp}}{E_{ep}} = \frac{n_t \cos \alpha - n_e \cos \beta}{n_t \cos \alpha + n_e \cos \beta}. \quad (\text{A.2.18})$$

Diese Gleichung entspricht dem Reflexionskoeffizienten für p-polarisiertes Licht, da der Reflexionskoeffizient über die Gleichung

$$r_p \equiv \frac{E_{rp}}{E_{ep}} = \frac{n_t \cos \alpha - n_e \cos \beta}{n_t \cos \alpha + n_e \cos \beta} \quad (\text{A.2.19})$$

definiert ist [114]. Wird dagegen in den Gleichungen (A.2.15) und (A.2.17) E_{tp} eliminiert, erhält man den Transmissionskoeffizienten für p-polarisiertes Licht:

$$t_p \equiv \frac{E_{tp}}{E_{ep}} = \frac{2n_e \cos \alpha}{n_t \cos \alpha + n_e \cos \beta}. \quad (\text{A.2.20})$$

Betrachtet man völlig analog s-polarisiertes Licht, sind die Stetigkeitsbedingungen über die Gleichungen

$$E_{es} + E_{rs} = E_{ts}, \quad (\text{A.2.21})$$

$$-B_{es} \cos \alpha + B_{rs} \cos \alpha' = -B_{ts} \cos \beta \quad (\text{A.2.22})$$

gegeben. Für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten für s-polarisiertes Licht ergibt sich damit [114]:

$$r_s \equiv \frac{E_{rs}}{E_{es}} = \frac{n_e \cos \alpha - n_t \cos \beta}{n_e \cos \alpha + n_t \cos \beta}, \quad (\text{A.2.23})$$

$$t_s \equiv \frac{E_{ts}}{E_{es}} = \frac{2n_e \cos \alpha}{n_e \cos \alpha + n_t \cos \beta}. \quad (\text{A.2.24})$$

Die Gleichungen (A.2.18), (A.2.20), (A.2.23) und (A.2.24) sind die sog. Fresnel-Gleichungen [59]. Der Reflexionsgrad ist nach Gleichung (2.15) über das Verhältnis der reflektierten Intensität zu der einfallenden Intensität definiert, sodass sich mit dem Zusammenhang $I = |E|^2$ zwischen der Intensität und der Amplitude des elektrischen Feldes für die Reflexionsgrade des s- und p-polarisierten Lichtes folgende Gleichungen ergeben [114]:

$$R_p \equiv \frac{I_{rp}}{I_{ep}} = \left| \frac{E_{rp}}{E_{ep}} \right|^2 = |r_p|^2, \quad (\text{A.2.25})$$

$$R_s \equiv \frac{I_{rs}}{I_{es}} = \left| \frac{E_{rs}}{E_{es}} \right|^2 = |r_s|^2. \quad (\text{A.2.26})$$

Für den senkrechten Einfall mit $\alpha = \beta$ ergibt sich

$$R = R_p = R_s = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (\text{A.2.27})$$

9.3 Bestimmung der Reflexionskoeffizienten in einer dünnen Schicht

Für eine Grenzfläche zwischen zwei Materialien, wie beispielsweise Luft und einem Substrat, können die komplexen Reflexionskoeffizienten r_p und r_s über die Fresnel-Gleichungen (siehe Kapitel 9.2.2) berechnet werden. Liegt dagegen eine einzelne dünne Schicht mit dem Brechungsindex \tilde{n}_1 auf einem Substrat mit dem Brechungsindex \tilde{n}_2 (siehe Abb. A.3.1) vor, kommt eine zweite Grenzfläche dazu und die Berechnung der Reflexionskoeffizienten ist komplexer, da Mehrfach-Reflexionen berücksichtigt werden müssen. Die Herleitung für die s- und p-polarisierten Teilwellen ist identisch, daher wird der Index „s“ bzw. „p“ erst am Ende der Herleitung wieder notiert. Wie bereits im Kapitel 2.2.3 diskutiert und in Abb. 2.6 zu sehen, treten bei dem hier betrachteten Mehrschichtsystem Mehrfach-Reflexionen auf. Neben dem Anteil r_{01} der direkt an der 1. Grenzfläche reflektiert wurde, gibt es weitere Teilstrahlen die ein oder mehrmals den dünnen Film durchlaufen und an der 2. Grenzfläche auch reflektiert werden. Der erste Teilstrahl, der nach einer Reflexion an der Grenzfläche reflektiert wurde und aus dem dünnen Film wieder transmittiert wird, weist beispielsweise eine Amplitude von $t_{01}r_{12}t_{10}$ auf. Da dieser Teilstrahl aber nicht mehr mit dem einfallenden Strahl in Phase ist, beinhaltet die komplexe Amplitude dieses ersten Teilstrahles den Faktor $e^{-i2\beta_{pT}}$. Dabei stellt β_{pT} die sog. Phasentiefe dar, die über die Gleichung [117]

$$\beta_{pT} = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{\lambda} \right) \cdot \tilde{n}_1 \cdot \cos \Phi_1 \quad (\text{A.3.1})$$

definiert ist und in die die Dicke d der Schicht eingeht. Um den gesamten Reflexionsstrahl zu erhalten, müssen die einzelnen Teilstrahlen addiert werden. Dies führt analog zu Kapitel 2.2.3 zu einer geometrischen Reihe mit der Lösung

$$r_{012} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12} \exp(-i2\beta_{PT})}{1 - r_{10}r_{12} \exp(-i2\beta_{PT})}. \quad (\text{A.3.2})$$

Da für die Fresnel Reflexionskoeffizienten die Beziehungen $r_{ab} = -r_{ba}$ und $t_{ba} = (1 - r_{ab}^2)/t_{ab}$ gelten [117], gilt für die p- bzw. s-polarisierten Teilwellen [114]:

$$r_{012,p} = \frac{r_{01,p} + r_{12,p} \exp(-i2\beta_{PT})}{1 + r_{01,p}r_{12,p} \exp(-i2\beta_{PT})} \quad \text{bzw.} \quad r_{012,s} = \frac{r_{01,s} + r_{12,s} \exp(-i2\beta_{PT})}{1 + r_{01,s}r_{12,s} \exp(-i2\beta_{PT})}. \quad (\text{A.3.3})$$

Besteht die zu untersuchende Probe aus mehr als einer Schicht, verläuft die Herleitung der Reflexionskoeffizienten analog, allerdings wird sie mit steigender Schichtanzahl deutlich aufwendiger.

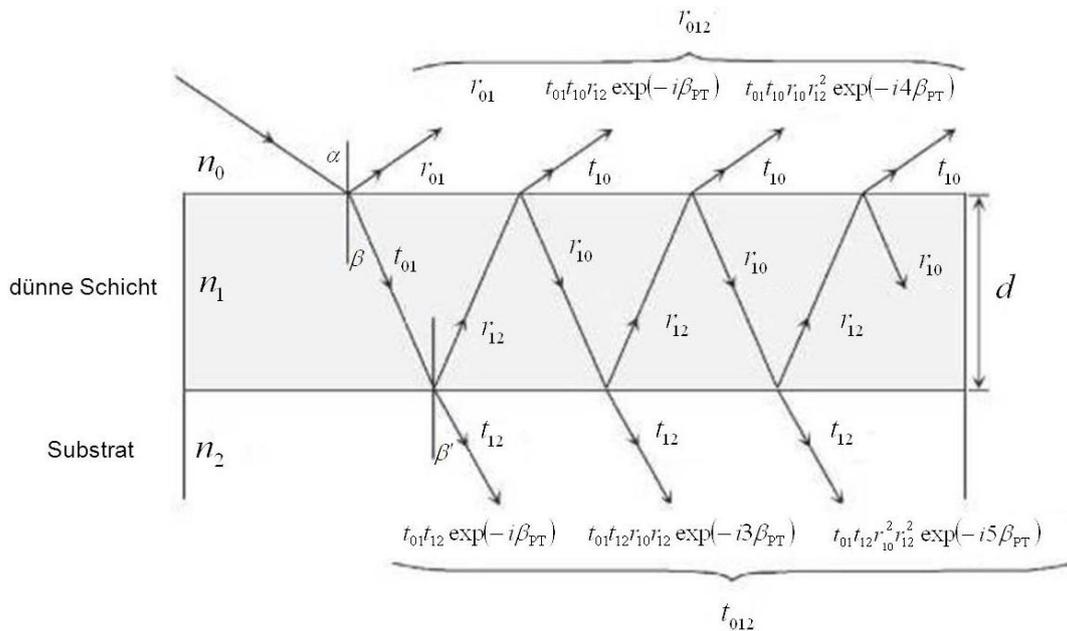


Abb. A.3.1: Schematische Darstellung eines optischen Modells für eine dünne Schicht auf einem Substrat (entnommen aus [114]).

9.4 Ergänzungen zu den theoretischen Grundlagen

9.4.1 Integral über die hemisphärisch-spektrale spezifische Ausstrahlung

Um die gesamte spezifische Ausstrahlung $M_{\text{schwarz}}(T)$ zu erhalten, in der die Strahlung aller Wellenlängen berücksichtigt ist, muss man die hemisphärisch-spektrale spezifische Ausstrahlung $M_{\lambda,\text{schwarz}}(\lambda, T)$ in Gleichung (2.8) über alle Wellenlängen integrieren:

$$M_{\text{schwarz}}(T) = \int_0^{\infty} M_{\lambda,\text{schwarz}}(\lambda, T) d\lambda = \int_0^{\infty} \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_B \cdot T}\right)} - 1} d\lambda. \quad (\text{A.4.1})$$

Für die Bestimmung dieses Integrals kann man die Substitution $\xi = (h \cdot c)/(\lambda \cdot k_b \cdot T)$ mit $d\xi/d\lambda = -(h \cdot c)/(\lambda^2 \cdot k_b \cdot T)$ verwenden, sodass das Integral folgende Form erhält:

$$M_{\text{schwarz}}(T) = \int_0^\infty 2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2 \cdot \frac{k^5 \cdot T^5}{h^5 \cdot c^5} \cdot \frac{\xi^5}{e^\xi - 1} \cdot \left(\frac{-h^2 \cdot c^2}{\xi^2 \cdot k^2 \cdot T^2} \right) \cdot \frac{k \cdot T}{h \cdot c} d\xi \quad (\text{A.4.2})$$

$$= \frac{2 \cdot \pi \cdot k^4 \cdot T^4}{h^3 \cdot c^2} \cdot \int_0^\infty \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi$$

Das Integral hat die Lösung $\int_0^\infty \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi = \frac{\pi^4}{15}$ [49], sodass für die gesamte spezifische Ausstrahlung,

die von einem Schwarzen Körper emittiert wird, folgende Gleichung gilt:

$$M_{\text{schwarz}}(T) = \frac{2 \cdot \pi^5 \cdot k_B^4}{15 \cdot h^3 \cdot c^2} \cdot T^4. \quad (\text{A.4.3})$$

9.4.2 Kirchhoffsche Beziehungen zwischen Absorptionsgrad und Emissionsgrad

Betrachtung der Einschränkungen der Kirchhoffschen Beziehungen zwischen Absorptions- und Emissionsgrad (entnommen aus [49]).

Größe	Gleichung	Einschränkung
Gerichtet-spektral	$\varepsilon_g(\lambda, \Theta, \varphi, T) = \alpha_g(\lambda, \Theta, \varphi, T)$	keine
Gerichtet-gesamt	$\varepsilon_g(\Theta, \varphi, T) = \alpha_g(\Theta, \varphi, T)$	Die einfallende Strahlung muss eine Spektralverteilung haben, die proportional der eines Schwarzen Körpers bei der Temperatur T ist: $I'_{\text{einfallend}}(\lambda, \Theta, \varphi) = c(\Theta, \varphi) \cdot I'_{\text{Schwarz}}(\lambda, T)$, oder $\varepsilon_g(\Theta, \varphi, T) = \alpha_g(\Theta, \varphi, T)$ sind unabhängig von der Wellenlänge (gerichtet-graue Oberfläche).
Hemisphärisch-spektral	$\varepsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T)$	Die einfallende Strahlung muss unabhängig vom Winkel sein, $I'_{\text{einfallend}}(\lambda) = c(\lambda)$ oder $\varepsilon_g(\lambda, T) = \alpha_g(\lambda, T)$ sind nicht vom Winkel abhängig (diffus-spektrale Oberfläche).
Hemisphärisch-gesamt	$\varepsilon(T) = \alpha(T)$	Die einfallende Strahlung muss unabhängig vom Winkel sein und eine Spektralverteilung proportional der eines Schwarzen Körpers bei der Temperatur T haben: $I'_{\text{einfallend}}(\lambda) = c \cdot I'_{\text{Schwarz}}(\lambda, T)$. Oder die einfallende Strahlung ist unabhängig vom Winkel und $\varepsilon_g(\Theta, \varphi, T) = \alpha_g(\Theta, \varphi, T)$ sind unabhängig von der Wellenlänge (gerichtet-graue Oberfläche). Oder die einfallende Strahlung aus jeder beliebigen Richtung hat eine Spektralverteilung proportional zu der eines Schwarzen Körpers mit der Temperatur T und $\varepsilon_g(\lambda, T) = \alpha_g(\lambda, T)$ sind unabhängig vom Winkel (diffus-spektrale Oberfläche). Oder $\varepsilon_g(T) = \alpha_g(T)$ sind unabhängig von der Wellenlänge und vom Winkel (diffus-graue Oberfläche).

9.5 Anhang der Auswertung

Zu Kap. 6.2.1.2.1: Abhängigkeit der Eigenschaften von Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten von den ausgewählten ITO-Nanopartikeln

Tab. A.1: Einfluss der gewählten Nanopartikel auf die hydrodynamischen Partikelgrößen in den Solen und die Gesamtreflexionsgrade, visuellen Transmissionsgrade, Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

Hersteller	Dotierungsgrad	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
Inframmat Advanced Materials	10 %	0.28	0.78	0.72	7.1
US Research Nanomaterials	10 %	0.28	0.31	0.72	75
	5 %	0.28	0.33	0.72	86
Nanostructured & Amorphous Materials	10 %	0.27	0.44	0.73	n.m.
	5 %	0.26	0.60	0.74	48
SkySpring Nanomaterials	10 %	0.21	0.54	0.79	n.m.
	5 %	0.26	0.28	0.74	125

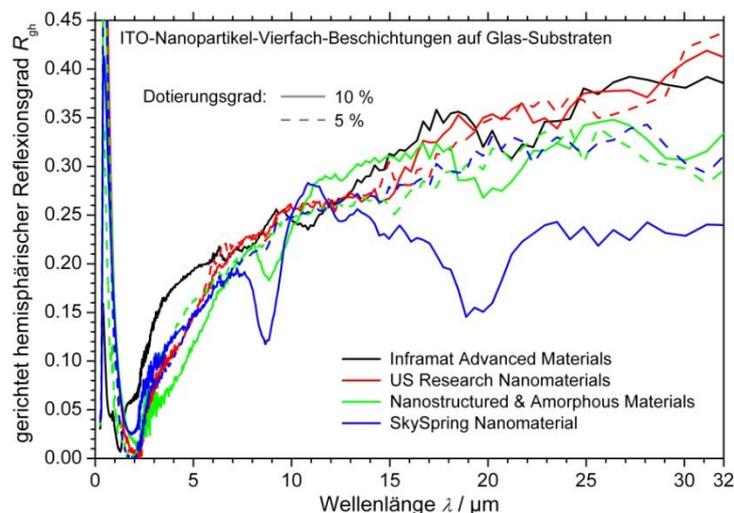


Abb. A.4: Abhängigkeit der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade von Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten von den gewählten ITO-Nanopartikeln.

Zu Kapitel 6.2.1.2.1: Abhängigkeit der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten von der Art der Reduzierung der verwendeten ITO-Nanopartikel

Tab. A.2: Einfluss der Art der Reduzierung auf die hydrodynamischen Partikelgrößen in den Solen und die Gesamtreflexionsgrade, visuellen Transmissionsgrade, Gesamtemissionsgrade und elektrischen Flächenwiderstände der applizierten Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

Art der Reduzierung	Dotierungsgrad	d_h [nm]	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
am ZAE	10 %	135	0.28	0.78	0.72	4.5
ab Werk	10 %	137	0.27	0.77	0.73	10.6

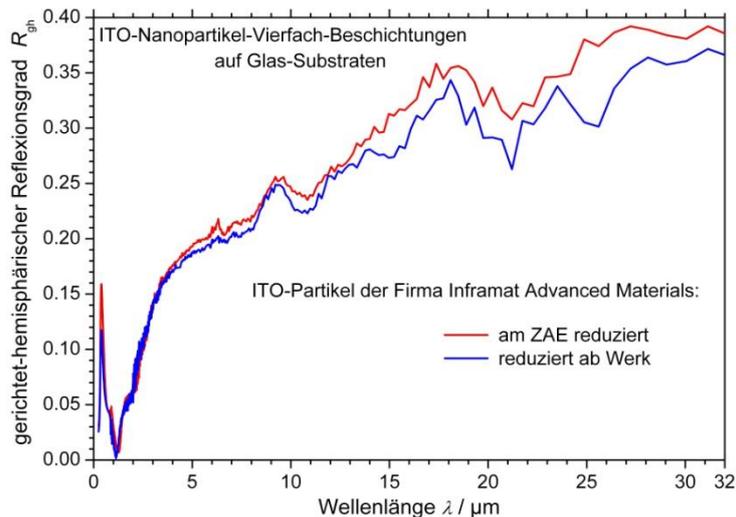


Abb. A.5: Vergleich der gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten die mit 10 % dotierten ITO-Partikeln der Firma Inframmat Advanced Materials hergestellt wurden. Einerseits wurden Nanopartikel verwendet, die unreduziert bezogen und am ZAE reduziert wurden, und andererseits bereits ab Werk reduzierte Partikel.

Zu Kapitel 6.2.1.3.1: Abhängigkeit der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten von der Dispergierungsstufe

Tab. A.3: Einfluss der Dispergierungsstufe des Sols auf die Gesamreflexionsgrade, visuellen Transmissionsgrade, Gesamtemissionsgrade und auf die elektrischen Flächenwiderstände von ITO-Nanopartikel-Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

Dispergierungsstufe	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
1 (undispergiert)	0.21	0.81	0.79	68.0
2 (nach 1. Ultraschallfinger-Behandlung)	0.23	0.81	0.77	66.0
3 (nach 1. Ultraschallbad-Behandlung)	0.25	0.80	0.75	60.6
4 (nach 2. Ultraschallfinger-Behandlung)	0.25	0.73	0.75	59.0
5 (nach 2. Ultraschallbad-Behandlung)	0.25	0.73	0.75	52.3
6 (nach 3. Ultraschallfinger-Behandlung)	0.25	0.73	0.75	51.1
7 (nach 3. Ultraschallbad-Behandlung)	0.25	0.73	0.75	51.0

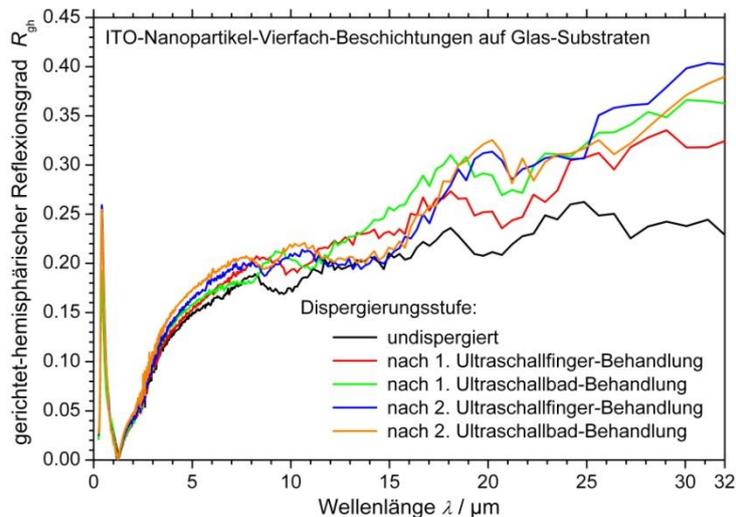


Abb. A.6: Abhängigkeit des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades von Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten von der Dispergierungsstufe der verwendeten redispergierten ITO-Nanopartikel-Sole.

Zu Kapitel 6.2.1.3.2 Einfluss der Variation der Schwingungsamplituden bei der Ultraschallbehandlung auf Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten

Tab. A.4: Einfluss der verwendeten Schwingungsamplitude bei der Ultraschallfinger-Behandlung auf die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten.

Schwingungsamplitude	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
20 %	0.30	0.84	0.70	13.3
50 %	0.30	0.85	0.69	8.1
100 %	0.29	0.85	0.71	11.4

Zu Kapitel 6.2.1.5: Optimierung der Sol-Zusammensetzung

Um eine Auswahl bezüglich der Stabilisatoren treffen zu können, die mit den neun verschiedenen Lösungsmittel bzw. –gemischen untersucht werden sollten, wurden zunächst Sole nach dem Grundrezept „A“ mit Ethanol und dem entsprechenden Stabilisator hergestellt und die präparierten Funktionsschichten charakterisiert. Dabei wurde das Grundrezept „A“ mit Ethanol verwendet, da einerseits das bisherige Standardrezept auf dem Grundrezept „A“ mit Ethanol basiert und andererseits mit diesem Rezept und Ethanol Funktionsschichten mit tendenziell besseren infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften hergestellt werden konnten als mit dem Grundrezept „B“ oder „C“. Um dies zu veranschaulichen sind in Tab. A.5 die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC- sowie Vier- und Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten gegenüber gestellt, die nach dem Grundrezept „A“, „B“ bzw. „C“ mit Ethanol und TODS hergestellt wurden.

Tab. A.5: Vergleich der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Beschichtungen, die mit dem Grundrezept „A“ bzw. „B“ hergestellt wurden.

Grundrezept	Funktionsschicht	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
„A“	Einfach PC	0.34	0.84	0.66	57.2
	Vierfach Glas	0.28	0.78	0.72	7.1
	Dreifach Glas	0.29	0.82	0.71	10.3
„B“	Einfach PC	0.29	0.84	0.71	88.0
	Vierfach Glas	0.31	0.84	0.69	11.4
	Dreifach Glas	0.30	0.87	0.70	18.3
„C“	Einfach PC	0.29	0.75	0.71	38.5
	Vierfach Glas	0.26	0.30	0.74	11.9
	Dreifach Glas	0.28	0.45	0.72	18.6

Basierend auf den Veröffentlichungen [25 - 27, 30, 31, 41, 42, 47, 147, 217, 233, 238 - 243, 245, 248, 249, 276, 301, 303, 305, 351 - 358, 361, 362], wurden Stabilisatoren ausgewählt und getestet, ob mit diesen stabile und beschichtungsfähige ITO-Nanopartikel-Sole hergestellt werden können, die zu Funktionsschichten mit möglichst geringen Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führen. Mit manchen Stabilisatoren konnten keine stabilen bzw. keine beschichtungsfähige Sole hergestellt werden. Diese Stabilisatoren sind in Tab. A.6 aufgelistet.

Tab. A.6: Liste der getesteten Stabilisatoren, die nicht zu stabilen oder beschichtungsfähigen ITO-Nanopartikel-Solen geführt haben.

Stabilisator	Eigenschaften des Sol
Ammoniumacetat	Teils stabil, kaum beschichtungsfähig
Ammoniumnitrat	Instabil
Natriumacetat	Instabil
Aluminiumacetat	Instabil
Tween® 80	Stabil, nicht beschichtungsfähig
Polyvinylacetat	Nicht beschichtungsfähig
Polyvinylalkohol	Nicht beschichtungsfähig
Pelargonsäure	Teils stabil, kaum beschichtungsfähig
Caprinsäure	Teils stabil, kaum beschichtungsfähig
Stearinsäure	Teils stabil, kaum beschichtungsfähig
Adipinsäure	Teils stabil, kaum beschichtungsfähig

Die Stabilisatoren mit denen zwar stabile, beschichtungsfähige Sole hergestellt werden konnten, die aber zu Funktionsschichten führen, die zu hohe Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweisen, sind in Tab. A.7 aufgelistet. Diese Stabilisatoren wurden nicht weiter untersucht.

Sämtliche Stabilisatoren, die zu ITO-Nanopartikel-Funktionsschichten mit vergleichsweise niedrigen Gesamtemissionsgraden und elektrischen Flächenwiderständen führten, wurden mit anderen Grundrezepten und Grundlösungsmitteln getestet. Diese Untersuchungen sind in Kapitel 6.2.1.5 diskutiert.

Tab. A.7: Liste der Stabilisatoren, die zwar mit dem Grundrezept „A“ mit Ethanol zu stabilen, beschichtungsfähigen Solen führten, mit denen allerdings nur ITO-Nanopartikel-Funktionsschichten hergestellt werden konnten, die zu hohe Gesamtemissionsgrade und elektrische Flächenwiderstände aufweisen.

getesteter Stabilisator	Funktionsschicht	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [kΩ/sq]
Ameisensäure	Einfach auf PC	0.25	0.80	0.75	n.m.
	Vierfach auf Glas	0.18	0.49	0.82	270
	Dreifach auf Glas	0.19	0.56	0.81	n.m.
Hexansäure	Einfach auf PC	0.22	0.75	0.78	124
	Vierfach auf Glas	0.19	0.43	0.81	118
	Dreifach auf Glas	0.19	0.41	0.81	150
Zitronensäure	Einfach auf PC	0.24	0.44	0.76	24
	Vierfach auf Glas	0.18	0.09	0.82	48
	Dreifach auf Glas	0.19	0.14	0.81	33
Essigsäure	Einfach auf PC	0.23	0.84	0.77	168
	Vierfach auf Glas	0.16	0.53	0.84	57
	Dreifach auf Glas	0.16	0.62	0.84	54
Salzsäure	Einfach auf PC	0.26	0.50	0.74	39
	Vierfach auf Glas	0.20	0.185	0.80	29
	Dreifach auf Glas	0.20	0.25	0.80	55
β-Analin	Einfach auf PC	0.21	0.85	0.79	199
	Vierfach auf Glas	0.14	0.65	0.86	146
	Dreifach auf Glas	0.15	0.72	0.85	239
Gerbsäure	Einfach auf PC	0.20	0.75	0.80	83
	Vierfach auf Glas	0.16	0.41	0.84	38
	Dreifach auf Glas	0.16	0.51	0.84	50
Methylacetylaceton	Einfach auf PC	0.22	0.85	0.78	257
	Vierfach auf Glas	0.17	0.68	0.83	80
	Dreifach auf Glas	0.18	0.74	0.82	136
Tetramethylammonium-hydroxid-pentahydrat	Einfach auf PC	0.25	0.79	0.75	n.m.
	Vierfach auf Glas	0.22	0.24	0.78	37
	Dreifach auf Glas	0.23	0.32	0.77	35
2-(2-Methoxyethoxy)-essigsäure	Einfach auf PC	0.27	0.87	0.73	65.4
	Vierfach auf Glas	0.24	0.71	0.76	16.5
	Dreifach auf Glas	0.25	0.76	0.75	26.8
Valeriansäure	Einfach auf PC	0.27	0.66	0.73	106.4
	Vierfach auf Glas	0.20	0.19	0.80	14.8
	Dreifach auf Glas	0.20	0.24	0.80	17.4

Tab. A.8: Mittels DLS-Messungen bestimmte hydrodynamische Partikelgrößen der ITO-Nanopartikel in den 81 verschiedenen hergestellten Solen.

d_h [nm]	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	135	154	128	129	148	188	152	171	200
AcAc	137	163	138	135	151	147	224	166	198
PVP	144	163	167	529	480	285	4323	169	203
1,4-Butandiol	146	144	154	306	391	270	3794	164	454
Diacetyl	134	147	150	253	228	247	3696	171	197
TODS + AcAc	171	211	209	135	164	165	149	161	175
TODS + PVP	127	163	203	344	316	330	158	161	200
TODS + 1,4-Butandiol	162	181	166	300	158	178	164	165	196
TODS + Diacetyl	271	173	167	347	148	190	154	169	206

Tab. A.9: Gesamtemissionsgrade der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, die mit den 81 verschiedenen hergestellten Solen appliziert wurden. Die Werte, die kleiner sind als die des bisherigen Standardrezeptes (in Blau gezeigt), sind grau hinterlegt. Alle Werte, die je Lösungsmittel kleiner sind als die Werte des TODS stabilisierten Sols, sind in Rot dargestellt.

ϵ_{ges} (300 K)	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	0.66	0.70	0.77	0.71	0.77	0.65	0.71	0.70	-
AcAc	0.70	0.75	0.74	0.71	0.77	0.65	0.77	-	-
PVP	0.71	0.73	0.76	0.77	0.73	0.68	0.76	-	0.78
1,4-Butandiol	0.72	0.77	0.72	0.77	0.71	0.85	0.73	-	0.82
Diacetyl	0.76	0.76	0.70	0.70	0.76	0.68	-	-	0.73
TODS + AcAc	0.70	0.72	0.66	0.76	0.77	0.71	-	0.71	-
TODS + PVP	0.71	0.73	0.74	0.70	0.75	0.73	0.73	0.68	-
TODS + 1,4-Butandiol	0.69	0.70	0.69	0.72	0.74	0.68	0.66	0.68	0.68
TODS + Diacetyl	0.71	0.73	0.66	0.71	0.76	0.64	-	0.68	0.74

Tab. A.10: Elektrische Flächenwiderstände der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, die mit den 81 verschiedenen hergestellten Sols appliziert wurden. Die Werte, die kleiner sind als die des bisherigen Standardrezeptes (in Blau gezeigt), sind grau hinterlegt. Alle Werte, die je Lösungsmittel kleiner sind als die Werte des TODS stabilisierten Sols, sind in Rot dargestellt.

R_{sq} [k Ω /sq]	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	57.2	38.1	93.0	88.0	69.1	15.6	38.5	63.2	-
AcAc	78.0	66.8	87.0	37.7	43.4	12.5	62.5	-	-
PVP	56.3	45.1	114.5	n.m.	113.2	17.7	75.3	-	29.8
1,4-Butandiol	80.0	116.0	73.0	364.3	56.7	186.7	130.0		41.4
Diacetyl	109.6	83.1	48.9	13.4	39.2	24.5	-	-	68
TODS + AcAc	48.3	61.7	30.5	118.5	84.7	22.3	-	45.0	-
TODS + PVP	363.4	44.6	33.3	20.4	39.4	40.5	100.0	46.3	-
TODS + 1,4-Butandiol	26.3	46.9	19.5	35.6	52.7	15.8	55.1	32.3	24.5
TODS + Diacetyl	174.2	51.5	28.7	25.1	64.6	9.0	60.5	28.9	20.3

Tab. A.11: Visuelle Transmissionsgrade der ITO-Nanopartikel-Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten, die mit den 81 verschiedenen hergestellten Sols appliziert wurden.

T_{vis}	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	0.84	0.88	0.87	0.84	0.87	0.82	0.75	0.80	-
AcAc	0.85	0.86	0.87	0.55	0.84	0.77	0.78	-	-
PVP	0.82	0.80	0.74	0.78	0.77	0.62	0.68	-	0.67
1,4-Butandiol	0.84	0.86	0.81	0.81	0.69	0.77	0.76	-	0.80
Diacetyl	0.87	0.86	0.83	0.74	0.82	0.73	-	-	0.80
TODS + AcAc	0.87	0.88	0.84	0.87	0.86	0.82	-	0.81	-
TODS + PVP	0.87	0.87	0.80	0.83	0.85	0.73	0.76	0.79	-
TODS + 1,4-Butandiol	0.86	0.88	0.85	0.85	0.88	0.85	0.80	0.78	0.79
TODS + Diacetyl	0.89	0.88	0.84	0.83	0.85	0.86	-	0.79	0.74

Tab. A.12: Gesamtemissionsgrade der ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit den 81 verschiedenen hergestellten Sols appliziert wurden. Die Werte, die kleiner sind als die des bisherigen Standardrezeptes (in Blau gezeigt), sind grau hinterlegt. Alle Werte, die je Lösungsmittel kleiner sind als die Werte des TODS stabilisierten Sols, sind in Rot dargestellt.

ϵ_{ges} (300 K)	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	0.72	0.72	0.76	0.69	0.71	0.80	0.74	0.73	0.76
AcAc	0.76	0.81	0.80	0.80	0.78	0.79	0.82	0.81	0.84
PVP	0.80	0.83	0.81	0.83	0.82	0.85	0.81	0.80	0.82
1,4-Butandiol	0.80	0.82	0.79	0.82	0.83	0.83	0.79	0.80	0.83
Diacetyl	0.81	0.82	0.80	0.83	0.79	0.83	0.79	0.81	0.82
TODS + AcAc	0.76	0.73	0.73	0.74	0.74	0.75	0.73	0.75	0.76
TODS + PVP	0.72	0.73	0.76	0.75	0.75	0.79	0.77	0.74	0.76
TODS + 1,4-Butandiol	0.74	0.71	0.74	0.74	0.69	0.77	0.74	0.72	0.75
TODS + Diacetyl	0.73	0.72	0.74	0.75	0.74	0.75	0.72	0.72	0.75

Tab. A.13: Elektrische Flächenwiderstände der ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit den 81 verschiedenen hergestellten Sols appliziert wurden. Die Werte, die kleiner sind als die des bisherigen Standardrezeptes (in Blau gezeigt), sind grau hinterlegt. Alle Werte, die je Lösungsmittel kleiner sind als die Werte des TODS stabilisierten Sols, sind in Rot dargestellt.

R_{sq} [k Ω /sq]	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	7.1	17.9	7.6	11.4	28.8	55.7	11.9	37.2	12.1
AcAc	15.6	20.9	8.9	28.2	75.8	17.0	15.0	21.2	13.0
PVP	6.8	8.1	11.6	22.3	35.3	n.m.	6.6	15.5	6.8
1,4-Butandiol	7.2	14.7	7.2	42.6	26.8	71.2	5.5	10.8	7.3
Diacetyl	7.2	15.8	6.7	4.7	12.1	57.3	10.1	27.3	10.9
TODS + AcAc	12.5	4.7	10.6	19.2	11.8	24.4	11.9	13.2	15.0
TODS + PVP	100.	7.6	5.0	6.3	9.7	5.5	15.5	13.9	11.6
TODS + 1,4-Butandiol	7.7	7.4	6.9	14.7	7.2	19.1	21.0	18.8	16.8
TODS + Diacetyl	8.7	11.3	6.8	12.2	15.5	19.7	25.7	18.4	11.4

Tab. A.14: Visuelle Transmissionsgrade der ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit den 81 verschiedenen hergestellten Solen appliziert wurden.

T_{vis}	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	0.78	0.77	0.77	0.84	0.80	0.92	0.30	0.33	0.65
AcAc	0.82	0.78	0.73	0.76	0.83	0.74	0.69	0.68	0.65
PVP	0.45	0.62	0.49	0.63	0.63	0.75	0.35	0.52	0.28
1,4-Butandiol	0.72	0.66	0.46	0.71	0.57	0.74	0.35	0.49	0.27
Diacetyl	0.47	0.67	0.49	0.50	0.76	0.73	0.43	0.72	0.45
TODS + AcAc	0.79	0.74	0.78	0.87	0.85	0.85	0.52	0.54	0.71
TODS + PVP	0.80	0.75	0.67	0.78	0.82	0.65	0.55	0.37	0.62
TODS + 1,4-Butandiol	0.75	0.79	0.78	0.83	0.80	0.84	0.63	0.53	0.62
TODS + Diacetyl	0.83	0.80	0.80	0.82	0.85	0.83	0.66	0.42	0.63

Tab. A.15: Gesamtemissionsgrade der ITO-Nanopartikel-Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit den 81 verschiedenen hergestellten Solen appliziert wurden. Die Werte, die kleiner sind als die des bisherigen Standardrezeptes (in Blau gezeigt), sind in Grau hinterlegt. Alle Werte, die je Lösungsmittel kleiner sind als die Werte des TODS stabilisierten Sols, sind in Rot dargestellt.

ϵ_{ges} (300 K)	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	0.71	0.72	0.74	0.70	0.75	0.82	0.72	0.73	0.75
AcAc	0.79	0.82	0.79	0.81	0.80	0.78	0.82	0.81	0.84
PVP	0.80	0.81	0.81	0.83	0.82	0.88	0.81	0.83	0.82
1,4-Butandiol	0.79	0.81	0.79	0.83	0.82	0.81	0.81	0.82	0.76
Diacetyl	0.81	0.81	0.80	0.82	0.79	0.87	0.82	0.81	0.82
TODS + AcAc	0.78	0.73	0.74	0.77	0.78	0.79	0.74	0.73	0.74
TODS + PVP	0.71	0.73	0.74	0.76	0.77	0.80	0.76	0.75	0.76
TODS + 1,4-Butandiol	0.73	0.72	0.73	0.76	0.70	0.77	0.73	0.70	0.74
TODS + Diacetyl	0.74	0.73	0.73	0.77	0.76	0.76	0.73	0.73	0.73

Tab. A.16: Elektrische Flächenwiderstände der ITO-Nanopartikel-Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit den 81 verschiedenen hergestellten Solen appliziert wurden. Die Werte, die kleiner sind als die des bisherigen Standardrezeptes (in Blau gezeigt), sind in Grau hinterlegt. Alle Werte, die je Lösungsmittel kleiner sind als die Werte des TODS stabilisierten Sols, sind in Rot dargestellt.

R_{sq} [kΩ/sq]	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	10.3	27.5	9.8	18.3	45.9	87.4	18.6	24.3	21.6
AcAc	18.9	43.6	12.9	88.0	111.8	28.7	25.5	37.1	19.6
PVP	6.0	13.0	16.2	26.1	53.0	n.m.	10.8	56.3	10.3
1,4-Butandiol	11.3	20.8	9.0	91.3	48.9	109.6	9.7	20.0	10.5
Diacetyl	9.8	25.7	8.3	10.5	19.0	176.2	17.1	83.3	10.8
TODS + AcAc	22.9	8.1	35.3	37.5	19.7	35.3	54.5	40.9	31.0
TODS + PVP	20.6	10.3	11.9	16.5	17.8	12.6	23.5	20.5	11.6
TODS + 1,4-Butandiol	11.8	12.8	29.1	22.8	11.8	29.1	30.0	32.4	27.3
TODS + Diacetyl	17.6	16.9	30.8	20.6	27.4	30.8	34.5	55.5	13.8

Tab. A.17: Visuelle Transmissionsgrade der ITO-Nanopartikel-Dreifach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit den 81 verschiedenen hergestellten Solen appliziert wurden.

T_{vis}	„A“ mit Ethanol	„A“ mit Methanol	„A“ mit IPA	„B“ mit Ethanol	„B“ mit Methanol	„B“ mit IPA	„C“ mit Ethanol	„C“ mit Methanol	„C“ mit IPA
TODS	0.82	0.82	0.81	0.87	0.84	0.93	0.45	0.43	0.71
AcAc	0.79	0.82	0.77	0.80	0.86	0.80	0.73	0.73	0.72
PVP	0.58	0.70	0.59	0.65	0.69	0.84	0.45	0.64	0.38
1,4-Butandiol	0.76	0.71	0.51	0.73	0.62	0.77	0.45	0.58	0.36
Diacetyl	0.57	0.73	0.56	0.57	0.79	0.80	0.58	0.77	0.30
TODS + AcAc	0.82	0.78	0.82	0.89	0.87	0.87	0.65	0.71	0.76
TODS + PVP	0.83	0.80	0.73	0.81	0.85	0.73	0.65	0.51	0.63
TODS + 1,4-Butandiol	0.79	0.82	0.78	0.85	0.83	0.85	0.66	0.63	0.71
TODS + Diacetyl	0.86	0.83	0.80	0.85	0.87	0.86	0.64	0.73	0.74

Tab. A.18: Vergleich der infrarot-optischen Eigenschaften der ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit dem Grundlösungsmittel IPA, aber unterschiedlichen Grundrezepten (und Stabilisatoren) hergestellt wurden.

Grundrezept mit IPA	Stabilisator	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
„A“	TODS	0.24	0.77	0.76	7.6
„B“	TODS	0.31	0.92	0.69	55.7
„A“	AcAc	0.20	0.73	0.80	8.9
„B“	AcAc	0.20	0.74	0.80	17.0
„A“	PVP	0.19	0.49	0.81	11.6
„B“	PVP	0.17	0.75	0.83	n.m.
„A“	1.4-Butandiol	0.21	0.46	0.79	7.2
„B“	1.4-Butandiol	0.18	0.74	0.82	71.2
„A“	Diacetyl	0.20	0.49	0.80	6.7
„B“	Diacetyl	0.17	0.73	0.83	57.3

Tab. A.19: Vergleich der infrarot-optischen Eigenschaften der ITO-Nanopartikel-Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit dem Grundlösungsmittel Ethanol, aber unterschiedlichen Grundrezepten (und Stabilisatoren) hergestellt wurden.

Grundrezept mit Ethanol	Stabilisator	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ϵ_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
„A“	TODS	0.28	0.78	0.72	7.1
„B“	TODS	0.31	0.84	0.69	11.4
„A“	AcAc	0.19	0.82	0.81	15.6
„B“	AcAc	0.20	0.76	0.80	28.2
„A“	PVP	0.17	0.45	0.83	6.8
„B“	PVP	0.17	0.63	0.83	22.3
„A“	1.4-Butandiol	0.18	0.72	0.82	7.2
„B“	1.4-Butandiol	0.18	0.71	0.82	42.6
„A“	Diacetyl	0.18	0.47	0.82	7.2
„B“	Diacetyl	0.17	0.50	0.83	4.7

Tab. A.20: Vergleich der infrarot-optischen Eigenschaften der Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten, die mit dem Grundlösungsmittel Methanol, aber unterschiedlichen Grundrezepten (und Stabilisatoren) hergestellt wurden.

Grundrezept mit Methanol	Stabilisator	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
„A“	TODS	0.28	0.77	0.72	17.9
„B“	TODS	0.29	0.80	0.71	28.8
„A“	AcAc	0.19	0.78	0.81	20.9
„B“	AcAc	0.22	0.83	0.78	75.8
„A“	PVP	0.17	0.62	0.83	8.1
„B“	PVP	0.18	0.63	0.82	35.3
„A“	1.4-Butandiol	0.18	0.66	0.82	14.7
„B“	1.4-Butandiol	0.17	0.57	0.83	26.8
„A“	Diacetyl	0.18	0.67	0.82	15.8
„B“	Diacetyl	0.17	0.76	0.83	12.1

Zu Kapitel 6.2.2.2: Geeignete Stabilisatoren für AZO-Nanopartikel-Sole

Tab. A.21: Liste der getesteten Stabilisatoren, die nicht zu stabilen oder beschichtungsfähigen AZO-Nanopartikel-Solen geführt haben.

Stabilisator	Eigenschaften des Sol
Ameisensäure	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Valeriansäure	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Hexansäure	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Pelargonsäure	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Caprinsäure	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Stearinsäure	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Bernsteinsäure	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Adipinsäure	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Zitronensäure	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Polyvinylacetat	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Polyvinylalkohol	Sol nicht stabil, nicht beschichtbar
Phosphorsäure	Sol nur teils stabil, nicht beschichtbar

Zu Kapitel 8: Ausblick

Neben den drei untersuchten Grundlösungsmitteln Ethanol, Methanol und IPA wurde in Anlehnung an [41, 242, 244, 276, 302] auch Isopropoxyethanol als Grundlösungsmittel in ersten Versuchen getestet. In Tab. A.22 sind die infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften von Einfach-Beschichtungen auf PC- und Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten gezeigt, die mit Solen nach dem Grundrezept „A“ bzw. „B“ mit Isopropoxyethanol und TODS hergestellt worden sind. Zum Vergleich sind die Daten des bisherigen Standardrezeptes ebenfalls dargestellt. Die dazugehörenden gerichtethemisphärischen Reflexionsgrade sind in Abb. A.7 gezeigt.

Tab A.22: Infrarot-optische und elektrische Eigenschaften von Funktionsschichten, die mit einem alternativen Grundlösungsmittel Isopropoxyethanol hergestellt worden sind. Zum Vergleich sind die Daten des bisherigen Standardrezeptes ebenfalls dargestellt.

Funktions-schicht	Sol-Zusammensetzung	R_{ges} (300 K)	T_{vis}	ε_{ges} (300 K)	R_{sq} [k Ω /sq]
Einfach-Beschichtung auf PC-Substraten	Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	0.34	0.84	0.66	57.2
	Grundrezept „A“ mit Isopropoxyethanol und TODS	0.31	0.83	0.69	16.2
	Grundrezept „B“ mit Isopropoxyethanol und TODS	0.33	0.82	0.67	3.7
Vierfach-Beschichtung auf Glas-Substraten	Grundrezept „A“ mit Ethanol und TODS	0.28	0.78	0.72	7.1
	Grundrezept „A“ mit Isopropoxyethanol und TODS	0.24	0.69	0.76	7.7
	Grundrezept „B“ mit Isopropoxyethanol und TODS	0.22	0.71	0.78	9.1

Betrachtet man diese Daten stellt man fest, das die Gesamtemissionsgrade aller Funktionsschichten, die mit Solen welche Isopropoxyethanol enthalten hergestellt wurden, größer sind als die Gesamtemissionsgrade die mit dem bisherigen Standardrezept erzielt werden können. Allerdings weisen die Einfach-Beschichtungen auf PC-Substraten (im Gegensatz zu den Vierfach-Beschichtungen auf Glas-Substraten) deutlich kleinere elektrische Flächenwiderstände auf, wenn sie mit Solen die Isoproxyethanol enthalten hergestellt wurden. Das Sol nach dem Grundrezept „B“ mit Isoproxyethanol und TODS führt sogar zu einer Einfach-Beschichtung auf PC, die mit 3.7 k Ω /sq den kleinsten elektrischen Flächenwiderstand aufweist, der im Rahmen dieser Arbeit mit Nanopartikel-Solen erzielt werden konnte.

Daher scheint Isopropoxyethanol ein vielversprechendes Grundlösungsmittel zu sein, welches in zukünftigen Untersuchungen in Kombination mit weiteren Stabilisatoren analysiert werden sollte.

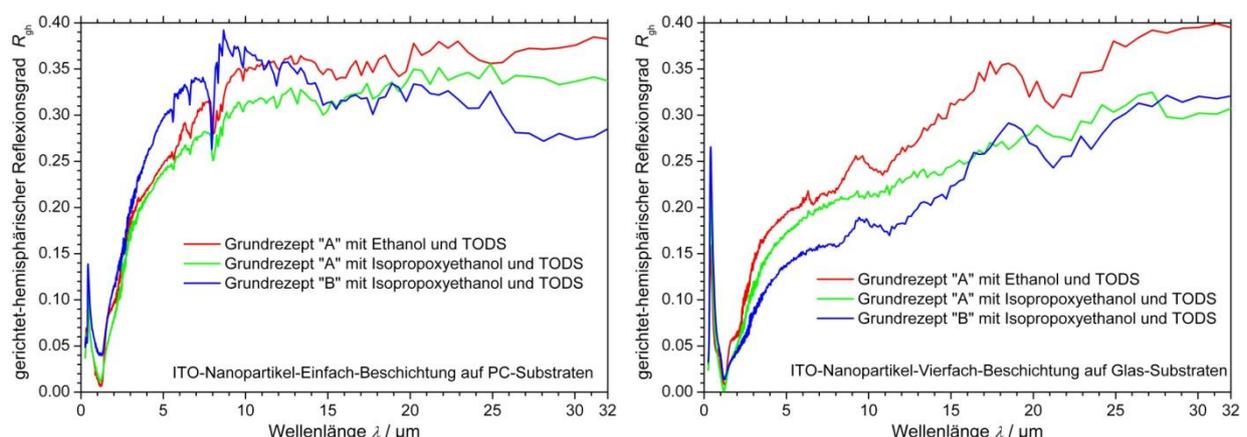


Abb. A.7: Gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrade von Funktionsschichten, die mit einem alternativen Grundlösungsmittel Isopropoxyethanol hergestellt worden sind. Zum Vergleich sind die Daten des bisherigen Standardrezeptes ebenfalls gezeigt. Links: Einfach-Beschichtung auf PC-Substraten. Rechts: Vierfach-Beschichtung auf Glas-Substraten.

10 Literaturverzeichnis

- [1] CLIMATE CHANGE 2013, The Physical Science Basis, vom IPCC: Intergovernmental panel on climate change, abgerufen am 09.12.14 http://www.climatechange2013.org/images/uploads/WG1AR5_Headlines.pdf
- [2] Kyoto-Protokoll, abgerufen am 02.10.14 unter <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/kyoto-protokoll/>
- [3] W. Eichhammer, U. Böde, F. Gagelmann, e. Jochem, J. Schleich, B. Schlomann, J. Chesshire, H.-J. Ziesing: „Treibhausgas-minderungen in Deutschland und UK: Folge „glücklicher“ Umstände oder gezielter Politikmaßnahmen? – Ein Beitrag zur internationalen Klimapolitik“, Untersuchung im Auftrag des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und des Umweltbundesamtes (UBA), Bericht für die 6. Vertragsstaatenkonferenz der Klimarahmenkonvention (COP 6 bis), Bonn, 16.–27. Juli, 2001, abgerufen am 19.12.14 unter: <http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/e/de/publikationen/treibgas-minderung.pdf>
- [4] Paris-Protokoll, abgerufen am 02.10.14 unter <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/un-klimakonferenzen/19-un-klimakonferenz-in-warschau/cop-19-das-paris-protokoll/>
- [5] National Klimapolitik, abgerufen am 02.10.14 unter <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/nationale-klimapolitik/>
- [6] Bundesregierung der BRD: „Eckpunkte für ein integriertes Energie- und Klimaprogramm“ (2007), abgerufen am 02.10.14 http://www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/klimapaket_aug2007.pdf
- [7] AG Energiebilanzen e.V.: „Anwendungsbilanzen für die Endenergiesektoren in Deutschland in den Jahren 2011 und 2012 mit Zeitreihen von 2008 bis 2012“, Studie beauftragt vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Projektnummer: 23/11, Berlin (2013).
- [8] FVS Symposium 2007, Funktionsprinzipien und Einsatz der Technologien für die Energieversorgung, abgerufen am 24.11.14 unter http://www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Workshopbaende/ws2008/ws2008_02.pdf
- [9] D. Boesveld, A. Maier-Richter: „Innovative Industrieprodukte für den Wohnungsbau – Ausgewählte Beispiele Zukunftsweisender Materialien“, Standards der Zukunft – Wohnbau neu gedacht, Part 4 (2008) 152-159.
- [10] J. Manara, M. Arduini-Schuster, M. Reidinger, D. Büttner, A. Beck: „Low-e Beschichtungen für Folien und Gewebe als Wärmestrahlungsspiegel“, BINE-Forum auf den Berliner Energietagen, Berlin (2006) 45-60.
- [11] H. J. Gläser, S. Ulrich: „Condensation on the outdoor surface of window glazing – Calculation methods, key parameters and prevention with low-emissivity coatings, Thin Solid Films 532 (2013) 127–131.
- [12] H. J. Gläser, „The effects of weather onto glazing and their influence, Part I-V“, <https://glaesergm.wordpress.com/veroeffentlichungen/>
- [13] J. Pütz: „Transparente leitfähige Oxide als nanoskalige Additive in Lacken und Polymeren“, 3. Fachkonferenz „Nanotechnologie in der Lackpraxis“, Tagungsbeitrag, 12.10.2006, Stuttgart.
- [14] G. J. Exarhos, X. D. Zhou: “Discovery-based design of transparent conducting oxide films”, Thin Solid Films 515, Issue 18 (2007) 7025–7052.
- [15] K. Badeker, „Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen“, Ann. Phys. (Berlin), 22/4 (1907), p. 749-766
- [16] R.G. Gordon: “Criteria for Choosing Transparent Conductors”, MRS Bull. 25 (2000) 52.
- [17] B. Szyszka: „Transparente und leitfähige Oxidschichten“, Vakuum in Forschung und Praxis, Volume 13, Issue 1 (2001) 38-45.
- [18] H. Wang, X. XU, X. Li, J. Zhang, C. Li: “Synthesis and sintering of indium tin oxide nanoparticles by citrate–nitrate combustion method”, Rare Metals 29 (2010) 355-360.

- [19] D. Paul: „Leistungsfähige Dünnschicht-Beschichtungen für die Photovoltaik“, *Vakuum in Forschung und Praxis*, Volume 21, Issue 6 (2009) 6-9.
- [20] D. Ostermann: „Verfahren zur Herstellung eines Dünnschicht-Photovoltaik-Systems und Dünnschicht-Photovoltaik-System“, Patent EP 2 216 832 A2 (2010).
- [21] T. Stubhan, H. Oh, L. Pinna, J. Krantz, I. Litzov, C.J. Brabec: “Inverted organic solar cells using a solution processed aluminum-doped zinc oxide buffer layer”, *Org. Electron.* 12 (2011) 1539-1543.
- [22] B. Szyszka, W. Dewald, S. K. Gurram, A. Pflug, C. Schulz, M. Siemers, V. Sittinger, S. Ulrich: “Recent developments in the field of transparent conductive oxide films for spectral selective coatings, electronics and photovoltaics”, *Current Applied Physics* 12, Special Issue: ISTC (2012), S2–S11.
- [23] K. N. Pradipta, Y. Jihoon, K. Jinwoo, C. Seungjun, J. Jaewook, L. Changhee, H. Yongtaek.: “Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes”, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 035102.
- [24] D. E. Proffit, S. P. Harvey, A. Klein, R. Schafranek, J. D. Emery, D. B. Buchholz, R. P. H. Chang, M. J. Bedzky, T. O. Mason: “Surface studies of crystalline and amorphous Zn–In–Sn–O transparent conducting oxides”, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5633–5639.
- [25] N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter: “Redispersable nanopowders for wet chemical coating processes. Application to transparent conducting coatings”, *Materials Science*, Vol. 20, No. 1 (2002) 71-79.
- [26] M.A. Aegerter, N. Al-Dahoudi: “Wet-Chemical Processing of Transparent and Antiglare Conducting ITO Coating on Plastic Substrates”, *Journal of Sol-Gel Sciences and Technology* 27 (2003) 81-89.
- [27] N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter: “Transparent and antiglare conducting coating deposited by wet chemical processes”, *Key Engineering Materials* Vols. 230-232 (2002) 555-558.
- [28] H.P. Ebert: „Wärmedämmung von Fensterflächen“, *Spektrum Gebäude Technik – SGT* 1(2007) 112-113.
- [29] G. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine (Eds.), *Handbook of Transparent Conductors*, Springer Science+Business Media, New York, 2010.
- [30] J. Pütz, N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter: “Processing of Transparent Conducting Coatings Made With Redispersable Crystalline Nanoparticles”, *Advanced Engineering Materials* 6, No. 9, (2004) 733-737.
- [31] I. Maksimenko, D. Kilian, C. Mehringer, M. Voigt, W. Peukert, P.J. Wellmann: “Fabrication, charge carrier transport, and application of printable nanocomposites based on indium tin oxide nanoparticles and conducting polymer 3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulfonic acid”, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 104301.
- [32] T. Minami, T. Miyata: “Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films”, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1474-1477.
- [33] W. Körner: „Transparente, leitfähige Oxide für die Photovoltaik und die Optoelektronik“, *Fraunhofer IWM Jahresbericht*, (2008).
- [34] T. Minami: “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes”, *Semiconductor Science and Technology* 20 (2005) 35-44.
- [35] A. N. Banerjee, C. K. Ghosh, K. K. Chatoopadhyay, H. Minoura, A. K. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya, T. Endo: “Low temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-sputtering technique”, *Thin Solid Films* 496 (2006) 112-116.
- [36] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish: “Semiconducting Transparent Thin Films”, *Institute of Physics Publishing* 1995.
- [37] N. Wan, T. Wang, H. Sun, G. Chen, L. Geng, X. Gan, S. Guo, J. Xu, L. Xu, K. Chen: “Indium tin oxide thin films for silicon-based electro-luminescence devices prepared by electron beam evaporation method”, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 911-916.

- [38] C. Guillen, J. Herrero: "Structure, optical and electrical properties of Al:ZnO thin films deposited by DC sputtering at room temperature on glass and plastic substrates", *Phys. Status Solidi A* 206 (2009) 1531-1536.
- [39] R. Ondo-Ndong, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Giani, A. Fouracan: "Structural properties of zinc oxide thin films prepared by r.f. magnetron sputtering", *Mater. Sci. Eng. B* 97 (2003) 68-73.
- [41] P.W. de Oliveira, S. Heusing, H. Schneider, M. Quilitz, M. Veith: „Leitfähige Beschichtungen auf ITO-Basis“, *Offenlegungsschrift DE 10 2008 058 365 A1* (2010).
- [42] N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter: "Comparative study of transparent conductive In₂O₃:Sn (ITO) coatings made using a sol and a nanoparticle suspension", *Thin Solid Films* 502 (2006) 193-197.
- [43] H. K. Schmidt: "Anorganische Synthesemethoden: Das Sol-Gel-Verfahren", *Chemie in unserer Zeit* 35. Jahrgang (2001) Nr. 3 (2001) 176-184.
- [44] S. Kim, S. Choi, C. Park, H. Jin: "Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts", *Thin Solid Films* 347 (1999) 155-160.
- [45] K. E. Lee, M. Wand, E. J. Kim, S. H. Hahn: "Structural, electrical and optical properties of sol-gel AZO thin films", *Current Applied Physics* 9 (2009) 683-687.
- [46] J. Ederth, P. Heszler, A. Hultaker, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist: "Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties", *Thin Solid Films* 445 (2003) 199-206.
- [47] I. Maksimenko, P. Wellmann: "Low-temperature processing of transparent conductive indium oxide nanocomposites using polyvinyl derivatives", *Thin Solid Films* 520 (2011) 1341-1347.
- [48] N. Wolf, M. Rydzek, D. Gerstenlauer, M. Arduini-Schuster, J. Manara: Low temperature processing of redispersed tin doped indium oxide nanoparticle coatings, *Thin Solid Films* 532 (2013) 60-65.
- [49] R. Siegel, J. Howell, J. Lohregel: „Wärmeübertragung durch Strahlung – Teil 1“, Springer Verlag, (1988).
- [50] M. Planck: „Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum“, *Annalen der Physik*, Band 309, Ausgabe 3 (1901) 553-563.
- [51] R. Stieglitz, V. Heinzl, „Thermische Solarenergie – Grundlagen, Technologie, Anwendungen“, Springer Vieweg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012).
- [52] R. E. Hummel: "Electronic properties of materials", corrected second printing (2005), Springer Science + Business Media Inc.
- [53] M. Cardona: „Optische Eigenschaften der Festkörper“, *Appl- Phys.* 2 (1973) 103-118.
- [54] K. Drews: „Eine Projektstudie zur Realisierung einer Photovoltaik-Anlage“, GRIN Verlag, (2007).
- [55] E. Hecht: „Optik“, Oldenbourg; Auflage: 3., vollständig überarbeitete Auflage (2001).
- [56] D. Meschede: „Gerthsen Physik“ 22., völlig neu bearbeitete Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (2003).
- [57] G. Kirchhoff: „Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht“, *Annalen der Physik*, Band 185, Ausgabe 3 (1860) 275-301.
- [58] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, A. Boltasseva: "Searching for better plasmonic materials", *Laser Photonics Rev.* 4, No. 6 (2010) 795-808.
- [59] W. Demtröder: „Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik“, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1999).
- [60] S. Hunklinger: „Festkörperphysik“, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, (2007).
- [61] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech: "Transparent Conductive Zinc Oxide – Basics and Applications in Thin Film Solar Cells", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).

- [62] Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist: "Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films", *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 5117-5131.
- [63] I. Hamberg, C. G. Granqvist: "Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows", *J. Appl. Phys.* 60, 11 (1986) R123-R159.
- [64] I. Hamberg, C.G. Granqvist: "Theoretical model for the optical properties of In_2O_3 : Sn films in the 0.3–50 μm range", *Solar Energy Materials* 14 (1986) 241-256.
- [65] P. Grosse: „Freie Elektronen in Festkörpern“, Springer Verlag Berlin (1979).
- [66] G. D. Mahan: "Many-particle physics", Kluwer Verlag New York (2000).
- [67] I. Hamberg, C. G. Granqvist: "Optical properties of transparent and heat-reflecting indium tin oxide films: Refinements of a model for ionized impurity scattering", *J. Appl. Phys.* 59, 8 (1986) 2950 – 2952.
- [68] Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist: "Optical properties of transparent and heat reflecting ZnO:Al films made by reactive sputtering", *Appl. Phys. Lett.* 51, 3 (1987) 149-151.
- [69] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Greiner, B. Rech: "Optical modelling of free electron behavior in highly doped ZnO films", *Thin Solid Films* 518 (2009) 1289-1293.
- [72] N.W. Ashcroft, D.N. Mermin: „Festkörperphysik“, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 3. Auflage (2007).
- [73] J. Singleton: "Band Theory and Electronic Properties of Solids", Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press (2001).
- [74] M. Fox: "Optical Properties of Solids (Oxford Master Series in Physics)", 2nd Edition, Oxford University Press, New York (2010).
- [76] M. Dressel, M. Scheffler, „Verifying the Drude response“, *Ann. Phys. (Leipzig)* 15, 7 (2006) 535 – 544.
- [78] K. Kopitzki, P. Herzog: „Einführung in die Festkörperphysik“, Teubner Verlag, 5. Auflage, (2008).
- [79] H. Ibach, H. Lüth: „Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen“, 6. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2002).
- [80] J. Davenas, S. Besbes, H. Ben Ouada: „NIR spectrophotometry characterization of ITO electronic property changes at the interface with a PPV derivative“, *Synthetic Metals* 138 (2003) 295 – 298.
- [81] J. D. Jackson: „Klassische Elektrodynamik“, Dt. Übers. und Bearb. K. Müller, 3. Auflage, Berlin; New York, de Gruyter (2002).
- [82] Olaf Stenzel: "Optical Coatings – Material Aspects in Theory and Practice", Springer Series in Surface Sciences 54, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014).
- [83] C.F. Bohren, C.R. Huffman: "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", John Wiley & Sons, (1983).
- [84] R. Siegel, J. Howell, J. Lohregel: „Wärmeübertragung durch Strahlung – Teil 3“, Springer Verlag, (1988).
- [85] E. Hecht: „Optik“, Oldenbourg; Auflage: 3., vollständig überarbeitete Auflage (2001).
- [86] M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, Y. H. Yu, X. H. Liu, C. Sun, L. S. Wen: "Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 2538-2548.
- [87] D. Mergel, Z. Qiao: "Dielectric modelling of optical spectra of thin In_2O_3 :Sn films", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 794-801.
- [88] J.M. Dekkers: "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands (2007).
- [89] I. A. Rauf: "Extraction of free carrier density and mobility from the optical transmission data of tin-doped indium oxide thin films", *Materials Letters* 23 (1995) 73-78.
- [90] Z. Qiao, C. Agashe, D. Mergel: "Dielectric modelling of transmittance spectra of thin ZnO:Al films", *Thin Solid Films* 496 (2006) 520-525.

- [91] D. Mergel: „Dünne ITO-Schichten als leitfähige transparente Elektroden“, *Vakuum in Forschung und Praxis* 16, Nr. 2 (2004) 58-61.
- [92] S. H. Brewer, S. Franzen: “Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density functional theory”, *Chemical Physics* 300 (2004) 285-293.
- [93] A. Solieman: “Characteristics of sol-gel based deposited ITO Nanoparticulate films – Characterization and Simulation of ITO Nanoparticulate Coatings on Glass / Plastic Substrates”, Dissertation an der Universität Saarbrücken (2010).
- [94] C. Guillen, J. Herrero: “Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum”, *Vacuum* 84 (2010) 924-929.
- [95] F. Lai, L. Lin, R. Gai, Y. Lin, Z. Huang: “Determination of optical constants and thicknesses of In₂O₃:Sn films from transmittance data”, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7387–7392.
- [96] A. Gondorf, M. Geller, J. Weißbon, A. Lorke, M. Inhester, A. Prodi-Schwab, D. Adam: “Mobility and carrier density in nanoporous indium tin oxide films”, *Physical Review B* 83 (2011) 212201(01-04).
- [97] A. Hjortsberg, I. Hamberg, C. G. Granqvist: “Transparent and Heat-Reflecting Indium Tin Oxide Films Prepared by Reactive Electron Beam Evaporation”, *Thin Solid Films* 90 (1982) 323-326.
- [98] E. Hagen, H. Rubens: „Über die Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen“, *Annalen der Physik*, Bd. 11(1903) 873-901.
- [100] C.H. L. Weijtens, P. A. C. Von Loon: “Influence of Annealing on the optical properties of Indium Tin Oxide”, *Thin Solid Films* 196 (1991) 1-10.
- [101] Y. S. Jung: “Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of indium tin oxide films deposited under various sputtering conditions”, *Thin Solid Films* 467 (2004) 36-42.
- [102] G. V. Naik, J. Kim, A. Boltasseva: “Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range”, *Optical Materials Express* Vol.1, No. 6 (2011) 1090-1099.
- [103] G. V. Naik, A. Boltasseva: “A comparative study of semiconductor-based plasmonic metamaterials”, *Metamaterials* Vol 5., Issue 1 (2011) 1-7.
- [104] R. A. Synowicki: “Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants”, *Thin Solid Films* 313-314 (1998) 394-397.
- [105] Y. S. Jung: “A spectroscopic ellipsometry study on the variation of the optical constants of indium tin oxide thin films during crystallization”, *Solid State Communications* 129 (2004) 491-495.
- [106] M. Losurdo, M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, R. De Rosa, F. Roca, C. Summonte, J. Pla, R. Rizzoli: “Parametrization of optical properties of indium-tin-oxide thin films by spectroscopic ellipsometry: Substrate interfacial reactivity”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, 1 (2002) 37–42.
- [107] <http://www.wtheiss.com>
- [108] I. Hamberg, A. Hjortsberg, C. G. Granqvist: “High quality transparent heat reflectors of reactively evaporated indium tin oxide”, *Applied Physics Letters* 40 (1982) 362-364.
- [109] N. Wolf, D. Gerstenlauer, J. Manara: “Modelling the spectral reflectances of miscellaneous ITO coatings by using only the Drude theory”, *Journal of Physics: Conference Series* 395 (2012) 012064, 1-8.
- [110] <http://www.sagemath.org/>
- [111] W. Theiss: “Developing optical production control methods for SCOUT”, M.Theiss Hard- and Software for Optical Spectroscopy, Aachen (2003).
- [112] W. Theiss, SCOUT Technical manual, W. Theiss Hard- and Software for Optical Spectroscopy, Aachen (2012).
- [113] S. K. O’Leary, S. R. Johnson, P. K. Lim: “The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis”, *J. Appl. Phys.* 82, 7 (1997) 3334-3340.

- [114] H. Fujiwara: "Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications", John Willey & Sons Ltd, England (2007).
- [115] P. Drude: "Ueber die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze absorbirender Krystalle", Ann. Phys., 268, 12 (1887) 584-625.
- [116] P. Drude: "Beobachtungen über die Reflexion des Lichtes am Antimonglanz", Ann. Phys., 207, 7 (1888) 489-531.
- [117] Harland .G. Tompkins, William A. McGahan: "Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry – A User's Guide", by John Wiley & Sons, Inc. (1999).
- [118] P. Drude: „Ueber Oberflächenschichten. I. Theil“, Annalen der Physik und Chemie, 272, 2 (1889) 532-560.
- [119] P. Drude: „Ueber Oberflächenschichten. II. Theil, Annalen der Physik und Chemie, 36 (1889) 865-897.
- [120] A. Rothen: "The Ellipsometry, an Apparatus to Measure Thickness of Thin Surface Films", Rev. Sci. Instrum. 16, 2 (1945) 26-30.
- [121] D. E. Aspnes, A. A. Studna: "High precision scanning ellipsometer", Appl. Opt. 14 (1975) 220-228.
- [122] J. A. Woollam, B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, C. L. Bungay: "Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part I: Basic Theory and Typical Applications, in Optical Metrology" (Proceeding of a conference held 18-19 July 1999 Denver, Colorado), edit. G. G. Al-Jumaily, SPIE Optical Engineering Press.
- [123] J. A. Woollam Co., Inc.: Guide to Using WVASE32 – Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software (2010).
- [124] H. G. Tompkins, W. A. McGahan: "Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry – A User's Guide", John Wiley & Sons, Inc. (1999).
- [125] Michael Erber: "Die glasartige Dynamik von Polymeren mit spezieller Architektur in eingeschränkter Geometrie dünner Filme", Dissertation an der Technischen Universität Dresden (2010).
- [126] J. N. Hilfiker, N. Singh, T. Tiwald, D. Convey, S. M. Smith, J. H. Baker, H. G. Tompkins: "Survey of methods to characterize thin absorbing films with Spectroscopic Ellipsometry", Thin Solid Films 516 (2008) 7979-7989.
- [127] T. Wagner, J. Hilfiker, "WVASE – Trainings-Course 2012", Workshop von L.O.T.-Oriel GmbH & Co. KG, 29.2-2.3.2012.
- [128] W. A. McGahan, B. Johs, J. A. Woollam: "Techniques for ellipsometric measurement of the thickness and optical constants of thin absorbing films", Thin Solid Films 234 (1993) 443-446.
- [129] J. N. Hilfiker, R. A. Synowicki, J. A. Woollam, H.G. Tompkins: "Spectroscopic Ellipsometry Methods for Thin Absorbing Coatings", 2008 Society of Vacuum Coaters 505/856-7188, p. 511-516 51st Annual Technical Conference Proceedings, Chicago, IL, April 19–24, 2008 ISSN 0737-5921
- [130] G. Bauer, W. Richter (eds.): "Optical characterization of epitaxial semiconductor layers", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996).
- [131] C. M. Herzinger, P. G. Snyder, F. G. Celii, Y.C. Kao, D. Chow, B. Johs, J. A. Woollam: "Studies of thin strained InAs, AlAs, and AlSb layers by spectroscopic ellipsometry", Journal of Applied Physics 79 (1996) 2663-2674.
- [132] F. Wenner: „A method of measuring earth resistivity,“ Bulletin of the Bureau of Standards, Bd. Vol. 12, (1915) 469-478.
- [133] J. Pütz, S. Heusing, M. A. Aegerter: "Characterization of Electrical Properties", in S. Sakka: Handbook of Sol-Gel Science and Technology – Processing Characterization and Applications, Volume II: Characterization of Sol-Gel Materials and Products, Kluwer Academic Publishers (2005).
- [134] P. Blood und J. W. Orton: "The electrical characterization of semiconductors: Majority Carriers and Electron States", Techniques of Physics: 14, Academic Press, (1992).

- [135] M. Gombotz: „Untersuchungen an dünnen Molybdän/Wolfram- und Chromschichten am computerunterstützten Vier-Spitzen-Messplatz“ Diplomarbeit an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik (2002).
- [136] L. J. van der Pauw: “A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae and arbitrary shape”, Philips Technical Review, Bd. 20 (1958) 220-224.
- [137] Retsch – Solutions in Milling & Sieving, Seminar: “Optische Methoden zur Partikelcharakterisierung – Theorie und Praxis“ (2011).
- [138] W. Demtröder: „Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper“, Springer Verlag (2005)
- [139] R. Allmann: „Röntgenpulverdiffraktometrie“, Springer Verlag Berlin (2003)
- [140] H. Neff: „Grundlagen und Anwendungen der Röntgenfeinstrukturanalyse“, Oldenbourg Verlag (1959).
- [141] H. Krischner: „Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse“, Vieweg Verlag (1980).
- [142] C. G. Granqvist, A. Hultaker: “Transparent and conducting ITO films: new developments and applications”, Thin Solid Films 411 (2002) 1-5.
- [143] L. Hiesinger, H. König, Festschrift W.C. Heraeus (1951) Seite 376, in „100 Jahre Heraeus Hanau: Eine wiss.-techn. Festschrift aus Anlass d. 100-jähr. Jubiläums d. Firma W. C. Heraeus, Platinschmelze Hanau.
- [144] G. Helwig: „Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Kadmiumoxydschichten“, Z. Physik 132 (1952) 621-642.
- [145] R. Groth, E. Kauer, Philips Tech. Rev., 26 (1965) 105.
- [146] R. Groth: „Untersuchungen an halbleitenden Indiumoxydschichten“, Phys. Stat. Sol., 14 (1966), 69-75.
- [147] N. Al-Dahoudi: “Wet chemical deposition of transparent conducting coatings made of redispersable crystalline ITO nanoparticles on glass and polymeric substrates”, Dissertation an der Universität des Saarlandes, (2003).
- [148] T. Königer: „Leitfähige Beschichtungen aus Indium-Zinn-Oxid Nanopartikeln für flexible transparente Elektroden“, Dissertation an der Universität Erlangen-Nürnberg, (2008).
- [149] C. Bubel: „Synthese eines neuartigen Precursorsystems und dessen Applikation zu Herstellung von Indium-Zinnoxid-Schichten“, Dissertation an der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes (2010).
- [150] A. Solieman, M. K. Zayed, S. N. Alamri, N. Al-Dahoudi, M. A. Aegerter: “Corundum nanostructure ITO film fabrication: An approach for physical properties assessment”, Materials Chemistry and Physics 134 (2012) 127-132.
- [151] A. Kurz: „Neue transparente elektrisch leitfähige Schichten, hergestellt durch nass-chemische Verfahren“, Dissertation an der Universität des Saarlandes, (2006).
- [152] T. Omata, H. Fujiwara, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ono: “Electron trapping center and SnO₂-doping mechanism of indium tin oxide”, Appl. Phys. A 71 (2000) 609–614.
- [153] G. Giusti: “Deposition and Characterisation of Functional ITO Thin Films”, Thesis at The University of Birmingham (2011).
- [154] Jian Liu: „Sol-Gel Herstellung und Charakterisierung von ITO-Schichten“, Dissertation an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal, (1998).
- [155] N. Skoulidis, H. M. Polatoglou: “Modeling the structural properties and energies of transparent conducting oxides”, Thin Solid Films 515 (2007) 8728-8732.
- [156] G. Kaune: „Röntgenografische Charakterisierung von Indium-Zinn-Oxid- Dünnschichten“, Diplomarbeit an der Technischen Universität Chemnitz, (2005).
- [157] M. Marezio: “Refinement of the Crystal Structure of In₂O₃ at two Wavelengths”, Acta Cryst. 20 (1966) 723-728.

- [158] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K.F. Berggren, B. E. Sernelius, L. Engström: "Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3 ", *Physical Review B*, Volume 30, 6 (1984) 3240-3249.
- [159] F. Matino, L. Persano, V. Arima, D. Pisignano, R. I. R. Blyth, R. Cingolani, Ross Rinaldi: "Electronic structure of indium-tin-oxide films fabricated by reactive electron-beam deposition", *Physical Review B* 72 (2005) 085437 1-6.
- [160] J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle: "Theory and Modelling of Oxide Semiconductors", Kapitel 1 in "Oxide Semiconductors, Semiconductors and Semimetals, Vol. 88", edited by B. G. Svensson, S. J. Pearton, C. Jagadish, Elsevier Inc. (2013).
- [161] R. L. Weiher, R. P. Ley: "Optical Properties of Indium Oxide", *Journal of Applied Physics* 37, 299 (1966) 299-302.
- [162] H. Odaka, S. Iwata, N. Taga, S. Ohnishi, Y. Kaneta, Y. Shigesato: "Study on Electronic Structure and Optoelectronic Properties of Indium Oxide by First-Principles Calculations", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36 (1997) 5551-5554.
- [163] P. A. Cox, W. R. Flavell, R. G. Egdell: "Solid-State and Surface Chemistry of Sn-Doped In_2O_3 Ceramics", *Journal of Solid State Chemistry* 68 (1987) 340-350.
- [164] C. A. Pan, T. P. Ma: "High quality transparent conductive indium oxide films prepared by thermal evaporation", *Appl. Phys. Lett.* 37, 2 (1980) 163-165.
- [165] P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, K. Albe: "Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap", *Physical Review B* 75, (2007) 153205, 1-4.
- [166] A. Walsh, J. Da Silva, S. Wei, C. Körber, Klein A., L. Piper, A. De Masi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell: "Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy", *Phys. Rev. Letters*, 100 (2008) 167402.
- [167] A. Bourlange, D. J. Payne, R. G. Egdell, J. S. Foord, M. O. Jones, A. Schertel, P.J. Dobson, J. L. Hutchison: "Growth of In_2O_3 (100) on Y-stabilized ZrO_2 (100) by O-plasma assisted molecular beam epitaxy", *Applied Physics Letters* 92 (2008) 092117.
- [168] Y. Gassenbauer, R. Schafranek, A. Klein, S. Zafeirotos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl: "Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin doped In_2O_3 ", *Physical Review B* 73, (2006) 245312.
- [169] H. Föll, *Semiconductor Script*, Kapitel 2.1.5 Band Structures and Standard Representations, Uni Kiel, abgerufen am 20.9.14 unter http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/kap_2/backbone/r2_1_5.html
- [170] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K. L. Chopra: "Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films", *Journal of Applied Physics*, 51, 12, (1980) 6243-6251.
- [171] A. P. Roth, J. B. Webb, D. F. Williams: "Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO ", *Physical Review B*, 25, 12 (1982) 7836-7839.
- [172] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius, L. Engström: "Bandgap widening in heavily doped oxide semiconductors used as transparent heat-reflectors", *Solar Energy Materials*, 12, 6 (1985) 479-490.
- [173] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh: "Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO_2) films", *Physical Review B*, 44, 11 (1991) 5672-5680.
- [174] N. Ueda, H. Maeda, H. Hosono, H. Kawazoe: "Band-gap widening of CdO thin films", *Journal of Applied Physics*, 84, 11 (1998) 6174-6177.
- [175] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K.-F. Berggren, B. E. Sernelius, L. Engström: "Optical properties of transparent and infra-red-reflecting ITO films in the 0,2 - 50 μm range", *Vacuum* 35, 6 (1985) 207-209.
- [176] R.A. Abram, G.J. Rees, B.L.H. Wilson: "Heavily doped semiconductors and devices", *Advances in Physics*, 27, 6 (1978) 799-892.
- [177] K.F. Berggren, B.E. Sernelius: "Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors", *Physical Review B*, 24, 4, (1981) 1971-1986.

- [178] Y. Dou, T. Fishlock, R.G. Egdell, D. S. L. Law, G. Beamson: "Band-gap shrinkage in n-type-doped CdO probed by photoemission spectroscopy", *Physical Review B*, 55, 20 (1997) 13381-13384.
- [179] D.R. Kammler, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier: "Phase Relationships, Transparency, and Conductivity in the Cadmium Indate–Cadmium Stannate System", *Chemistry of Materials*, 12, 7 (2000) 1954-1960.
- [180] H. Odaka, Y. Shigesato, T. Murakami, S. Iwata: "Electronic structure analyses of Sn-doped In_2O_3 ", *JPN J A P* 1, 40, 5A (2001) 3231-3235.
- [181] V.M. Vainshtein, V.I. Fistul, *Sov. Phys., Semicond.* 4 (1971) 1278.
- [182] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems: "Optical and Electrical Properties of Doped In_2O_3 Films", *Phys. Status Solidi, A* 29 (1975) 87-93.
- [183] A. Solieman, M.A. Aegerter: "Modeling of optical and electrical properties of In_2O_3 -Sn coatings made by various techniques", *Thin Solid Films* 502 (2006) 205-211.
- [184] J. Ederth, P. Johnsson, G.G. Nilasson, A. Hoel, A. Hultaker, P. Heszler, C.G. Granqvist, A. R. van Doorn, M.J. Jongorius, B. Burgard: "Electrical and optical properties of thin films consisting of tin-doped indium oxide nanoparticles", *Physical Review B* 68, (2003) 155410.
- [185] K. H. L. Zhang, D. J. Payne, R. G. Palgrave, V. K. Lazarov, W. Chen, A. T. S. Wee, C. F. McConville, P. D. C. King, T. D. Veal, G. Panaccione, P. Lacovig, R. G. Egdell: "Surface Structure and Electronic Properties of In_2O_3 (111) Single-Crystal Thin Films Grown on Y-Stabilized ZrO_2 (111)", *Chem. Mater.* 21 (2009) 4353-4355.
- [186] O. Stenzel, S. Wilbrandt, K. Friedrich, N. Kaiser: „Realistische Modellierung der NIR/VIS/UV-optischen Konstanten dünner optischer Schichten im Rahmen des Oszillatormodells“, *Vakuum in Forschung und Praxis* 21, 5 (2009) 15-23.
- [187] C. Marcel, N. Naghavi, G. Couturier, J. Salardenne, J. M. Tarascon: "Scattering mechanisms and electronic behavior in transparent conducting $\text{Zn}_x\text{In}_{2-x}\text{O}_{x+3}$ indium-zinc oxide thin films", *Journal of Applied Physics*, Volume 91, Number 7 (2002) 4291-4297.
- [188] T. Nagatomo, Y. Maruta, O. Omoto: "Electrical and optical properties of vacuum-evaporated indium-tin oxide films with high electron mobility", *Thin Solid Films* 192 (1990) 17-25.
- [189] H. Bisht, H. T. Eun, A. Mehrkens, M. A. Aegerter: „Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates“, *Thin Solid Films* 351 (1999) 109–114.
- [190] P. K. Biswas, A. De, N. C. Pramanik, P. K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, S. Korder, Effects of tin on IR reflectivity, thermal emissivity, Hall mobility and plasma wavelength of sol-gel indium tin oxide films on glass“, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2326 – 2332.
- [191] J. Geurts: "Crystal Structure, Chemical Binding, and Lattice Properties", Kapitel 3 in C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, *Zinc Oxide – From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer Series in Materials Science (2010)
- [192] T. Sorgenfrei: „Untersuchungen zum Dotieren mit Molekülen an ZnO-Schichten gewachsen mittels MBE“, Dissertation in der Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i.Br. (2011)
- [193] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech: „Transparent Conductive Zinc Oxide – Basics and Applications in Thin Film Solar Cells“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).
- [194] H. Morkoc und Ü. Özgür: "Zinc Oxide - Fundamentals, Materials and Device Technology", Wiley-VCH, (2009).
- [195] P. Sagar, M. Kumar, R. M. Mehra: "Electrical and optical properties of sol-gel derived ZnO:Al thin films", *Materials Science-Poland*, Vol. 23, 3 (2005) 685-696.
- [196] C. Knies: „Zinkoxid für spintronische Anwendungen: Sol-Gel-Prozesse und Charakterisierung“, Dissertation an der Justus-Liebig- Universität Gießen (2009).
- [197] T. Schuler: „Verdichtung und Kristallisation von Transparent Leitfähigen Oxidischen Sol Gel Schichten am Beispiel des Zinkoxids“, Dissertation an der Universität des Saarlandes (2003).

- [198] V.I. Kaydanov, T.J. Coutts, D.L. Young: "Studies of Band Structure and Free-Carrier Scattering in Transparent Conducting Oxides Based on Combined Measurements of Electron Transport Phenomena", in Material Research Society Workshop (2000) Denver, CO (USA).
- [199] M. Oshikiri, Y. Imanaka, F. Aryasetiawan, G. Kido: "Comparison of the electron effective mass of the n-type ZnO in the wurzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory", *Physica B* 298 (2001) 472-476.
- [200] D. C. Look: "Recent advances in ZnO materials and devices", *Materials Science and Engineering B80* (2001) 383–387.
- [201] C.D. Bojorge, H.R. Cánepa, U.E. Gilabert, D. Silva, E.A. Dalchiele, R.E. Marotti: "Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO:Al nanocrystalline films obtained by the sol-gel dip-coating process", *J Mater Sci: Mater Electron* (2007) 1119-1125.
- [201] S. Mridha, D. Basak: "Aluminium doped ZnO films: electrical, optical and photoresponse studies", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6902-6907.
- [202] J.L. Chen, D. Chen, Z.H. Chen: "Optimization of the process for preparing Al-doped ZnO thin films by sol-gel method", *Sci China Ser E-Tech Sci* 52 No.1 (2009) 88-94.
- [203] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, A. Waag: „Zinkoxid – ein alter, neuer Halbleiter“, *Physik Journal* 5 (2006) 33-38.
- [204] Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist: "Reactively Sputtered ZnO:Al Films for Energy-Efficient Windows", *Thin Solid Films* 164 (1988) 381-386.
- [205] F. Stern, R.M. Talley: "Impurity Band in Semiconductors with Small Effective Mass", *Physical Review*, Volume 100 (1955) 1638-1643.
- [206] B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist: "Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping", *Physical Review B* 37, 17 (1988) 10244-10248.
- [207] I. Kim, K.-S. Lee, T. S. Lee, J. Jeon, B. Cheong, Y.-J. Baik, W. M. Kon: "Effect of fluorine addition on transparent and conducting Al doped ZnO films", *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 063701.
- [208] A. V. Singh, R. M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, A. Yoshida: "Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient", *Journal of Applied Physics*, Volume 90 Number 11 (2001) 5661-5665.
- [209] S. Brehme, F. Fenke, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, I. Sieber : "Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO:Al films", *Thin Solid Films* 342 (1999) 167-173.
- [210] H. Fujiwara, M. Kondo: "Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In₂O₃:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption", *Physical Review B* 71 (2005) 075109.
- [211] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc: "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of applied Physics* 98 (2005) 041301.
- [212] W. L. Bond: "Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals", *Journal of Applied Physics*, 36, 5 (1965) 1674-1677.
- [213] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar: "Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films", *Journal of applied Physics*, 93 (2003) 126-133.
- [214] I. Safi, R. P. Howson: "The properties of reactively-sputtered, stoichiometry-controlled and optimum-conductivity transparent indium oxide films as a function of their titanium, aluminium and zinc content; comparisons with the use of tin as a dopant", *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 115-118.
- [215] T. Schuler: „Verdichtung und Kristallisation von transparenten leitfähigen oxidischen Sol-Gel-Schichten am Beispiel des Zinkoxids“, Dissertation an der Universität des Saarlandes (2003).

- [216] Shou-Yi Kuo, Wie-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Fen Hsieh: "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly oriented Al-doped ZnO films", *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 78-84.
- [217] N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter: "Wet coating deposition of ITO coatings on plastic substrates", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, (2003) 693-697.
- [218] P. K. Biswas, A. De, L. K. Dua, L. Chkoda: "Surface characterization of sol-gel derived indium tin oxide films on glass", *Bull. Mater. Sci.* 29, 3 (2006) 323-330.
- [219] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi: "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties", *Journal of Applied Physics* 83, 5 (1998), 2631-2645.
- [220] J. W. Bae, H. C. Lee, G. Y. Yeom: "Effects of Tin Concentration and Post-Annealing on the Electrical and the Optical Properties of $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 0.25$) Deposited at Room Temperature", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 47, No. 5 (2005) 889-894.
- [221] G. Frank, H. Köstlin: "Electrical Properties and Defect Model of Tin-Doped Indium Oxide Layers", *Appl. Phys. A* 27 (1982) 197-206.
- [222] I. Hamberg, C. G. Granqvist, "Optical properties of transparent and heatreflecting indium tin oxide films: The role of ionized impurity scattering", *Appl Phys Lett.* 44. 721 (1984) 721-723.
- [223] M. Mizuhashi: "Electrical Properties of Vacuum-Deposited Indium Oxide and Indium Tin Oxide Films", *Thin Solid Films* 70 (1980) 91-100.
- [224] I. Tanaka, M. Mizuno, H. Adachi: "Electronic structure of indium oxide using cluster calculations", *Physical Review B*, Volume 56 (1997) 3536-3539.
- [225] H. Serier, M. Gaudon, M. Menetrier: "Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties", *Solid State Sciences* 11 (2009) 1192-1197.
- [226] M. M. Abd El-Raheem, Ateyyah M. Al-Baradi, A. M. A. Amry, F. Abd Elwahab, H. E. A. El-Sayed, S. A. Amin, H. H. AL-Ofi, "Optical Studies On Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared By DC Sputtering Technique", *Advances in Materials and Corrosion* 1(2012) 14-21.
- [227] M. Gao, X. Wu, J. Liu, W. Liu: "The effect of heating rate on the structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped ZnO films", *Applied Surface Science* 257 (2011) 6919-6922.
- [228] S. O'Brien, M. Copuroglu, P. Tassie, M. G. Nolan, J. A. Hamilton, I. Povey, L. Pereira, R. Martins. E. Fortunato, M. E. Pemble: "The effect of dopants on the morphology, microstructure and electrical properties of transparent zinc oxide films prepared by the sol-gel method", *Thin Solid Films* 520 (2011) 1174-1177.
- [229] D. Zhu, K. Li, F. Luo, W. Zhou: "Preparation and infrared emissivity of ZnO:Al (AZO) thin films", *Applied Surface Science* 255 (2009) 6145-6148.
- [230] M. S. Hammer, D. Rauh, V. Lorrmann, C. Deibel, V. Dyakonov: "Effect of doping- and field-induced charge carrier density on the electron transport in nanocrystalline ZnO", *Nanotechnology* 19 (2008) 485701.
- [231] J.-H. Lee, B.-O. Park: "Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment", *Materials Science and Engineering B* 106 (2004) 242-245.
- [232] K. J. Chen, T. H. Fang, F. Y. Hung, L. W. Ji, S. J. Chang, S. J. Young, Y. J. Hsiao: "The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles", *Applied Surface Science* 254 (2008) 5791-5795.
- [233] J. Pütz, M. A. Aegerter: "Chemical nanotechnology for transparent conducting coatings on thin-glass and plastic-foil substrates", *Journal of the Society for Information Display* 13/4 (2005) 321-328.
- [234] B.-Y. Oh, M.-C. Jeon, D.-S. Kim, W. Lee, J.-M. Myoung: "Post-annealing of Al-doped ZnO films in hydrogen atmosphere", *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 475-480.
- [235] Y. Ohhata, F. Shinoki, S. Yoshida: "Optical Properties of r.f. Reactive Sputtered Tin-Doped In_2O_3 Films", *Thin Solid Films* 59 (1979) 255-261.

- [236] S. O'Brien, M. G. Nolan, M. Copuroglu, J. A. Hamilton, I. Povey, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, M. Pemble: "Zinc oxide thin films: Characterization and potential applications", *Thin Solid Films* 518 (2010) 4515-4519.
- [237] M. A. Aegerter: "New Developments and Applications in Sol-Gel Coatings", abgerufen am 25.9.14 von <http://scidok.sulb.uni-saarland.de/volltexte/2009/2500/pdf/aeg199817.pdf>
- [238] C. Goebbert, R. Nonninger, M.A. Aegerter, H. Schmidt: "Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions", *Thin Solid Films* 351 (1999) 79-84.
- [239] C. Goebbert, G. Gasparro, T. Schuler, T. Krajewski, M. A. Aegerter: "Influence of the Layer Morphology on the Electrical Properties of Sol Gel Transparent Conducting Oxide Coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19 (2000) 435-439.
- [240] M. Mahajeri, M. Voigt, R.N. Klupp Taylor, A. Reindl, W. Peukert: "Evaluation of the film formation and the charge transport mechanism of indium tin oxide nanoparticle films", *Thin Solid Films* 518 (2010) 3373–3381.
- [241] C. Goebbert, H. Bisht, N. Al-Dahoudi, R. Noninner, M.A. Aegerter, H. Schmidt: "Wet Chemical Deposition of Crystalline, Redispersable ATO and ITO Nanoparticles", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000) 201–204.
- [242] Anna Prodi-Schwab, T. Lütthge, R. Jahn, B. Herbig, P. Löbmann: "Modified procedure for the sol-gel processing of indium-tin oxide (ITO) films", *J. Sol-Gel Sci Technol.* 47 (2008) 68-73.
- [243] S. Heusing, P.W. de Oliveira, E. Kraker, A. Haase, C. Palfinger, M. Veith: "Wet chemical deposited ITO coatings on flexible substrates for organic photodiodes", *Thin solid films* 518 (2009) 1164-1169.
- [244] Young-Sang Cho, Gi-Ra Yi, Jeong-Jin Hong, Sung Hoon Jang, Seung-Man Yang: "Colloidal indium tin oxide nanoparticles for transparent and conductive films", *Thin Solid Films* 515 (2006) 1864–1871.
- [245] Ilja Maksimenko, M. Gross, T. Königer, H. Münstedt, P. J. Wellmann: "Conductivity and adhesion enhancement in low-temperature processed indium tin oxide/polymer nanocomposites", *Thin Solid Films* 518 (2010) 2910–2915.
- [246] N. Baydogan, T. Ozdurmusoglu, H. Cimenoglu, A. B. Tugrul, Refractive Index and Extinction Coefficient of ZnO:Al Thin Films Derived by Sol-Gel Dip Coating Technique, *Defect and Diffusion Forum Vols. 334-335* (2013) 290-293.
- [247] S. Jeong, W. H. Jang, J. Moon: "Fabrication of photo-patternable inorganic-organic hybrid film by spin coating", *Thin Solid Films* 466, Issues 1–2 (2004) 204–208.
- [248] M.A. Aegerter, J. Pütz, G. Gasparro, N. Al-Dahoudi: "Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings", *Optical Materials* 26 (2004) 155–162.
- [249] Al-Dahoudi: "Transparent conducting, anti-static and anti-static–anti-glare coatings on plastic substrates", *Thin Solid Films* 392 (2001) 299-304.
- [250] H. K. Pulker: "Film Deposition Methods", in N. Kaiser, H. K. Pulker (Eds.): "Optical Interference Coatings" Springer Series in Optical Sciences, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (2003).
- [251] J. Pütz, M. A. Aegerter: "Wet chemical deposition of transparent conducting coatings in glass tubes", in M. A. Aegerter, R. Almeida, A. Soutar, K. Tadanage, H. Yang, T. Watanabe (Eds.): "Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 47 (2008) 203-236.
- [252] Helmut Schmidt: "Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies", *J Sol-Gel Sci Techn* 40 (2006) 115-130.
- [253] C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press INC., (1990).
- [254] J. Pütz, M. A. Aegerter, "Dip Coating Technique", in M. A. Aegerter, M. Mennig (Eds.): "Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users" Springer Verlag (2004) 37-48.

- [255] J. Pütz, F. N. Chalvet, M. A. Aegerter: "Wet chemical deposition of transparent conducting coatings in glass tubes", *Thin solid films* 442, 1/2 (2003) 53-59.
- [256] J. Pütz: "Wet chemical deposition of transparent conducting coatings in glass tubes", in M. A. Aegerter, R. Almeida, A. Soutar, K. Tadanage, H. Yang, T. Watanabe: "Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 47 (2008).
- [257] J. Pütz, F. N. Chalvet, G. Gasparro, N. Al-Dahoudi, M. A. Aegerter: "Sol-Gel and Nanoparticle Technologies for the Development of Transparent Conducting Oxide Coatings" in T. M. Lopez, D. Avnir, M. A. Aegerter (Eds.): "Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology", Kluwer Academic Publishers (2003).
- [258] J. Pütz: "Sol-Gel coatings on thin glass", in M. A. Aegerter, R. Almeida, A. Soutar, K. Tadanage, H. Yang, T. Watanabe: "Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 47 (2008).
- [259] J. Pütz, M. A. Aegerter: "Improvement of surface roughness and electrical properties of sputtered ITO electrodes with a thin sol-gel film", in M. A. Aegerter, R. Almeida, A. Soutar, K. Tadanage, H. Yang, T. Watanabe: "Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 47 (2008) .
- [260] G. Guzman, B. Dahmani, J. Pütz, M. A. Aegerter: „Challenges in sol-gel coatings of thin display glasses“, in J. Pütz, A. Kurz, M. A. Aegerter (eds), *Proc. 5th Int. Conf. On Coatings on Glass* (2004) 879-886.
- [261] L. E. Scriven: "Physics and applications of dip coating and spin coating", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 121 (1988) 717-729.
- [262] L. E. Scriven: "Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating", in *Better Ceramics Through Chemistry III*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Volume 121, symposium held April 5-8, 1988, Reno, Nevada.
- [263] L. Landau, B. Levich: "Dragging of a Liquid by a Moving Plate", *Acta Physicochimica U.R.S.S.* Vol. XVII No.1-2, 17 (1942) 42-54.
- [264] G. W. Scherer: "Recent progress in drying of gels", *J. Non Cryst. Solids* 147&148 (1992) 363-374.
- [265] M. Faustini, B. Louis, P. A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso: "Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions", *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7637–7645.
- [266] P. Yimsiria, M.R. Mackleyb: "Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling", *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 3496–3505.
- [267] Schunk, P.R., A.J. Hurd und C.J. Brinker: "Free-Meniscus Coating Processes, in S.F. Kistler und P.M. Schweizer (Eds.): "Liquid Film Coating" (1997) Chapman & Hall: London.
- [268] D. P. Birnie: "Spin Coating Technique", In M. A. Aegerter, M. Mennig (Eds.): "Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users" (2004) 37-48.
- [269] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven: "On the modeling of spin coating", *Journal of imaging technology* 13, 4 (1987) 122-130.
- [270] G. Gasparro: "Herstellung und Untersuchung von Sb:SnO₂-Schichten nach dem Sol-Gel Verfahren", *Dissertation an der Universität des Saarlandes* (2006).
- [271] A. G. Emslie, F. T. Bonner, G. Peck: "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk", *Journal of Applied Physics*, Volume 29, 5 (1958) 858-862.
- [272] M.Ebelman: „Untersuchung über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether“, *Ann Chem Phys* 57 (1846) 319-355.
- [273] J. Livage: "Basic Principles of Sol-Gel Chemistry", in M. A. Aegerter and M. Mennig (Eds.): "Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users", Kluwer Academic Publishers (2004).
- [274] H. Dislich: "Sol-Gel: Science, Processes and Products", *Journal of Non-Crystalline Solids* 80 (1986) 115-121.
- [275] W. Geffcken and E. Berger, *Dtsch. Reichspatent* 736 411 (1939) *Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.*

- [276] J. Pütz, M. A. Aegerter: "Direct gravure printing of indium tin oxide nanoparticle patterns on polymer foils", *Thin Solid Films* 516 (2008) 4495–4501.
- [277] S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner, H. Schmidt: "UV curable hard coatings on plastics", *Thin Solid Films* 351 (1999) 216-219.
- [278] L.C. Klein: "Sol-Gel Coatings", in W. Kern, J. L. Vossen: "Thin Film Processes II", Academic Press. (1991).
- [279] P. Löbmann: "Sol- Gel Verfahren in der Beschichtungstechnik", Blockseminar am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (2012).
- [280] A. Reich: „Sol-Gel Beschichtung“, Vortrag im Rahmen des Otti Seminars "Schichten auf Glas" 22./23. Februar 2006, Regensburg.
- [281] Rabinovich, E.M., D.W. Johnson, J.J. MacChesney, E.M. Vogel: "Preparation of High-Silica Glasses from Colloidal Gels: I, Preparation for Sintering and Properties of Sintered Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 683-688.
- [282] G. W. Scherer: "Effect of drying on properties of silica gel", *Journal of Non-Crystalline Solids* 215 (1997) 155-168.
- [283] M. Rydzek: „Infrarot-optische, elektrische und strukturelle Charakteristika spektralselektiver Funktionsschichten auf der Basis dotierter Metalloxides“, Dissertation an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2012).
- [284] F. Hoffmann, M. Fröba: "Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions – PMOs and related hybrid materials", *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 608-620.
- [285] P. Löbmann, Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC) in Würzburg, Vorlesung: Sol-Gel Verfahren in der Beschichtungstechnologie.
- [286] Kololuoma T.: "Preparation of multifunctional coating materials and their applications", Dissertation an der Faculty of Science University of Oulu, VTT Publications 499, (2003).
- [287] C. Su, T.-K. Sheu, Y.-T. Chang, M.-A. Wan, M.-C. Feng, W.-C. Hung: "Preparation of ITO Thin Films by Sol-Gel Process and Their Characterizations", *Synthetic Metals* Volume 153, Issues 1–3, (2005), 9–12.
- [288] Y. Djaoued, Vu Hong Phong, S. Badilescu, P.V. Ashrit, Femand E. Girouard, Vo-Van Truong: "Sol-gel-prepared ITO films for electrochromic systems", *Thin Solid Films* 293 (1997) 108-112.
- [289] A. Yavuz Oral, Z. Banu Bahsi, M. Hasan Aslan: "Microstructure and optical properties of nanocrystalline ZnO and ZnO:(Li or Al) thin films", *Applied Surface Science* 253 (2007) 4593–4598.
- [290] A.E. Jimenez-Gonzalez, Jose A. Soto Urueta, R. Suarez-Parra: "Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol gel technique", *Journal of Crystal Growth* 192 (1998) 430-438.
- [291] G. K. Paul, S. Bandyopadhyay, S. K. Sen: "Transport Properties of As-Prepared Al-doped Zinc Oxide Films Using Sol-Gel Method", *Phys. Stat. Sol. (A)* 191, No. 2 (2002) 509-518.
- [292] M. Vishwas, K. Narasimha Rao, K. V. Arjuna Gowda, R. P. S. Chakradhar: "Effect of sintering on optical, structural and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process", *Spectrochimica Acta Part A* 77 (2010) 330-333.
- [293] D.D.O. Eya, A.J. Ekpunobi, C.E. Okeke: "Structural and Optical Properties and Applications of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique", *The Pacific Journal of Science and Technology* Volume 6. Number 1. (2005) 16-22.
- [294] D. Guo, K. Sato, S. Hibino, T. Takeuchi, H. Bessho, K. Kato: "Low-temperature preparation of (002)-oriented ZnO thin films by sol–gel method", *Thin Solid Films* 550 (2014) 250–258.
- [295] G. Nichols, S. Byard, M. J. Bloxham, J. Botterill, N. J. Dawson, A. Dennis, V. Dieart, N. C. North, J. D. Sherwood: "A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Nomenclature Used in Powder and Particle Characterization", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 91, Np. 10 (2002) 2103-2109.

- [296] S. J. Chung, J. P. Leonard, I. Nettleship, J. K. Lee, Y. Soong, D. V. Martello, M. K. Chyu: "Characterization of ZnO nanoparticle suspension in water: Effectiveness of ultrasonic dispersion", *Powder Technologie* 194 (2009) 75 -80.
- [297] D. Burgard, R. Drumm, R. Nass, H. K. Schmidt: „Herstellung und Verarbeitung von nanoskaligem (stabilisiertem) ZrO₂ über einen kolloid-chemischen Prozeß“ *Neue Werkstoffkonzepte : Symposium 9, Werkstoffwoche '96 / Hrsg.: H. Schmidt. - Frankfurt : DGM Informationsges., 1997, S. 569-577 InProceedings (Aufsatz / Paper einer Konferenz etc.)* (1997).
- [298] D. Burgard, R. Naß, H. Schmidt: „Verfahren zur Herstellung schwach agglomerierter nanoskaliger Teilchen“, *Offenlegungsschrift DE 195 15 820 A1* (1996).
- [299] S. Mende, F. Stenger, W. Peukert, J. Schwedes: „Mechanische Erzeugung und Stabilisierung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen“, *Chemie Ingenieur Technik* 74, 7 (2002) 994-1000.
- [300] B. Rohe: „Synthese, Charakterisierung und Applikation von unbeschichteten, silanbeschichteten und UV-modifizierten Nano-Zinkoxiden“, *Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen* (2005).
- [301] Young-Sang Cho, Hyang-Mi Kim, Jeong-Jin Hong, Gi-Ra Yi, Sung Hoon Jang, Seung-Man Yang: "Dispersion stabilization of conductive transparent oxide nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng, Aspects* 336 (2009) 88-98.
- [302] D. Burgard, R. Nass: „Partikuläre Beschichtungen“, *Patent WO 03/004571 A2*, (2003).
- [303] C. Goebbert, R. Nonninger, H. Schmidt: „Verfahren zur Herstellung von Suspensionen, Pulvern und Formkörpern von Indium-Zinn-Oxid“, *Offenlegungsschrift DE 198 40 527 A1* (2000).
- [304] Evonik Industries: „Der Große TEGO – Nachschlagewerk für die Lack- und Farbenindustrie“, 4. Ausgabe 2012.
- [305] A. Reindl, M. Mahajeri, J. Hanft, W. Peukert: "The influence of dispersing and stabilizing of ITO nanoparticles upon the characteristic properties of thin films", *Thin Solid Films* 517 (2009) 1624-1929.
- [306] A. Reindl: „Dispersing and Stabilizing Semiconducting Nanoparticles for Application in Printable Electronics“, *Dissertation an der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg* (2009).
- [307] D. Mahl: „Synthese, Löslichkeit und Stabilität von Gold-Nanopartikeln in biologischen Medien“, *Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen* (2011)
- [308] M. Krein: „Herstellung und Anwendung von nanostrukturierten Metalloxid-Kolloiden“. *PhD Thesis, Ruhr-Universität, Bochum* (2002).
- [309] P. W. de Oliveira, S. Heusing, H. Schneider, M. Quilitz, M. Veith: „Leitfähige Beschichtungen auf ITO-Basis“, *Offenlegungsschrift DE 10 2008 058 365 A1* 2010.05.27.
- [310] K. H. Haas: "Hybrid Inorganic-Organic Polymers Based on Organically Modified Si-Alkoxides", *Advanced Engineering Materials* 2, No. 9 (2000) 571-582.
- [311] M. A. Neouze, U. Schubert: "Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands", *Monats Chem* 139 (2008) 183-195.
- [312] L. Y. L. Wu, E. Chwa, Z. Chen, X. T. Zeng: "A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate", *Thin Solid Films* 516 (2008) 1056-1062.
- [313] P. Innocenzi, C. Figus, T. Kidchob, M. Valentini, B. Alosno, M. Takahashi: "Sol-gel reactions of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane in a highly basic aqueous solution", *Dalton Trans.* (2009) 9146-9152.
- [314] K. H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose: "Functionalized coating materials based on inorganic-organic polymers", *Thin Solid Films* 351 (1999) 198-203.

- [315] N. Al-Dahoudi, H. Bisht, C. Goebbert, T. Krajewski, M.A. Aegerter: "Transparent conducting, anti-static and anti-static-anti-glare coatings on plastic substrates", *Thin Solid Films* 392 (2001) 299-304.
- [316] R. Kasemann, N. Kunze, H. Schmidt, S. Sepeur: „Verfahren zur Herstellung thermisch verformter, mit einem Sol-Gel-Lack beschichteter Substrate“, Patent DE19840009A (2000).
- [317] C. Decker: "Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing", *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 1067-1093.
- [318] K. H. Haas, S. Amber-Schwab, K. Rose, G. Schottner: "Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapour deposited inorganic thin films", *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) 72-79.
- [319] G. Schottner: "Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials", *Chem. Mater.* 13 (2001) 3422-3435.
- [320] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J.-U. Park, L. Fröhlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter, A. Bräuer: "Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices", *Thin Solid Films* 442 (2003) 194-200.
- [321] K. H. Haas, H. Wolter: "Synthesis, Properties and applications of inorganic-organic copolymers (Ormocere®s)", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4 (1999) 570-580.
- [322] H. K. Pulker: "Coatings on glass", Second revised edition, Elsevier Science, Amsterdam (1999).
- [323] M. Girtan, M. Socol, B. Pattier, M. Sylla und A. Stanculescu: „On the optical, morphological, optical and electrical properties of sol-gel deposited ZnO:In films,“ *Thin Solid Films* 519 (2010) 573-577.
- [324] A. Verma, F. Khan, D. Kumar, M. Kar, B.C. Chakravarty, S.N. Singh, M. Husain: "Sol-gel derived aluminum doped zinc oxide for application as anti-reflection coating in terrestrial silicon solar cells", *Thin Solid Films* 518 (2010) 2649-2653.
- [325] N. G. Patel, K. K. Makhija, C. J. Panchal: "Fabrication of carbon dioxide gas sensor and alarm system using indium tin oxide (ITO) thin films", *Sensors and Actuators B* 21 (1994) 193-197.
- [326] E. W. Thornton, P. G. Harrison: "Tin Oxide Surfaces, Part 1. – Surface Hydroxyl Groups and the Chemisorption of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide on Tin(IV) Oxide", *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I*, 71, 4 (1975) 461-472.
- [327] J. P. Coleman, J. J. Freeman, P. Madhukar, J. H. Wagenknecht: "Electrochromism of nanoparticulate-doped metal oxides: optical and material properties", *Displays* 20 (1999) 145-154.
- [328] J. P. Coleman, J. J. Freeman, A. T. Lynch, P. Madhukar, J. H. Wagenknecht: "Unexpected Yellow-Blue electrochromism of ITO Powders at Modest Potentials in Aqueous Electrolytes", *Acta Chemica Scandinavia* 52 (1998) 86-94.
- [329] N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter: "Wet chemical deposition of multifunctional conducting coatings made with a nanocomposite suspension", *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* 88, 4 (2005) 257-261.
- [330] K. Lin, P. Tsai: "Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells", *Materials Science and Engineering B* 139 (2007) 81-87.
- [331] Z. B. Ayadi, L. A. Mir, K. Djessas, S. Alaya: "The properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by rf-magnetron sputtering from nanopowder targets", *Materials Science and Engineering C* 28 (2008) 613-617.
- [332] N. Wolf, T. Stubhan, J. Manara, V. Dyakonov, C. J. Brabec: "Stabilization of aluminum doped zinc oxide nanoparticle suspensions and their application in organic solar cells", *Thin Solid Films* 564 (2014) 213-217.
- [333] C. Präfke, U. Schulz, N. Kaiser: "Preparation and characterization of organic layers for UV protection of polycarbonate", *Thin Solid Films* 520, 12 (2012) 4180-4183.

- [334] • C.H. Hung, W.Whang: "Effect of surface stabilization of nanoparticles on luminescent characteristics in ZnO/poly(hydroxyethyl methacrylate) nanohybrid films", J. Mater. Chem. 15 (2005) 267-274.
- [335] • E. Tang, G. Chen, X. Ma, X. Pang, Q. Zhao: "Surface Modification of ZnO nanoparticle by PMMA and its dispersion in aqueous system", Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5227-5232.
- [336] • D. Sun, M. Wong, L. Sun, Y. Li, N. Miyatake, H. Sue: "Purification and stabilization of colloidal ZnO Nanoparticles in Methanol", J. Sol–Gel Sci. Technol. 43 (2007) 237-243.
- [337] • V.S. Raykar, A.K. Singh: "Thermal and rheological behaviour of acetylacetone stabilized ZnO nanofluids", Thermochim. Acta 502 (2010) 60-65.
- [338] J. Zhao, R. Tan, Y. Zhang, Y. Yang, Y. Guo, X. Zhang, W. Wang, W. Song: "Characterization of Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanoparticle Suspensions in Ethylene Glycol for Transparent Conducting Coatings", J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 725-728.
- [339] H.K. Kammler, L. Mädler, S. E. Pratsinis: „Flame synthesis of nanoparticles“, Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 583-596.
- [340] W. J. Stark, L. Mädler, M. Maciejewski, S.E. Pratsinis, A. Baiker: "Flame-Synthesis of Nanocrystalline Ceria–Zirconia: Effect of Carrier Liquid", Chem. Comm. (2003) 588-589.
- [341] S. Goldsmith, E. Cetinörgü, R. L. Boxman: "Modeling the optical properties of tin oxide thin films" Thin Solid Films 517 (2009) 5146 – 5150.
- [342] Schott Glass (Hrsg.): Optical Glass Properties. 2000 (Produktkatalog; Brechungsindizes verschiedener Glassorten), Abgerufen am 26.11.14 unter http://www.physics.ohio-state.edu/~dws/class/880.uf/schott/optic_catalog.pdf
- [343] Brechungsindexdatenbank FILMETRICS, abgerufen am 26.11.14 unter <http://www.filmetrics.de/refractive-index-database>
- [346] Berechnung der Messunsicherheit nach GUM, abgerufen am 07.12.14 unter http://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_8/8.4_mathematische_m odellierung/268_PT_B_SEMINAR/101_Mieke_-_Berechnung_der_Messunsicherheit_nach_GUM_Kurzfassung_in_20.pdf
- [345] Ermittlung der Messunsicherheit gemäß GUM, abgerufen am 07.12.14 unter https://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_3/3.1_metrologie_in_der_chemie/mu/mu_rienitz_gum-messunsicherheit.pdf
- [347] Validierung von Messmethoden, abgerufen am 07.12.14 unter http://www.vetmed.uni-muenchen.de/forschung_promotio/doktoranden/dokumente/reese_doktorandenseminar_teil2.pdf
- [344] BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen, abgerufen am 07.12.14 unter: http://www.bam.de/de/service/publikationen/publikationen_medien/leitfaden_messunsicherheit.pdf
- [348] O. Stenzel, Das Dünnschichtspektrum – ein Zugang von den Grundlagen zur Spezialliteratur, Akademie Verlag GmbH, Berlin (1996).
- [349] H. Stöcker: „Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren“, 3. Auflage, Verlag Harri Deutsch (1995).
- [350] C. F. Klingshirn: "Semiconductor Optics", 4. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012).
- [351] Ja Eun Song, Young Hwan Kim, Young Soo Kang: "Preparation of indium tin oxide nanoparticles and their application to near IR-reflective film", Current Applied Physics 6 (2006) 791-795.
- [352] J. Wenjea Tseng, F. Tzeng: "Effect of ammonium polyacrylate on dispersion and rheology of

- aqueous ITO nanoparticle colloids”, *Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng., Aspects* 276 (2006) 34-39.
- [353] G. Carotenuto, M. Valente, G. Sciume, T. Valente, G. Pepe, A. Ruotolo, L. Nicolais: “Preparation and characterization of transparent/conductive nano-composites films”, *J Mater Sci.* 41 (2006) 5587-5592.
- [354] D. Thölmann, F.M. Petrat: „Hochleitfähige, transparente und mechanisch stabile Metalloxid-Schichten und Verfahren zu ihrer Herstellung“, *Offenlegungsschrift B05D 5/12* (2006.01)
- [355] L. Y. L. Wu, E. Chwa, Z. Chen, X.T. Zeng: “A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1056-1062.
- [356] T. Königer, H. Münstedt: “Influence of PVP on properties of flexible electrically conducting indium tin oxide nanoparticle coatings”, *J Mater Sci.* 44 (2009) 2736–2742.
- [357] L. Körösi, S. Papp, I. Dekany: “Preparation of transparent conductive tin oxide thin films from nanocrystalline indium tin hydroxide by dip-coating method”, *Thin Solid Films* 519 (2011) 3113-3118.
- [358] I. Maksimenko, P. Wellmann: “Low temperature processing of hybrid nanoparticulate indium tin oxide polymer layers and application in large scale lighting devices”, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5744-5747.
- [359] D. Cheon, D. Hun Yun, D. Hwan Kim, K. Han: “ITO Coatings fabricated using nanoparticles slurry and sol”, *Journal of the Korean Ceramic Society* Vol. 48, 6 (2011) 516-519.
- [360] C. Grote, K. J. Chiad, D. Vollmer, G. Garnweiter: “Unspecific ligand binding yielding stable colloidal ITO-nanoparticle dispersions”, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1464-1466.
- [361] D. Burgard, R. Nass, D. Burgard, R. Nass: *Partikuläre Beschichtungen*, Patent WO 03/004571 A2, (2003)
- [362] M. Mahajeri, A. Schneider, M. Baum, T. Rechtenwald, M. Voigt, M. Schmidt, W. Peukert: “Production of dispersions with small particle size from commercial indium tin oxide powder for the deposition of highly conductive and transparent films”, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5741-5745.
- [363] Produktbroschüre 2000-PC und 5000-PC UV-Flächenstrahler, abgerufen am 06.12.14 unter http://www.dymax.com/de/pdf/literature/lit206eudt_2000_pc_5000_pc_uv_curing_flood_lamp_s_sg.pdf
- [364] Einfluss der Oberflächenenergie auf die Klebereigenschaften, abgerufen am 06.12.14 unter http://www.hellermannityton.de/site/binaries/content/assets/competences/de/industrielle_kennzeichnung_oberflachenenergie_klebereigenschaften.pdf
- [365] Oberflächenenergien, abgerufen am 07.12.14 unter <http://www.knowhow-zentrum-siebdruck.de/?n=12-181-188-191>
- [366] Values for the surface free energy of solids, abgerufen am 07.12.14 unter <http://www.kruss.de/services/education-theory/substance-data/solids/>
- [367] Oberflächenenergien ausgewählter Stoffe, abgerufen am 07.12.14 unter https://www.tu-chemnitz.de/physik/OSMP/Soft/V_07.pdf
- [368] C. C. Kim, J. W. Garland, H. Abad, P. M. Raccach: “Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation”, *Phys. Rev.* B45 Nr. 20 (1992) 11749-11767.
- [369] R. E. Hummel: “Electronic properties of materials”, corrected second printing (2005), Springer Science + Business Media Inc.
- [370] C. Raab, M. Simko, U. Fiedeler, M. nentwich, A. Gazso: „Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien“, *nano trust dossiers 006* (2008) 1-4, pub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier006.pdf

11 Symbol- und Abkürzungsverzeichnisse

11.1 Symbolverzeichnis

$I_A(\lambda)$	Absorbierter Anteil der einfallenden Intensität
L	Abstand der Messspitzen des Messgriffels SDKR-25 des Vier-Punkt Flächenwiderstandsmessgerätes
$N_{\text{abgesch.}}$	anhand der Lage der Plasmawellenlänge abgeschätzte Ladungsträgerdichte
R_{Messung}	anhand der Vier-Punkt-Methode gemessener elektrischer Widerstand
d_E	Anhand von Ellipsometer-Messungen bestimmte Schichtdicke
d_{SCOUT}	Anhand von Modellierungen in SCOUT bestimmte Schichtdicke
d_P	Anhand von Profilometer-Messungen bestimmte Schichtdicke
ΔE_g^{BM}	Aufweitung der Bandlücke aufgrund des Burstein-Moss-Effektes
N_{Fit}	aus dem Fit erhaltene Ladungsträgerdichte
x	Auslenkung
φ	Azimutwinkel
ΔE_g^{N}	Bandlückenverkleinerung
χ_{FL}	Beitrag der freien Ladungsträger zur elektrischen Suszeptibilität
χ_{PH}	Beitrag der polaren optischen Phononen zur elektrischen Suszeptibilität
χ_{VE}	Beitrag der Valenzelektronen zur elektrischen Suszeptibilität
μ	Beweglichkeit
k_B	Boltzmann-Konstante
\tilde{n}	Brechungsindex
β	Brechungswinkel
b	Breite der nach der Vier-Punkt Methode zu vermessende Probe
ρ	Dichte
d	Dicke der Funktionsschichten
d_{nass}	Dicke des applizierten Nassfilms
ε	dielektrische Funktion
ε_0	Dielektrizitätskonstante, bzw. Permittivität des Vakuums
v_D	Diffusionsgeschwindigkeit
ω_{Dr}	Drude-Plasmafrequenz
Γ_{Dr}	Drude-Dämpfungskonstante
m_{eff}	effektive Masse
$I_0(\lambda)$	Einfallende Intensität
E_{ep}	einfallende, zur Einfallsebene parallele Komponente des elektrischen Feldes

E_{es}	einfallende, zur Einfallsebene senkrechte Komponente des elektrischen Feldes
α	Einfallswinkel
μ_{DC}	Gleichstrom-Mobilität
q	Elektrische Ladung
σ	Elektrische Leitfähigkeit
P_{FL}	elektrische Polarisierung
j	elektrische Stromdichte
χ	elektrische Suszeptibilität
R_{sq}	elektrischer Flächenwiderstand
R_{sq}	Elektrischer Flächenwiderstand
$R_{sq,Hall}$	Elektrischer Flächenwiderstand anhand von Hall-Messungen bestimmt
E	Elektrisches Feld
m_0	Elektronenmasse
m_e	Elektronenmasse
e	Elementarladung
T_{End}	Endtemperatur
g	Erdbeschleunigung
K_{XRD}	Formfaktor in der Scherrer-Gleichung
$M'_{\lambda,schwarz}(\lambda, \Theta, T)$	Gerichtete, spezifische Ausstrahlung
$\varepsilon_{g,gesamt} \equiv \varepsilon_{ges}$	gerichteter Gesamtemissionsgrad
$R_{gg}(\omega)$	gerichtet-gerichteter Reflexionsgrad
R_{gh}	gerichtet-hemisphärischer Reflexionsgrad
T_{gh}	gerichtet-hemisphärischer Transmissionsgrad
I'_λ	gerichtet-spektrale Intensität
R_{Nano}	gesamter elektrischer Widerstand einer ITO-Nanopartikel-Schicht
I	Gesamtintensität
R_{ges}	Gesamtreflexionsgrad
$R_{ges,18\mu m}$	Gesamtreflexionsgrad bis 18 μm
v	Geschwindigkeit
σ_G	Gleichstrom Leitfähigkeit
H_B	Halbwertsbreite der Beugungspeaks
R_H	Hall-Konstante
$I(T)$	Hemisphärische Gesamtintensität

$M_{\lambda, \text{schwarz}}(\lambda, T)$	hemisphärisch-spektrale spezifische Ausstrahlung
ϵ_{∞}	Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante
d_h	Hydrodynamischer Durchmesser
i	imaginäre Einheit
ϵ''	Imaginärteil der dielektrischen Funktion
k	Imaginärteil des Brechungsindex
$r(\omega)$	interner Reflexionsgrad
$t(\omega)$	interner Transmissionsgrad
E_{g0}	Intrinsische Bandlücke
C_a	Kapillarzahl
c_{dip}	Konstanten beim Dip-Coating
R_K	Kontaktwiderstand
K	Korrekturfaktor bei der Vier-Punkt Methode
ω	Kreisfrequenz
D_K	Kristallitgröße
ρ_{FL}	Ladungsdichte der freien Ladungsträger
N	Ladungsträgerdichte
c	Lichtgeschwindigkeit
p	lokales elektrisches Dipolmoment
μ_0	magnetische Feldkonstante
B	magnetische Flussdichte
μ	magnetische Suszeptibilität
P_{mak}	makroskopische Polarisation
d_{hkl}	Netzebenenabstand
μ_{opt}	optische Beweglichkeit
n_{Bragg}	Ordnung des Bragg-Reflexes
\vec{s}	Ortsvektor
Δ	Phasendifferenz
β_{PT}	Phasentiefe
h	Plancksches Wirkungsquantum
ω_p	Plasmafrequenz
λ_p	Plasmawellenlänge
$d\Omega$	Raumwinkelelement

ε'	Realteil der dielektrischen Funktion
n	Realteil des Brechungsindex
$T_{\text{Reduzierung}}$	Reduzierungstemperatur
E_{ip}	reflektierte, zur Einfallsebene parallele Komponente des elektrischen Feldes
E_{rs}	reflektierte, zur Einfallsebene senkrechte Komponente des elektrischen Feldes
$I_{\text{R}}(\lambda)$	reflektierten Anteil der einfallenden Intensität
$R_{\text{Hagen-Rubens}}$	Reflexionsgrad nach der Hagen-Rubens-Relation
τ	Relaxations- oder Stoßzeit
E_{g}	Resultierende Bandlücke
dA_{\perp}	senkrecht zur Ausbreitungsrichtung projiziertes Flächenelement
U	Spannung
α_{g}	spektraler gerichteter Absorptionsgrad
ε_{g}	spektraler gerichteter Emissionsgrad
ρ_{spez}	Spezifischer Widerstand
$R_{\text{spez, Partikel}}$	spezifischer Widerstand der einzelnen ITO-Partikel
T_{Start}	Starttemperatur
σ_{SB}	Stefan–Boltzmann Konstante
$d\Phi$	Strahlungsleistung
ϑ	Streuwinkel bei der Röntgendiffraktometrie
I	Strom
T	Temperatur
t_{p}	Transmissionskoeffizient parallel zur Einfallsebene
t_{s}	Transmissionskoeffizient senkrecht zur Einfallsebene
$I_{\text{T}}(\lambda)$	Transmittierter Anteil der einfallenden Intensität
Ψ	Verhältnis der Beträge der Reflexionskoeffizienten
D	Verschiebungsdichte
η	Viskosität
T_{vis}	Visueller Transmissionsgrad
V	Volumen
λ	Wellenlänge
λ_{R}	Wellenlänge der Röntgenstrahlung bei der Röntgendiffraktometrie
$d\lambda$	Wellenlängenelement
\vec{q}	Wellenvektor
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

R_{ad}	Widerstand der auf den adsorbierten Stabilisatoren bzw. Vernetzern beruht
b	Wiensche Verschiebungskonstante
v_{ω}	Winkelgeschwindigkeit
t	Zeit
t_{Dauer}	Zeitdauer
θ	Zenitwinkel
v_{zieh}	Ziehgeschwindigkeit
r_p	zur Einfallsebene parallel orientierter Reflexionskoeffizient
E_p	zur Einfallsebene parallele Komponente des elektrischen Feldes
r_s	zur Einfallsebene senkrecht orientierter Reflexionskoeffizient
E_s	zur Einfallsebene senkrechte Komponente des elektrischen Feldes

11.2 Abkürzungsverzeichnis

AcAc	Acetylaceton
AFM	Atomic force microscope
ATO	Antimon-dotiertes Zinnoxid
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid
CVD	Chemical Vapor Deposition
DEA	Diethanolamin
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
FTIR	Fouriertransform-Infrarot
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid
GPTS	(3-Glycidylxypropyl)trimethoxysilan
GZO	Gallium-dotiertes Zinkoxid
h.c.p.	Hexagonal dichteste Kugelpackung
HF	Hochfrequenz
IEKP	Integrierte Energie- und Klimaprogramm
IPA	Isopropylalkohol
IR	Infrarot
ITO	Zinn-dotiertes Indiumoxid
IZO	Indium-dotiertes Zinkoxid
KBr	Kaliumbromid
K-K	Kramers-Kronig

LED	Light emitting devices
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid
MPTS	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
MSE	Mean Squared Error, mittlere quadratische Abweichung
NIR	Nahes Infrarot
OLED	organic light emitting devices
PbS	Bleisulfid
PC	Polycarbonat
PVD	Physical Vapor Deposition
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskop
TCO	Transparent conducting oxide (transparent leitfähiges Oxid)
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TODS	3,6,9-Trioxadecansäure
UV	Ultraviolett
VIS	Visuell (or visible)
XRD	X-ray diffraction
ZnO	Zinkoxid

12 Publikationsliste

Referierte Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- **N. Wolf**, D. Gerstenlauer, J. Manara: "Modelling the spectral reflectances of miscellaneous ITO coatings by using only the Drude theory", Journal of Physics: Conference Series 395 (2012) 012064.
- **N. Wolf**, M. Rydzek, D. Gerstenlauer, M. Arduini-Schuster, J. Manara: "Low temperature processing of redispersed tin doped indium oxide nanoparticle coatings", Thin Solid Films 532 (2013) 60–65.
- **N. Wolf**, T. Stubhan, J. Manara, V. Dyakonov, C.J. Brabec: "Stabilization of Aluminum doped zinc oxide nanoparticle suspensions and their application in organic solar cells", Thin Solid Films 564 (2014) 213–217.
- D. Li, T. Kunz, **N. Wolf**, J. P. Liebig, S. Wittmann, T. Ahmad, M. T. Hessmann, R. Auer, M. Göken, C. J. Brabec: „Silicon nitride and intrinsic amorphous silicon double antireflection coatings for thin-film solar cells on foreign substrates", Thin Solid Films 583 (2015) 25–33.
- J. Manara, M. Lenhart-Rydzek, **N. Wolf**, M. Arduini-Schuster: "Low emitting functional coatings on membranes for improving energy efficiency", Bautechnik 90 (4) (2013) 219-224.

Referierte Veröffentlichungen in Tagungsbänden

- **N. Wolf**, D. Gerstenlauer, J. Manara: "Modelling the spectral reflectances of Sol-Gel tin doped indium oxide and aluminium doped zinc oxide coatings", Nanotechnology 2013: Advanced Materials, CNTs, Particles, Films and Composites (Volume 1) (2014) 674-677.
- **N. Wolf**, M. Zipf, J. Manara: "Influence of different stabilizers and solvents on low temperature processed redispersed ITO nanoparticle coatings", Proceeding of The International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG 10), Dresden, 22.-26.6.14.
- M. Rydzek, **N. Wolf**, M. Arduini-Schuster, J. Manara: "Sol-Gel Deposited Highly Transparent Electrically Conductive and Infrared Reflective Metaloxide Thin Films to Improve Thermal Comfort and to Reduce Thermal Emittance", in Thermal Conductivity 31/Thermal Expansion 19 (2013), Proceedings of the 31st International Thermal Conductivity Conference and the 19th International Thermal Expansion Symposium.
-

Weitere Veröffentlichungen

- **N. Wolf**, T. Stubhan, J. Manara, C. J. Brabec, V. Dyakonov, Abschlussbericht 1. Projektphase im DFG SPP 1355: "Controlling the Electronic Interface Properties in Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells".

Vorträge

- **N. Wolf**, T. Weis, J. Manara: "Investigations of the dependency of the infrared-optical and electrical properties of ITO coatings on the dip coating parameters and the coating thickness", DPG-Frühjahrstagung, 30.3.-4.4.14, Dresden, Deutschland.
- **N. Wolf**, D. Gerstenlauer, J. Manara, Modellierung des spektralen Reflexionsgrades verschiedener ITO Schichten nur mit Hilfe des Drude Modells, DPG Frühjahrstagung, 10. – 15. März 2013, Regensburg, Deutschland.
- **N. Wolf**, M. Rydzek, D. Gerstenlauer, M. Arduini-Schuster, J. Manara, Low temperature processing of redispersed ITO nanoparticle coatings, 9th International Conference on Coating on Glass and Plastics, 24. -28.6.12, Breda, Niederlande.
- **N. Wolf**, D. Gerstenlauer, J. Manara, Modelling the spectral reflectances of miscellaneous ITO coatings by using only the Drude theory, 6th European Thermal Sciences Conference, 4. – 7.9.12, Poitiers, Frankreich.

- **N. Wolf**, T. Stubhan, Controlling the Electronic Interface Properties in Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, Presentation des Projektes Nr. 17 der 2. Förderperiode des DFG Schwerpunktprogrammes SPP 1355, Summer School 2011, 20. – 23.06.11, Veitshöchheim, Deutschland.
- **N. Wolf**, M. Rydzek, M. Arduini-Schuster, J. Manara: Niedrig emittierende transparente Beschichtungen zur Wärmedämmung, Deutsche Physikerinnentagung der DPG, 04.11. - 07.11.2010, München, Deutschland.
- M. Manara, M. Arduini-Schuster, **N. Wolf**, M.H. Keller, M. Rydzek: Theoretische Modellierung von experimentell ermittelten Infrarot-Spektren, Jahrestagung des Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA, 24. - 25.03.2011, Berlin, Deutschland.
- M. Rydzek, **N. Wolf**, M. Arduini-Schuster, J. Manara, Enhanced IR-optical and electrical properties of sol-gel derived tco thin films for energy-efficient window applications, 19th European Conference on Thermophysical Properties 2011, 28.8. – 1.9.11, Thessaloniki, Griechenland.

Poster

- **N. Wolf**, M. Zipf, J. Manara, Influence of different stabilizers and solvents on low temperature processed redispersed ITO nanoparticle coatings, The International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG 10), 22.-26.6.14, Dresden, Deutschland.
- **N. Wolf**, M. Arduini-Schuster, J. Manara, Low temperature processing of redispersed ITO nanoparticle coatings with different prepared suspensions, Sol Gel 2013, XVII International Sol-Gel Conference, 25. – 30.8.13, Madrid, Spanien.
- **N. Wolf**, D. Gerstenlauer, J. Manara, Modelling the spectral reflectances of Sol-Gel tin doped indium oxide and aluminium doped zinc oxide coatings, Nanotech Conference & Expo, 12. – 16.5.13, Washington D.C., USA.
- **N. Wolf**, T. Stubhan, Dr. J. Manara, Prof. Dr. C. J. Brabec, Prof. Dr. V. Dyakonov, Controlling the Electronic Interface Properties in Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, spring school des DFG Schwerpunktprogrammes SPP 1355, 19. – 22.3.13, Dresden, Deutschland.
- **N. Wolf**, J. Manara, V. Dyakonov, Controlling the Electronic Interface Properties in Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, Summer School 2011, 20. – 23.06.11, Veitshöchheim, Deutschland.
- **N. Wolf**, T. Stubhan, J. Manara, C. J. Brabec, V. Dyakonov, Controlling the Electronic Interface Properties in Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, DFG Schwerpunktprogramm 1355 Doktoranden Workshop, 18.9.12, Würzburg, Deutschland.
- C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Manara, T. Stubhan, **N. Wolf**, M. Rydzek: Controlling the Electronic Interface Properties in Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, Elementarprozesse der Organischen Photovoltaik – Verlängerungsantrag der 2. für die 3. Förderperiode im DFG-Schwerpunktprogramm 1355, 15.01 – 17.01.2012, Bad Honnef, Deutschland.

Betreute Arbeiten

- Thomas Weis, Masterarbeit: „Synthese und Charakterisierung von Sol-Gel basierten transparenten leitfähigen Metalloxiden“ Oktober 2014.
- Mathias Zipf, Masterarbeit: „Synthese und Charakterisierung nanopartikulärer Schichtsysteme mit optimierten IR-optischen Eigenschaften“, Juni 2013.
- Max Spindler, Diplomarbeit: „Partikuläre Systeme mit spektral selektiven Eigenschaften“, April 2013.
- Anton Sarwanidi, Masterarbeit: „Funktionsschichten auf Metalloxid-Basis mit optimierten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften“, März 2012.

- Alexander Basse, Bachelorarbeit: „Infrarot-optische Funktionsschichten über redispergierte ITO Nanopartikelsuspensionen“ August 2014.
- Burghard Hillig, Bachelorarbeit: „Transparente und leitfähige Schichten über redispergierte Nanopartikelsuspensionen“, Januar 2014.
- Felix Hartmann, Bachelorarbeit: „Niedrig emittierende Schichten auf Basis von redispergierten ITO Nanopartikelsuspensionen“, Dezember 2013.
- Andreas Kurz, Bachelorarbeit: „Experimentelle Bestimmung und Modellierung der infraroptischen und elektrischen Eigenschaften von transparenten, leitfähigen Schichten“, Januar 2013.
- Thomas Weis, Bachelorarbeit: „Nanopartikuläre Suspensionen zur Präparation transparenter, leitfähiger Funktionsschichten“, Oktober 2012.
- Adam Pilot, Bachelorarbeit: „Entwicklung transparenter Polyethylenfolien mit streuenden und absorbierenden Pigmenten“, Mai 2012.
- Johannes Königer, Bachelorarbeit: „Herstellung und Charakterisierung von niedrigemittierenden Schichten auf Basis von Aluminiumpigmenten und Polymeren“, August 2011.
- Falk Werner, Bachelorarbeit: „Herstellung und IR-optische Charakterisierung niedrig emittierender Schichten auf Basis dotierter Metalloxide“, Juni 2011.
- Martin Graus, Bachelorarbeit: „Infrarot-optische und strukturelle Charakterisierung nanoskaliger, elektrisch leitfähiger Schichten“, Juli 2010.

Betreuung von Lehrveranstaltungen

- Mathematikvorkurs für Studienanfänger WS 2012/13
- Mathematikvorkurs für Studienanfänger WS 2011/12
- Betreuung der Vorlesung „Einführung in die Physik“ I und II vom SS 2008 bis einschließlich SS 2011
- WS 2008/09 – WS 2011/12 Betreuung von mehreren Physikalischen Grundpraktika für Hauptfächler und mehreren Physikalischen Nebenfachpraktika

Reviewer-Tätigkeit für Fachzeitschriften

- Thin Solid Films
- Journal of Alloys and Compounds
- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects
- Materials Science and Engineering B
- Materials Chemistry and Physics
- Journal of Materials Chemistry C
- Infrared Physics & Technology

13 Danksagung

Am Ende meiner Dissertation möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des ZAE Bayerns und der Universität Würzburg für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Meine Promotionszeit war eine sehr lehrreiche Zeit, in der mich viele Menschen sehr wohlwollend begleitet und vorangebracht haben. Leider kann ich hier nicht alle aufzählen und mich gebührend bedanken. Aber mein besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Vladimir Dyakonov und Herrn Prof. Dr. Jochen Fricke für die Möglichkeit dieses interessante Thema am ZAE Bayern bearbeiten zu dürfen.
- Dr. Jochen Manara, meinem Gruppenleiter, der immer ein offenes Ohr hatte.
- Daniel Gerstenlauer, der nicht nur ein fähiger Admin und Kollege, sondern mir auch ein guter Freund war und ist sowie seiner Frau Christine Friedrich, meine persönliche Göttin.
- Meinen großartigen Büromitbewohnern Mariacarla Arduini-Schuster, Daniel Kraus und Matthias Zipf.
- Den vielen guten Seelen am ZAE, insbesondere Thomas Will und Harald Mehling für die immerwährende Hilfsbereitschaft, die familiäre Arbeitsatmosphäre und offene Ohren.

Auch außerhalb des ZAE Bayerns bzw. Universität haben mich viele Menschen tatkräftig und liebevoll unterstützt. So dürfen die Folgenden in meiner Danksagung nicht fehlen:

- Der Universität Bayern e.V. für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Stipendiums nach dem Bayerischen Eliteförderungsgesetz.
- Dr. Ljubica Lozo, Dr. Jörg Pütz, Dr. Gottfried Lehmann. Vielen Dank, dass ich mit euch, an euch und durch euch so viel lernen konnte.
- Meine Familie und meine Freunde. Insbesondere meiner Mama, die ich in der Zeit wieder gefunden habe, meine Tante, mein Papa sowie meiner Oma, die den Kampf gegen den Krebs kämpfen wollte, um zu sehen wie ich meinen „Doktorhut ziehe“. Obwohl sie den Kampf 1.5 Jahr zu früh verloren hatte, war sie doch immer bei mir. Und natürlich das und damit der Beste zum Schluss: Benny, durch dessen Liebe alles so viel mehr Sinn macht.

14 Eidesstattliche Versicherung

Gemäß §5 Abs. 2 Ziffer 2 und 5 der Promotionsordnung der Fakultät für Physik und Astronomie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg vom 22. September 2003 (KWMBI II 2004 S. 2504).

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation eigenständig, d.h. insbesondere selbstständig und ohne Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und dass ich die Gelegenheit zum Promotionsvorhaben nicht kommerziell vermittelt bekommen habe und insbesondere nicht eine Person oder Organisatin eingeschaltet habe, die gegen Entgelt Betreuer bzw. Betreuerinnen für die Anfertigung von Dissertationen sucht.

Hiermit erkläre ich zudem, dass ich die Regeln der Universität Würzburg über gute wissenschaftliche Praxis eingehalten habe und dass ich die Dissertation in gleicher oder anderer Form nicht bereits in einem anderen Prüfungsfach vorgelegt habe. Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt.

Am 07.02.2011 wurde mir von der Universität Würzburg der akademische Grad „Diplom-Physiker (Univ.)“ verliehen. Weitere akademische Grade habe ich weder erworben noch versucht zu erwerben.

Würzburg, 16.02.15

(Dipl.-Phys. Nadine Wolf)