

Infrarot-optische, elektrische und strukturelle Charakteristika spektralselektiver Funktionsschichten auf der Basis dotierter Metalloxide

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Matthias Rydzek
geboren in Würzburg



Würzburg, März 2012

Die vorliegende Arbeit wurde am:
bei der Fakultät für Physik und Astronomie eingereicht.

Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Prof. Dr. Jochen Fricke

Prüfer des Promotionskolloquiums:

1. Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Prof. Dr. Jochen Fricke
3. Prof. Dr. Reiner Kümmel

Tag des Promotionskolloquiums: 14. Juni 2012

Urkunde ausgehändigt am:

Für Kathrin

Werner Heisenberg:

*"Auch für den Physiker ist die Möglichkeit
einer Beschreibung in der gewöhnlichen Sprache
ein Kriterium für den Grad des Verständnisses,
das in dem betreffenden Gebiet erreicht worden ist."*

Zusammenfassung

Optisch transparente und elektrisch leitfähige Funktionsschichten auf der Basis dotierter Metalloxid-Halbleiter spielen eine bedeutende Rolle als Elektroden in optoelektronischen Bauteilen und Komponenten, aber auch als wärmestrahlungsreflektierende Schichten in der modernen Architektur im Bereich sogenannter low-e Verglasungen. Hier hat sich die Materialklasse der transparent-leitfähigen Oxide („*Transparent Conductive Oxides*“ – TCOs) etabliert, da sie die beiden physikalischen Eigenschaften in sich vereint. Über die im Material vorhandenen freien Ladungsträger wird zudem eine kollektive Anregung im infraroten Spektralbereich ermöglicht, die zu einem Anstieg der Reflektivität der Metalloxidschicht führt. Dies geht einher mit einer Reduktion der Wärmeabstrahlung der Funktionsschicht. Für die Vielzahl von Anwendungsbereichen haben sich bei den TCOs unterschiedliche Beschichtungsverfahren etabliert, wobei der Sol-Gel-Prozess als kostengünstiges und flexibles Verfahren einen besonderen Stellenwert eingenommen hat.

Die Motivation der vorliegenden Dissertation lag in der Herstellung, sowie in einer umfassenden Analyse der infrarot-optischen, elektrischen und strukturellen Charakteristika von nasschemisch abgeschiedenen Funktionsschichten auf Basis von Zinn-dotiertem Indiumoxid und Aluminium-dotiertem Zinkoxid. Die Prämisse war hierbei, dass die Funktionsschichten einen möglichst hohen Reflexionsgrad, respektive einen geringen thermischen Emissionsgrad im infraroten Spektralbereich aufweisen. Unter Beibehaltung einer hohen visuellen Transparenz wird somit eine Verwendung als spektralselektive Funktionsschicht ermöglicht.

Im Rahmen der Arbeit wurden deshalb vorrangig die Einflüsse der Sol-Parameter und der Art der Probenpräparation auf die infrarot-optischen Schichteigenschaften hin untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass es verschiedene Möglichkeiten gibt, die Eigenschaften der Funktionsschichten im infraroten Spektralbereich zu beeinflussen. Dies kann einerseits bereits bei der Herstellung der Beschichtungslösungen über eine Variation von Parametern wie dem Grad der Dotierung bzw. der Konzentration des Sols erfolgen. Andererseits lassen sich gewünschte infrarot-optische Schichteigenschaften direkt über eine Anpassung der Kristallisationstemperaturen unter Zuhilfenahme geeigneter oxidierender und reduzierender Prozessgase einstellen. Im Verlauf der Optimierung der Probenpräparation konnte zudem gezeigt werden, dass eine Variation der Anzahl der Funktionsschichten und die damit verbundene Veränderung der Schichtdicke des verwendeten Metalloxids maßgebliche Einflüsse auf die infrarot-optischen Eigenschaften hat.

In zahlreichen parametrischen Studien wurden die einzelnen Schritte des Herstellungsprozesses im Hinblick auf einen möglichst hohen Reflexionsgrad im Infraroten verbessert. Die umfassende optische Charakterisierung der optimierten Proben im Spektralbereich vom Ultravioletten über das Sichtbare bis hin zum thermischen Infrarot ergab, dass der Gesamtemissionsgrad eines Glassubstrats durch die Aufbringung eines Mehrschichtsystems deutlich gesenkt werden kann, wobei sich die visuelle Transparenz nur

geringfügig ändert. Im Falle des verwendeten Zinn-dotierten Indiumoxids genügt eine vierfache Beschichtung mit einer Dicke von rund 450 nm, um den Emissionsgrad von unbeschichtetem Glas (0.89) auf unter 0.20 zu senken, wobei die visuelle Transparenz mit 0.85 nur um rund 6 % abnimmt. Bei Aluminium-dotiertem Zinkoxid ergibt sich ein Optimum mit einer rund 1 μm dicken Beschichtung, bestehend aus 11 Einzelschichten, die den Emissionsgrad der Oberfläche auf unter 0.40 senkt. Die optische Transparenz liegt hierbei mit 0.88 nur geringfügig unter dem unbeschichteten Glas mit einem Wert von 0.91.

Mit beiden im Rahmen der Dissertation vorrangig verwendeten dotierten Metalloxiden ist es demnach möglich, über einen Sol-Gel Prozess spektralselektive, niedrigemittierende Beschichtungen herzustellen.

Neben der ausführlichen Charakterisierung der Einflüsse auf die IR-optischen Schichteigenschaften lag der Fokus der Arbeit auf der Analyse der strukturellen und elektrischen Eigenschaften der optimierten Proben. Mittels rasterelektronen- und rasterkraftmikroskopischer Aufnahmen konnten Einblicke in die Schichtstruktur und Oberflächenbeschaffenheit der erzeugten Funktionsschichten gewonnen werden. Es hat sich gezeigt, dass bedingt durch dicht beieinanderliegende Kristallite eine geringe Porosität innerhalb der Funktionsschicht entsteht, wodurch eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit gewährleistet ist. In Folge der, relativ zur ermittelten Schichtdicke geringen Kristallitgröße beider Metalloxid-Systeme resultiert eine homogene Oberflächenstruktur mit einer geringen Oberflächenrauheit. Die Homogenität der Funktionsschichten, speziell im Hinblick auf eine gleichmäßige Verteilung der maßgeblichen Atome, wurde mit Hilfe von SNMS- Messungen und einem EDX-Element-Mapping verifiziert.

Mit Hilfe der Analyse des spezifischen Widerstands der optimierten Funktionsschichten konnte ein Zusammenhang zwischen den infrarot-optischen und elektrischen Schichteigenschaften über die Hagen-Rubens Relation erarbeitet werden. Darüber hinaus wurden an den besten, infrarot-optisch optimierten Proben charakteristische Parameter wie die Bandlückenenergie, die Ladungsträgerdichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit ermittelt. Über die Ladungsträgerdichte war es zudem möglich, die spektrale Lage der Plasmawellenlänge zu bestimmen.

Basierend auf den ermittelten Werten der optimierten Metalloxidschichten im Bereich der elektronischen Charakterisierung konnte eine Korrelation der infrarot-optischen und elektrischen Schichteigenschaften anhand charakteristischer Punkte im Spektrum der Funktionsschichten erarbeitet werden.

Abschließend wurde der Verlauf des spektralen Reflexionsgrads theoretisch modelliert und über eine Parametervariation an den tatsächlich gemessenen Reflexionsgrad der infrarot-optisch optimierten Proben angefügt. Hierbei zeigte sich eine gute Übereinstimmung der in den physikalischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit getroffenen Annahmen mit den experimentell ermittelten Werten.

Summary

Optically-transparent and electrically-conductive functional coatings based on doped metal oxide semiconductors play a significant role as electrodes in optoelectronic components, but are also important in the field of so-called low-e glazings in modern architecture as thermally-reflective coatings. Transparent conductive oxides (TCOs) have become established as a material class in this field since they unite both electrical conductivity and thermal reflectance properties. In addition, collective excitation in the infrared spectral range is enabled via the free charge carriers in the material, which leads to an increase in the metal oxide coating's reflectance. This is concurrent with a reduction in the thermal emittance of the functional coating. Various TCO deposition processes have been established for the majority of applications; the sol-gel process, however, is particularly significant since it is cost-efficient and flexible.

The objective of this thesis was to thoroughly analyze the infrared optical, electrical and structural characteristics of functional coatings based on indium tin oxide and aluminium-doped zinc oxide produced by way of wet deposition. The intention was to create functional coatings with the highest possible reflectance, or rather lowest thermal emittance in the infrared spectral range. The functional coatings can therefore be spectrally selective, yet still maintain high visual transparency.

In this vein, an important aspect of this thesis was to investigate not only the influence of the sol parameters, but also of sample preparation on the infrared optical coating properties. It became evident that there are various ways of influencing the properties of the functional coatings in the infrared spectral range. Firstly, this can be achieved by varying parameters when the coating solutions are produced, such as the degree of doping or the concentration of the sol. Secondly, specific infrared optical coating properties can be directly modified by adjusting the crystallization temperatures with the aid of suitable oxidizing and reducing gases. During the course of optimizing sample preparation it also became apparent that variation in the number of functional coatings and therefore in the thickness of the metal oxide used has a decisive influence on the infrared optical properties.

The individual steps involved in the production process were improved throughout the course of numerous parametric studies with respect to achieving the highest possible reflectance in the infrared range. Comprehensive optical characterization of the optimized samples in the spectral range from ultraviolet over the visible and up to the thermal infrared showed that the total emittance of a glass substrate can be clearly reduced by applying a multilayer coating, while the visual transparency is only slightly altered. In the case of the indium tin oxide used, a four-layer coating with a thickness of approximately 450 nm was sufficient to reduce the emittance of the uncoated glass (0.89) to 0.20, while the visual transmittance of 0.85 only deteriorated by about 6%. In the case of the aluminium-doped zinc oxide used, an optimum was achieved with an approximately 1 μm thick coating comprising 11 individual layers

which reduced the surface emittance to less than 0.40. The optical transmittance of 0.88 in this case is only slightly less than the uncoated glass with a value of 0.91.

It is therefore possible to produce spectrally-selective, low-e coatings by way of a sol-gel process from both of the doped metal oxides primarily used within the framework of this thesis.

Besides extensively characterizing the influences on IR optical coating properties, this work focused on analyzing the structural and electrical properties of the optimized samples. Insights into the structure and surface composition of the functional coatings produced were gained by way of scanning electron and atomic force microscopy. It became evident that densely packed crystallites cause low porosity within the functional coating, which ensures relatively high electrical conductivity. A homogeneous surface structure with low surface roughness results from the relatively small crystallite size (compared to the coating thickness measured) of both metal oxide systems. The homogeneity of the functional coatings, especially with respect to the uniform distribution of the decisive atoms, was verified with the aid of SNMS measurements and EDX elemental mapping.

Correlation between the infrared optical and electrical coating properties was successfully shown by analyzing the specific resistance of the optimized functional coatings and then implementing the Hagen-Rubens relation. Moreover, characteristic parameters such as band gap energy, charge carrier density and charge carrier mobility were determined for the best infrared-optimally-optimized samples. It was also possible to ascertain the spectral position of the plasma wavelength via the charge carrier density.

On the basis of values determined for the optimized metal oxide coatings within the realm of electronic characterization, further correlation between the infrared optical and electrical coating properties became evident due to characteristic points in the spectrum of the functional coatings.

To conclude, the curve of spectral reflectance was theoretically modelled and fitted to the measured reflectance of the infrared-optimally-optimized samples by way of parameter variation. Good agreement was shown between the hypotheses made within this thesis and the values determined in the experiments.

Inhaltsverzeichnis

<i>Zusammenfassung</i>	<i>I</i>
<i>Summary</i>	<i>III</i>
<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>V</i>
1 Einführung	1
2 Physikalische und chemische Grundlagen	5
2.1 Strahlungstheorie	5
2.1.1 Intensität.....	5
2.1.2 Plancksches Strahlungsgesetz – Schwarzkörperstrahlung.....	6
2.1.3 Energieerhaltung – nichtschwarze Flächen	9
2.2 Optisches Verhalten dielektrischer Festkörper	11
2.2.1 Dielektrische Funktion – Herleitung maßgeblicher Größen.....	11
2.2.2 Infrarot-optische Eigenschaften halbleitender Funktionsschichten	15
2.2.3 Bedeutung der Plasmawellenlänge.....	20
2.3 Materialeigenschaften und Morphologie transparent-leitfähiger Metalloxide	21
2.3.1 Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO)	21
2.3.2 Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO).....	23
2.4 Leitungsmechanismen und elektrische Leitfähigkeit der TCO-Beschichtungen	24
2.5 Sol-Gel Technologie	28
2.5.1 Sol-Gel-Verfahren.....	29
2.5.2 Silica-Sol.....	30
2.5.3 ITO-Sol	31
2.5.4 AZO-Sol.....	33
3 Messverfahren und Auswertemethoden	35
3.1 Infrarot-optische Charakterisierung	35
3.1.1 Ulbrichtkugel.....	35
3.1.2 Thermischer Gesamtemissionsgrad und visueller Transmissionsgrad	36
3.1.3 Bandlückenenergie	36
3.1.4 Hagen-Rubens-Relation	37
3.2 Elektrische Charakterisierung	39
3.2.1 Spezifischer Schichtwiderstand und elektrische Leitfähigkeit	39
3.2.2 Bestimmung der Hallkonstante	41
3.2.3 Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit	41
3.3 Strukturelle Charakterisierung	42
3.3.1 Analyse der Bulkeigenschaften	42
3.3.2 Analyse der Oberflächeneigenschaften	43

4	<i>Präparation spektralselektiver Funktionsschichten</i>	45
4.1	Beschichtungsverfahren – Dip Coating	45
4.2	Substratvorbereitung	46
4.3	Formulierung der Beschichtungslösungen	47
4.3.1	Silica-Sol.....	47
4.3.2	ITO-Sol	48
4.3.3	AZO-Sol.....	49
4.4	Beschichtungszyklen und Ausheizverfahren	50
4.4.1	Silica-Diffusionsbarriere	51
4.4.2	TCO-Funktionsschichten	52
5	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	56
5.1	Charakterisierung der IR-optischen Schichteigenschaften	57
5.1.1	Variation der Sol-Parameter.....	57
5.1.2	Optimierung der Probenpräparation	64
5.2	Strukturelle Charakterisierung	80
5.2.1	Bestimmung der Schichtdicke.....	80
5.2.2	Schichtstruktur und Oberflächenbeschaffenheit.....	84
5.2.3	Homogenität der Funktionsschichten	88
5.3	Elektronische Schichteigenschaften	92
5.3.1	Bandlückenenergie	93
5.3.2	Spezifischer Schichtwiderstand.....	94
5.3.3	Hall-Messung	97
5.4	Korrelation IR-optischer und elektrischer Eigenschaften der Funktionsschichten	99
5.5	Fazit	104
6	<i>Ausblick</i>	107
	<i>Literaturverzeichnis</i>	108
	<i>Publikationen des Autors</i>	121
	<i>Lebenslauf</i>	124
	<i>Danksagung</i>	125
	<i>Ehrenwörtliche Erklärung</i>	126

1 Einführung

Im vierten Sachstandsbericht des Intergovernmental Panel on Climate Change der UN, kurz IPCC [1] wird festgestellt, dass die Anstiege der globalen mittleren Luft- und Meerestemperatur unbestritten sind. Sie manifestieren sich u.a. durch die fortschreitenden Schnee- und Eisschmelzen, sowie den Anstieg der globalen mittleren Meereshöhen. Die Internationale Energie Agentur (IEA) hat in ihrem im Juli 2010 veröffentlichten Bericht „Energy Technology Perspectives 2010“ [2] den Zusammenhang zwischen Klimawandel und globaler Energieversorgung quantifiziert. In dieser Studie werden Szenarien und Strategien der Energieversorgung bis zum Jahr 2050 entwickelt. Das sogenannte „Blue-Szenario“ steht für einen 50 %-igen Rückgang der CO₂-Emissionen bezogen auf das Referenzjahr 1990. Bei der Umsetzung des „Blue-Szenarios“ geht der IPCC-Report von einer globalen Erwärmung im Bereich von $\approx +3$ K aus. Die G8-Länder haben bei ihrem Treffen in Heiligendamm (2007) dem Ziel einer solchen 50 %-igen Verringerung der CO₂-Emissionen zugestimmt. Um eine mittlere globale Erwärmung von nur $\approx +3$ K zu realisieren, darf die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre höchstens bei 560 ppm liegen. Bereits heute liegt die CO₂-Konzentration jedoch bereits bei 395 ppm [1]. Das äußerst ambitionierte Ziel kann demnach nur erreicht werden, wenn die CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2050 um 50 – 85 % (bezogen auf den Ausstoß im Jahr 2000) gesenkt werden können.

In Deutschland besteht ein gesellschaftlicher Konsens für einen Umbau unserer Energiestrukturen zu Gunsten einer nachhaltigen Energieversorgung auf Basis von erneuerbaren Energien. Das langfristige Ziel hierzulande ist die Reduzierung der Treibhausgasemissionen um 80 % bis zum Jahr 2050 (Bezugsjahr 1990). Die energiepolitischen Zielsetzungen der Bundesregierung vom 28.09.2010 weisen daher ambitionierte Eckdaten auf [3]. Bis 2020 sollen neben den europäischen energiepolitischen Zielen noch weitere nationale Quoten in Bezug auf den Einsatz erneuerbarer Energieformen realisiert werden. Dazu gehören beispielsweise eine Steigerung des Anteils erneuerbarer Energien am Bruttoendenergieverbrauch auf 18 %, sowie eine Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien am Bruttostromverbrauch auf 35 %.

Zur Durchsetzung der Emissionsreduktionsziele tragen jedoch nicht nur klimaneutrale Energiegewinnungsmethoden, sondern maßgeblich auch eine Steigerung der Energieeffizienz bei. Im Jahr 2007 hat die Bundesregierung in Deutschland wichtige Weichen gestellt, in dem sie das Integrierte Energie- und Klimaprogramm (IEKP) verabschiedet hat [4]. Dieses weist einen Katalog von 29 Maßnahmen auf, der vor allem zu Gunsten von mehr Energieeffizienz neben der Nutzung von erneuerbaren Energien ausgelegt ist. Das Gesetzespaket enthält unter anderem die Energiespar- und Heizkostenverordnung. Diese hat das Ziel, Neubauten mit möglichst günstigen Energiebilanzen auszustatten und Altbauten nach Möglichkeit umfangreich energetisch zu sanieren.

Diese Notwendigkeit zeigt sich in Abb. 1.1 anhand des gesamten Endenergieverbrauchs von Deutschland aus dem Jahr 2010. Die Erzeugung von Raumwärme erfordert hier einen

erheblichen Anteil von 31,0 %. Betrachtet man speziell den Endenergieverbrauch der privaten Haushalte so zeigt sich, dass davon drei Viertel in die Bereitstellung von Raumwärme fließen [5].

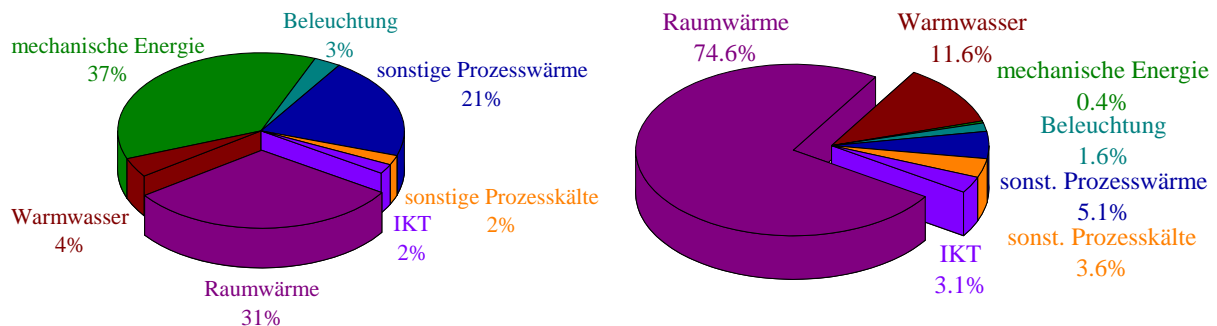


Abb. 1.1: *Links: Gesamter Endenergieverbrauch nach Anwendungsbereichen in Deutschland für das Jahr 2010. Insgesamt ergibt sich eine Summe von 9060 PJ. Rechts: Endenergieverbrauch nach Anwendungsbereichen in privaten Haushalten für das Jahr 2010. Hier ergibt sich insgesamt eine Summe von 2583 PJ. Quelle: [5].*

Im Gebäudebereich können günstige Energiebilanzen durch eine verbesserte Wärmedämmung realisiert werden. Speziell im Bereich der Dämmung von Wänden und Dächern haben sich Produkte, wie beispielsweise IR-getrübbtes expandiertes Polystyrol (EPS), mit geringen Wärmeleitfähigkeiten von unter $0.035 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ bereits am Markt etabliert. Dennoch werden derzeit nur etwa 1% der Altbauwohneinheiten pro Jahr (entspricht $\approx 200\,000 \text{ WE}/\text{a}$) energetisch saniert. Da die Realisierung einer umfassenden energetischen Gebäudesanierung auf Grund der höheren Preise der verbesserten Dämmmaterialien nur sehr zögerlich vorangeht, vergibt die KfW seit dem 1. März 2011 Zuschüsse und Kredite für energetische Einzelmaßnahmen, darunter die Wärmedämmung von Wänden, Geschossdecken und Dächern, sowie den Austausch von Fenstern (Programmnummern 151, 152) [6].

Nach dem aktuellen Stand der Technik kommen im Bereich der Wärmedämmung der Verglasung vor allem sogenannte Wärmeschutzverglasungen zum Einsatz. Diese bestehen aus zwei oder drei Scheiben, deren Zwischenräume mit Edelgasen wie Argon oder Krypton gefüllt sind. Um den Wärmestrahlungstransport zwischen den, dem Hohlraum zugewandten Glasflächen zu verringern, wird eine der beiden Scheiben mit einer niedrigemittierenden Beschichtung versehen [7]. Dabei handelt es sich vorwiegend um vakuumbeschichtete entspiegelte Silberschichten mit einer Dicke von rund 15 nm, die bei Raumtemperatur einen Gesamtemissionsgrad von ca. 0.03 aufweisen. Diese niedrigemittierenden oder low-e („low-emitting“) Beschichtungen sind Funktionsschichten, die im sichtbaren Spektralbereich eine hohe Transparenz und im Infraroten einen geringen Emissionsgrad aufweisen. Der geringe Emissionsgrad führt hierbei dazu, dass wenig Wärme an die Umgebung abgestrahlt wird. Dies geht einher mit einem hohen Reflexionsgrad der Beschichtung im infraroten Spektralbereich. Da der Strahlungswärmetransport bereits bei Raumtemperatur einen erheblichen Anteil am gesamten Wärmetransport hat, ermöglicht eine Verringerung dieses Wärmeübertragungsmechanismus eine deutliche Energieeinsparung.

Der Nachteil beim Einsatz derartiger Wärmeschutzverglasungen ist jedoch, dass es vor allem in klaren Winternächten an der Außenseite des Fensters zu Tauwasser- und Raureifbildung durch Wasserdampfkondensation kommen kann [8]. Auf Grund des hohen Emissionsgrades der nicht beschichteten Außenoberfläche der Verglasung, sowie des relativ geringen Wärmedurchgangskoeffizienten der Wärmeschutzverglasung kann die außenseitige Oberflächentemperatur unter die Luft-, sowie die Taupunkttemperatur sinken. Mit einer zusätzlichen, abriebfesten und witterungsstabilen low-e Beschichtung auf der Außenseite der Wärmeschutzverglasung könnte die Wärmeabstrahlung verringert und ein Tauwasserausfall weitestgehend verhindert werden. Die Silberschichten besitzen allerdings nur eine geringe chemische und mechanische Schichtbeständigkeit, so dass sie ausschließlich in den versiegelten Scheibenzwischenräumen verwendet werden können, wo sie vor Umwelteinflüssen und Feuchtigkeit geschützt sind [9]. Die aktuelle Forschung orientiert sich daher verstärkt auf niedrigemittierende Beschichtungen, die chemisch beständig, abrieb- und kratzfest, sowie elektrisch leitfähig und im visuellen Spektralbereich transparent sind.

Materialien, die optische Transparenz und hohe elektrische Leitfähigkeit miteinander vereinen, sind bereits Voraussetzung für eine Reihe technischer Anwendungen wie zum Beispiel in der Verwendung als transparente Elektroden [10], [11] in OLEDs (organic light emitting devices) [12], OPDs (organic photodiodes) [13], LCDs (Liquid Crystal Displays) [14], [15], Dünnschichtsolarzellen [16], [17], elektrochromen Systemen [18], antistatischen Anwendungen [19] und in Gassensoren [20], [21].

Generell können eine Vielzahl verschiedener Materialien zur Herstellung transparenter und leitfähiger Beschichtungen genutzt werden. Dazu zählen dünne Metallfilme [22], leitfähige Polymere [23], Kohlenstoffsysteme – entweder in Form von Rußen oder in Form neuartiger Kohlenstoffnanoröhren [24], [25] – und schließlich die sogenannten transparent leitfähigen Oxide („*transparent conductive oxides*“ – TCOs) [26].

Seit der Entdeckung durch Badeker im Jahr 1907 [27] kommt der Materialklasse der TCOs eine herausragende Bedeutung zu, da diese vorwiegend dotierten Metalloxide zwei physikalische Eigenschaften, nämlich hohe optische Transparenz bei gleichzeitig nahezu metallischer elektrischer Leitfähigkeit in sich vereinen. TCOs sind die derzeit prominenteste Wahl für die meisten Anwendungen, bei denen genau diese beiden Eigenschaften gefragt sind [28]. Am häufigsten wird hierbei das Zinn-dotierte Indiumoxid („*Indium-Tin-Oxide*“ – ITO) verwendet, da es als das vielversprechendste und hinsichtlich der Anwendung erfolgreichste Oxid dieser Gruppe gilt und auf Grund dessen besonders tiefgehend untersucht wurde. In den vergangenen Jahren haben sich jedoch Funktionsschichten auf Basis dotierter Zinkoxide (ZnO) als technologische Alternative herauskristallisiert. Bei diesem Materialsystem erfolgt die Substitution mittels Elementen der dritten Hauptgruppe, wobei vornehmlich Aluminium (Al) und Gallium (Ga) verwendet wird. Der große Vorteil dieser Materialien liegt in der guten Verfügbarkeit und den geringeren Kosten im Vergleich zum teuren Indium. Als weitere bekannte Vertreter im Bereich der TCOs sind das Fluor-dotierte Zinnoxid („*Fluorine-Tin-Oxide*“ – FTO), sowie das Antimon-dotierte Zinnoxid („*Antimony-Tin-Oxide*“ – ATO) zu nennen [29].

Basierend auf den spektralselektiven Eigenschaften dieser Materialklasse, die durch ein hohes Transmissionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich, sowie durch ein hohes Reflexionsvermögen im Infraroten ausgezeichnet sind, erschließen sich weitere Anwendungsgebiete wie etwa niedrigemittierende Beschichtungen für Architekturglas [30], low-e Schichten für Solarabsorber oder Wirkungsgrad erhöhende Wärmereflektoren auf Leuchtkörpern [31].

Für verschiedene Anwendungsbereiche haben sich bei den TCOs unterschiedliche Beschichtungsverfahren etabliert. Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwischen sogenannten Hard- und Softcoatings. Softcoatings, die beispielsweise meist über Vakuumprozesse aufgebracht werden und die sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten und sehr geringe Emissionsgrade von ≥ 0.03 erreichen, sind chemisch und mechanisch nur in engen Bereichen belastbar. Dies ist speziell bei den im Verglasungsbereich vorherrschenden Silberschichten der Fall, wodurch ihre Einsatzmöglichkeiten eingeschränkt werden. Diese Schichten können zudem kaum auf flexiblen Substraten eingesetzt werden, da ihre elektrischen Eigenschaften bei Verbiegung der Beschichtungen dramatisch degenerieren. Darüber hinaus ist die technische Realisierung eines Beschichtungsprozesses im Vakuum sehr aufwendig. Dagegen sind Hardcoatings, die höhere Emissionsgrade im Bereich von 0.20 aufweisen, aufgrund ihres Herstellungsprozesses chemisch und mechanisch wesentlich stabiler, so dass sie bei Architekturglas beispielsweise auch auf der Außenoberfläche eingesetzt werden können. Hierbei hat sich neben dem Pyrolyse-Verfahren (z.B. Sprühpyrolyse [32], [33]) und der Gasphasenabscheidung (z.B. CVD – chemical vapor deposition [34]), auch das Sol-Gel-Verfahren etabliert [35], [36], [37]. Es handelt sich dabei um ein kostengünstiges Verfahren, mit dem – über effiziente Nassbeschichtungstechniken – sowohl große Substratflächen, als auch kompliziertere Substratgeometrien beschichtet werden können. Dazu werden Beschichtungstechniken wie das Tauchziehverfahren (dip-coating), das Schleuderverfahren (spin-coating), das Sprühverfahren (spray-coating), das Rakeln, diverse Rolle-zu-Rolle Prozesse und neuere Techniken wie der Tampondruck angewendet [38]. Anhand der Vielzahl der Beschichtungsmöglichkeiten wird die Flexibilität nasschemischer Syntheseverfahren deutlich.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung, Optimierung, sowie Charakterisierung von TCO-Funktionsschichten, die über ein Sol-Gel-Verfahren präpariert werden. Der Haupt-Fokus liegt hierbei auf einer umfangreichen Analyse der infrarot-optischen Eigenschaften der Funktionsschichten mit dem Ziel der Reduktion des thermischen Emissionsgrades bei Raumtemperatur. Speziell eine Charakterisierung Sol-Gel-basierter Funktionsschichten im infraroten Spektralbereich stellt eine maßgebliche Erweiterung der bisherigen Forschung dar, da der Schwerpunkt hier vorwiegend auf den elektrischen Schichteigenschaften, sowie der visuellen Transparenz liegt.

2 Physikalische und chemische Grundlagen

2.1 Strahlungstheorie

Das infrarot-optische Verhalten der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Funktionsschichten kann mit Hilfe unterschiedlicher Spektrometer in den relevanten Wellenlängenbereichen ermittelt werden. Zu einer umfassenden Charakterisierung ist die Bestimmung des Transmissions-, Reflexions- und Emissionsgrades der Proben aus der am Spektrometer detektierten Intensität notwendig.

2.1.1 Intensität

Betrachtet man die Strahlungsleistung $d\Phi$, die von einem senkrecht zur Ausbreitungsrichtung projizierten Flächenelement dA_{\perp} der Temperatur T in das Raumwinkelement $d\Omega$ pro Wellenlängenintervall $d\lambda$ abgestrahlt wird, so spricht man von der gerichtet-spektralen Intensität I'_{λ} [39]:

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

Hierbei kennzeichnet der hochgestellte Strich eine gerichtete Größe, der Index λ steht für eine spektrale Größe. Die Symbole θ und φ bezeichnen den Zenit- und Azimutwinkel des Flächenelements dA bezogen auf das Raumwinkelement $d\Omega$ (Abb. 2.1).

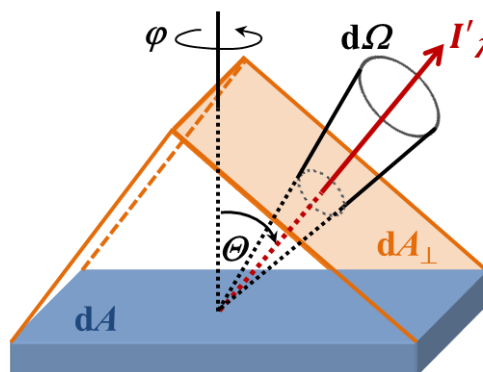


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der gerichtet-spektralen Intensität I'_{λ} als Strahlungsleistung $d^3\Phi$, welche von einem senkrecht zur Ausbreitungsrichtung orientierten Flächenelement dA_{\perp} der Temperatur T in das Raumwinkelement $d\Omega$ emittiert wird. θ gibt den Zenitwinkel und φ den Azimutwinkel des Raumwinkelements $d\Omega$ bezogen auf das Flächenelement dA an.

Die Intensität wird demnach über die senkrecht zur Emissionsrichtung projizierte Fläche definiert. In gleicher Weise lässt sich eine weitere Größe definieren. Sie beschreibt die Strahlungsleistung, die pro Flächeneinheit (nicht projiziert) eines Körpers emittiert wird. Diese Größe wird als spezifische Ausstrahlung $M'_{\lambda}(\lambda, T)$ bezeichnet.

Durch Integration von Gleichung (2.1) über den gesamten Wellenlängenbereich erhält man die gerichtete Gesamtintensität. Sofern die Integration über den gesamten Halbraum erfolgt, erhält man die hemisphärisch-spektrale Intensität. Wird sowohl über den gesamten Wellenlängenbereich, als auch über den Halbraum integriert, erhält man die hemisphärische Gesamtintensität $I(T)$:

$$I(T) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} I'_{\lambda}(\lambda, \Theta, \varphi, T) d\lambda d\varphi \sin \Theta d\Theta. \quad (2.2)$$

2.1.2 Plancksches Strahlungsgesetz – Schwarzkörperstrahlung

Als schwarzen Körper, schwarzen Strahler oder Planckschen Strahler bezeichnet man ein Objekt, welches die gesamte auftreffende Strahlung unabhängig von der Wellenlänge vollständig absorbiert. Es tritt dabei weder eine Transmission noch eine Reflexion der Strahlung auf. Gleichzeitig emittiert der schwarze Körper die bei gegebener Temperatur und Wellenlänge maximal mögliche Intensität und stellt damit eine ideale thermische Strahlungsquelle dar, die als Vergleichsstandard und zur Kalibrierung verwendet werden kann.

Die gerichtet-spektrale Intensität einer schwarzen Fläche ist nach dem Planckschen Strahlungsgesetz definiert [40]:

$$I'_{\lambda, \text{schw.}}(\lambda, T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_B \cdot T}\right)} - 1}. \quad (2.3)$$

Dabei stellt die Größe h das Plancksche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmann Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit dar. Die von einem schwarzen Körper emittierte Strahlung ist isotrop und die ausgestrahlte Intensität in allen Raumrichtungen gleich groß. Gleichung (2.3) ist dementsprechend von den Raumwinkeln Θ und φ unabhängig.

Das Maximum einer solchen Planckkurve verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen. Dieses Verhalten wird durch das Wiensche Verschiebungsgesetz beschrieben [41]:

$$\lambda_{\text{max, schw.}} = \frac{b}{T} = \frac{2.898 \cdot 10^{-3} \text{ m K}}{T}. \quad (2.4)$$

Hierbei steht b für die Wiensche Verschiebungskonstante, deren exakter Wert nach derzeitiger Messgenauigkeit ($2897.7721 \pm 0,0026$) $\mu\text{m} \cdot \text{K}$ beträgt [42]. Die gerichtet-hemisphärische Intensität im Maximum der Planckkurve variiert mit der 5. Potenz von T gemäß:

$$I'_{\lambda, \text{schw.}}(\lambda_{\text{max, schw.}}, T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{(\lambda_{\text{max, schw.}} \cdot T)^5} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{max, schw.}} \cdot k_B \cdot T}\right)} - 1} \cdot T^5 . \quad (2.5)$$

Als Strahler mit richtungsunabhängiger Intensität erfüllt ein schwarzer Körper das Lambertsche Kosinusetz [39]. Es gilt für diffuse oder schwarze Oberflächen und verknüpft die gerichtet-spektrale Intensität $I'_{\lambda, \text{schw.}}(\lambda, T)$ mit der gerichtet-spektralen, spezifischen Ausstrahlung $M'_{\lambda, \text{schw.}}(\lambda, \Theta, T)$ über die Gleichung:

$$M'_{\lambda, \text{schw.}}(\lambda, \Theta, T) = I'_{\lambda, \text{schw.}}(\lambda, T) \cdot \cos \Theta . \quad (2.6)$$

Die Integration über den Halbraum liefert unter Verwendung von Gleichung (2.3) die hemisphärisch-spektrale, spezifische Ausstrahlung:

$$M'_{\lambda, \text{schw.}}(\lambda, T) = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_B \cdot T}\right)} - 1} . \quad (2.7)$$

Sie beschreibt die ausgestrahlte Leistung, die bei einer bestimmten Temperatur und Wellenlänge von einer schwarzen Fläche in den Halbraum emittiert wird. Die gesamte spezifische Ausstrahlung wird durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben [43]:

$$M_{\text{schw.}}(T) = \sigma_{\text{SB}} \cdot T^4 = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \cdot T^4 , \quad (2.8)$$

wobei σ_{SB} die Stefan-Boltzmann-Konstante ist.

In Abb. 2.2 sind die Planckschen Strahlungsspektren für Temperaturen zwischen $T = 100 \text{ K}$ und $T = 10000 \text{ K}$ in einer doppellogarithmischen Auftragung gezeigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind zwei Planckkurven von maßgeblichem Interesse. Bei einer Umgebungstemperatur von rund 300 K findet der Wärmestrahlungsaustausch zwischen Gebäudekomponenten und auch Personen statt, wohingegen die Strahlungstemperatur der Sonne bei etwa 5777 K liegt. Das Intensitätsmaximum der Planckkurve liegt für $T = 300 \text{ K}$ mit einer Wellenlänge von $\lambda = 9.7 \mu\text{m}$ im Infraroten, für $T = 5777 \text{ K}$ mit $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$ im sichtbaren Spektralbereich.

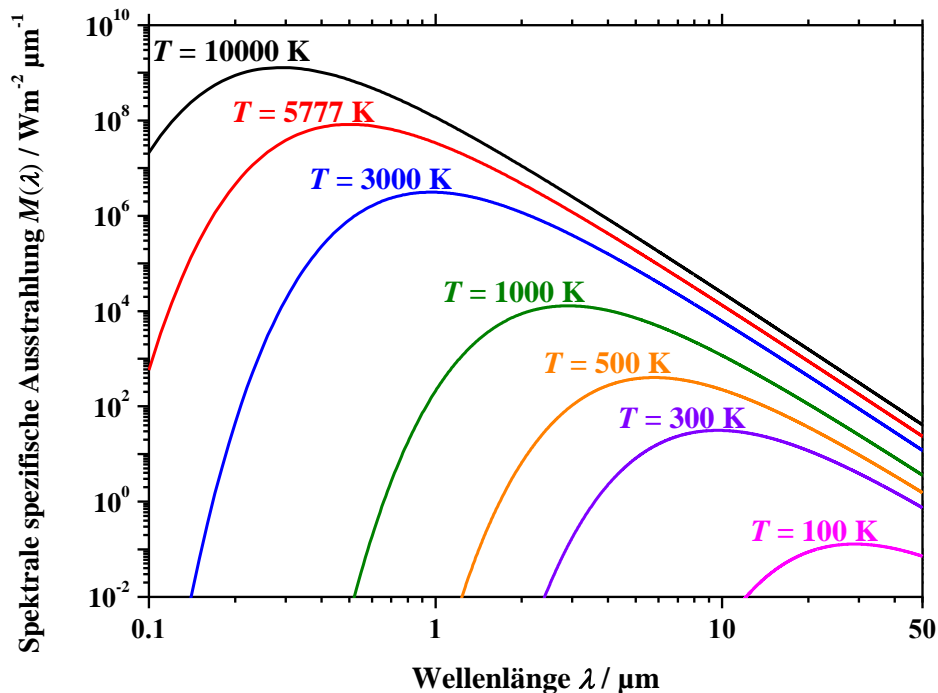


Abb. 2.2: Plancksche Strahlungsspektren für Temperaturen zwischen $T = 100 \text{ K}$ und $T = 10000 \text{ K}$ in doppellogarithmischer Auftragung.

Die für die Sonne angenommene Strahlungstemperatur von $T = 5777 \text{ K}$ ist eine Effektivtemperatur, d.h. eine Temperatur, die ein schwarzer Körper haben müsste, um dieselbe Strahlungsleistung pro Flächenelement abzugeben. Nach [39] lässt sich die spektrale Strahlungsintensität eines Planckschen Strahlers mit einer Effektivtemperatur von $T = 5777 \text{ K}$ auf der Erdoberfläche berechnen (Abb. 2.3). Das Integral über diese Kurve liefert die Bestrahlungsstärke der Sonne mit einem Wert von $E_0 = 1367 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, was der sogenannten Solarkonstante entspricht. Als Solarkonstante wird die gemittelte, extraterrestrische Sonnenbestrahlungsstärke bezeichnet, die bei mittlerem Abstand Erde zu Sonne ohne den Einfluss der Atmosphäre senkrecht auf die Erde aufträte. Sie errechnet sich aus dem Integral über den Kurvenverlauf des gemessenen, extraterrestrischen Spektrums oberhalb der Erdatmosphäre (AirMass 0 – Spektrum, Abb. 2.3). Da die Sonne kein idealer schwarzer Strahler ist, ist das AirMass 0 – Spektrum der Sonne nicht identisch mit der spektralen Intensität eines schwarzen Strahlers bei $T = 5777 \text{ K}$, lediglich die Fläche unter den Kurven stimmt überein, entsprechend der oben genannten Definition der Effektivtemperatur [44].

Das Spektrum der Solarstrahlung auf der Erdoberfläche ist abhängig von der Weglänge des Lichts innerhalb der Atmosphäre, in der Streu- und Absorptionsprozesse ablaufen. In Abb. 2.3 ist deshalb zusätzlich das AirMass 1.5 – Spektrum der Sonne abgebildet [45]. Dieses Spektrum zeigt das durch Streu- und Absorptionsprozesse abgeschwächte, und dadurch in seiner spektralen Zusammensetzung veränderte Sonnenlicht nach dem Weg durch die Erdatmosphäre bei einem Einfallswinkel von 48.2° . Das AM 1.5 dient als Standard bei der Vermessung von Solarmodulen und wird häufig als Referenz im Bereich transparent leitfähiger Komponenten verwendet.

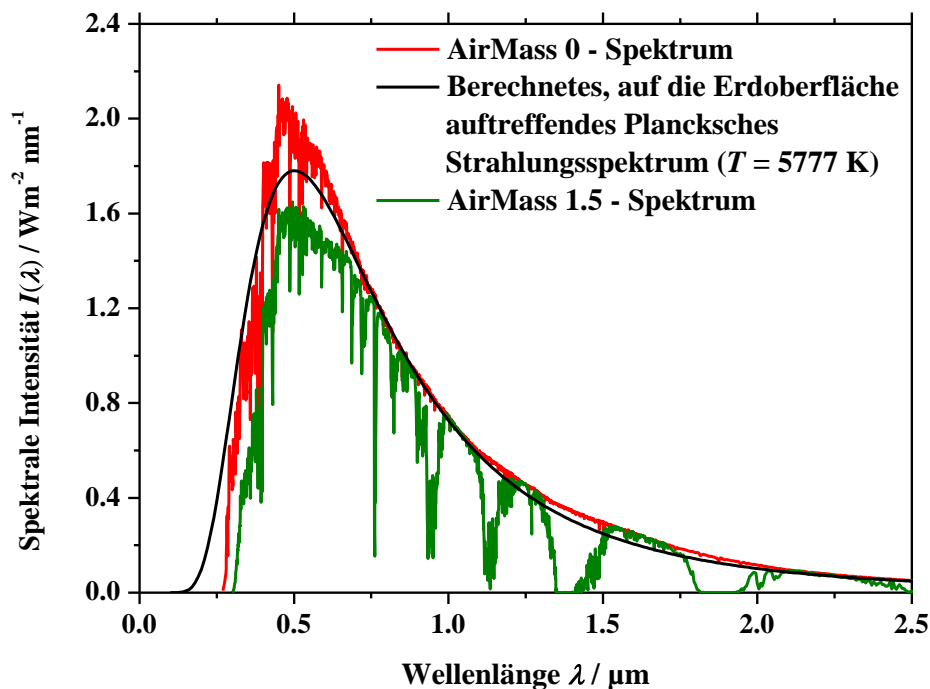


Abb. 2.3: Vergleich der Intensitäten unterschiedlicher solarer Spektren zur Charakterisierung des Abstrahlverhaltens der Sonne. Das AirMass 0-Spektrum gibt das extraterrestrische Sonnenspektrum oberhalb der Erdatmosphäre wieder. Demgegenüber steht das berechnete, auf die Erdoberfläche auftreffende Plancksche Strahlungsspektrum eines schwarzen Körpers der effektiven Sonnentemperatur von $T = 5777 \text{ K}$. Das AirMass 1.5-Spektrum zeigt das durch Streu- und Absorptionsprozesse abgeschwächte, und dadurch in seiner spektralen Zusammensetzung veränderte Sonnenlicht nach dem Weg durch die Erdatmosphäre bei einem Einfallswinkel von 48.2° .

2.1.3 Energieerhaltung – nichtschwarze Flächen

Über die Definition von Absorptions-, Emissions-, Reflexions- und Transmissionsgrad kann das Strahlungsverhalten realer Materialien beschrieben werden. Dabei dienen die idealen Eigenschaften des schwarzen Strahlers als Standard mit dem das Verhalten realer Körper verglichen wird [39]. Im Folgenden werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Größen näher erläutert.

Der gerichtet-spektrale Emissionsgrad $\varepsilon_{g,\lambda}$ einer Oberfläche ist definiert über den Quotienten aus der von dieser Oberfläche abgestrahlten Intensität und der von einem schwarzen Strahler bei identischer Temperatur abgestrahlten Intensität:

$$\varepsilon_{g,\lambda}(\lambda, \Theta, \varphi, T) = \frac{I'_{\lambda}(\lambda, \Theta, \varphi, T)}{I'_{\lambda, \text{schw.}}(\lambda, T)}. \quad (2.9)$$

Bei einem schwarzen Strahler ist nach dieser Definition der Emissionsgrad für alle Wellenlängen gleich 1, für nichtschwarze Oberflächen kann der Emissionsgrad, abhängig von der Wellenlänge, Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Das Kirchhoffsche Gesetz stellt den Zusammenhang zwischen dem gerichtet-spektralen Emissionsgrad und dem gerichtet-spektralen Absorptionsgrad über die folgende Gleichung her [46]:

$$\varepsilon_{g,\lambda}(\lambda, \Theta, \varphi, T) = \alpha_{g,\lambda}(\lambda, \Theta, \varphi, T) . \quad (2.10)$$

Trifft Strahlung mit der Intensität $I_0(\lambda)$ auf eine Oberfläche, so teilt sich dieser einfallende Strahl auf in einen reflektierten Anteil $I_R(\lambda)$, einen absorbierten Anteil $I_A(\lambda)$ und einen transmittierten Anteil $I_T(\lambda)$ (Abb. 2.4).

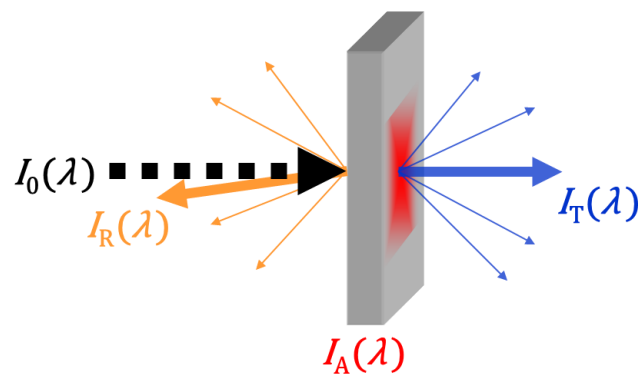


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Energieerhaltung. Der einfallende Strahl der Intensität $I_0(\lambda)$ wird entweder reflektiert, absorbiert oder transmittiert.

Dabei gilt für jede Wellenlänge das Gesetz der Energieerhaltung:

$$I_0(\lambda) = I_R(\lambda) + I_A(\lambda) + I_T(\lambda) . \quad (2.11)$$

Normiert man Gleichung (2.11) auf die einfallende Intensität:

$$1 = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} + \frac{I_A(\lambda)}{I_0(\lambda)} + \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} , \quad (2.12)$$

so können bei gerichtetem Strahlungseinfall u.a. die folgenden, wesentlichen Größen eingeführt werden:

- gerichtet-hemisphärischer Reflexionsgrad:

$$R_{gh}(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} , \quad (2.13)$$

- gerichteter Absorptionsgrad:

$$\alpha_g(\lambda) = \frac{I_A(\lambda)}{I_0(\lambda)} , \quad (2.14)$$

- gerichtet-hemisphärischer Transmissionsgrad:

$$T_{\text{gh}}(\lambda) = \frac{I_{\text{T}}(\lambda)}{I_0(\lambda)} . \quad (2.15)$$

Der Zusatz „gerichtet-hemisphärisch“ besagt, dass die Strahlung aus einer definierten Richtung, also gerichtet auftrifft und anschließend die in den gesamten Halbraum, d.h. hemisphärisch, reflektierte bzw. transmittierte Strahlung erfasst wird.

Unter Berücksichtigung des Kirchhoffschen Gesetzes (2.10) lässt sich Gleichung (2.12) umschreiben in:

$$\varepsilon_{\text{g},\lambda}(\lambda) = 1 - R_{\text{gh}}(\lambda) - T_{\text{gh}}(\lambda) . \quad (2.16)$$

Man erhält somit eine Bestimmungsgleichung die es ermöglicht, den gerichtet-spektralen Emissionsgrad $\varepsilon_{\text{g},\lambda}(\lambda)$ aus den mit Hilfe eines Spektrometers und einer Ulbrichtkugel messbaren Größen, gerichtet-hemisphärischer Reflexions- und Transmissionsgrad zu berechnen.

2.2 Optisches Verhalten dielektrischer Festkörper

Die Wechselwirkung eines Festkörpermateriale mit elektromagnetischen Wellen wird makroskopisch mit Hilfe der dielektrischen Funktion beschrieben. In dielektrischen Festkörpern werden die gebundenen Elektronen durch elektrische Felder polarisiert und teilweise ausgelenkt. Die Polarisation des Materials hängt dabei im mikroskopischen von der Anordnung und Symmetrie der Atome, sowie auch von der Art der chemischen Bindung ab.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die im Rahmen der vorliegenden Arbeit maßgeblichen Größen aus der dielektrischen Funktion hergeleitet und darüber die fundamentalen physikalischen Zusammenhänge verdeutlicht. Mit Hilfe dieser allgemeinen Herleitung werden dann die Grundlagen der infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften halbleitender Funktionsschichten explizit diskutiert.

2.2.1 Dielektrische Funktion – Herleitung maßgeblicher Größen

Die komplexe dielektrische Funktion setzt sich aus einem frequenzabhängigen Realteil $\varepsilon'(\omega)$ und Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ zusammen:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega) . \quad (2.17)$$

Über die Kramers-Kronig-Relationen besteht eine Verknüpfung zwischen dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion [47]. Ist beispielsweise nur der Realteil der

dielektrischen Funktion in einem hinreichend weiten Frequenzbereich bekannt, so kann über die Kramers-Kronig-Relationen der Imaginärteil berechnet werden und umgekehrt.

Zusätzlich besteht ein Zusammenhang zwischen der komplexen, frequenzabhängigen dielektrischen Funktion und dem komplexen, frequenzabhängigen Brechungsindex, der durch die Maxwell-Relation beschrieben wird und über den die optischen Materialeigenschaften definiert werden können [48]:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \quad (2.18)$$

Der komplexe, frequenzabhängige Brechungsindex $\tilde{n}(\omega)$ beschreibt das Reflexions- und Absorptionsverhalten von homogenen, nicht porösen Materialien und kann wiederum in einen ebenfalls frequenzabhängigen Real- und Imaginärteil zerlegt werden [49]:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i \cdot k(\omega). \quad (2.19)$$

Treffen elektromagnetische Wellen auf eine planparallele, nichtstreuende Fläche, wird der Anteil r der einfallenden Strahlung an der Oberfläche unter dem Winkel γ_0 reflektiert und die verbleibende Intensität $(1 - r)$ unter einem Winkel γ_1 in die Probe transmittiert.

Nach dem Gesetz von Snellius müssen alle drei Strahlen in einer Ebene liegen und die Einfallsebene wird durch den ein- und ausfallenden Strahl, sowie durch das Lot zur Oberfläche definiert [48]. Es gilt die Gleichung:

$$\tilde{n}_0(\omega) \cdot \sin \gamma_0 = \tilde{n}_1(\omega) \cdot \sin \gamma_1, \quad (2.20)$$

in der Einfalls- und Reflexionswinkel bezogen auf das Lot gleich groß sind. Wenn t den internen Transmissionsgrad dieser Probe darstellt, erreicht der Anteil $(1 - r) \cdot t$ der Intensität die Rückseite, wobei der Anteil $(1 - r) \cdot (1 - t)$ absorbiert worden ist.

An der rückseitigen Grenzfläche wird wiederum ein Teil r der einfallenden Strahlung reflektiert und der Anteil $(1 - r)$ transmittiert und so weiter. Abb. 2.5 zeigt dieses Verhalten anschaulich, wobei der interne Transmissionsgrad $t(\omega)$ und der Reflexionsgrad $r(\omega)$ an beiden Grenzflächen frequenzabhängige Größen darstellen, was auf Grund der besseren Übersichtlichkeit in dieser Schemazeichnung nicht explizit aufgeführt ist.

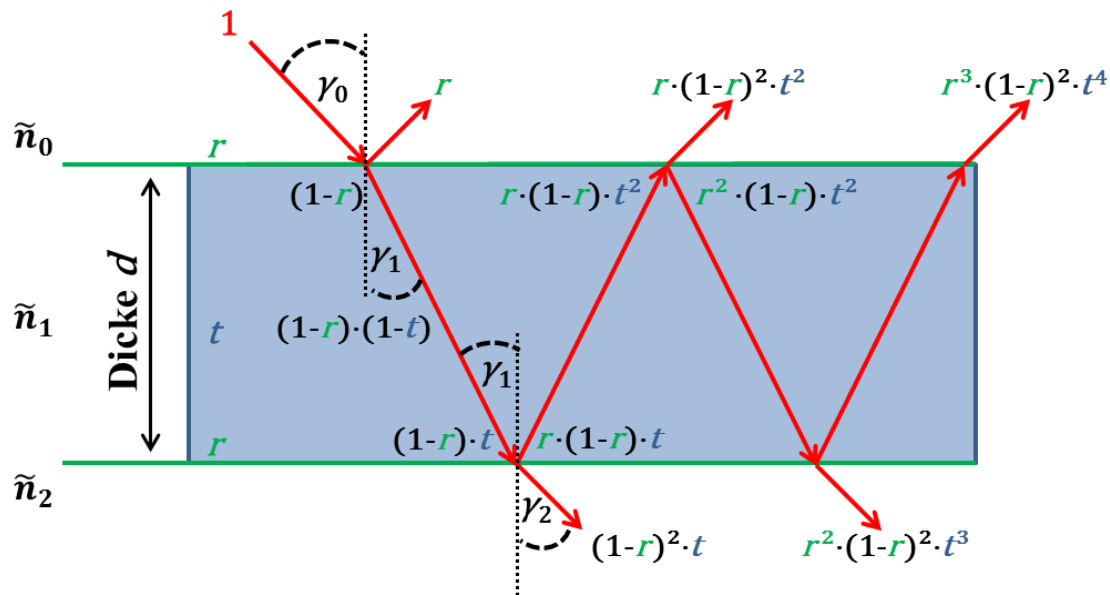


Abb. 2.5: Intensitätsverlauf einer einfallenden, elektromagnetischen Welle an einer planparallelen, nichtstreuenden Fläche unter Berücksichtigung der entstehenden Mehrfachreflexionen. Auf Grund der besseren Übersichtlichkeit ist die Frequenzabhängigkeit des Reflexions- und Transmissionsgrades nicht explizit aufgeführt.

Bei jedem Durchqueren der Schicht mit der Dicke d erfährt die elektromagnetische Welle eine durch die Schicht hervorgerufene Phasenänderung δ , die unter anderem von der Schichtdicke abhängt. Für optisch isotrope, nicht absorbierende Schichtsysteme gilt [50]:

$$\delta = 2 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \tilde{n}_1(\omega) \cdot \cos \gamma_1 . \quad (2.21)$$

Addiert man jeweils die reflektierten, transmittierten und absorbierten Anteile, so erhält man geometrische Reihen für den Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsgrad der planparallelen Schicht, die sich wie folgt umformen lassen [51]:

$$R = r \cdot \left(1 + \frac{(1-r)^2 \cdot t^2}{1-r^2 \cdot t^2} \right), \quad (2.22)$$

$$T = t \cdot \frac{(1-r)^2}{1-r^2 \cdot t^2}, \quad (2.23)$$

$$A = \frac{(1-r) \cdot (1-t)}{1-r \cdot t} . \quad (2.24)$$

Den internen Transmissionsgrad t erhält man – sofern keine Streuung auftritt – über das Beer'sche Gesetz [52]:

$$t = e^{-a \cdot x}, \quad (2.25)$$

in dem $a \cdot x = \tau$ die optische Tiefe mit dem wellenlängenspezifischen Absorptionskoeffizienten

$$a = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad (2.26)$$

darstellt. Die Größe x beschreibt den Weg, den die Strahlung innerhalb der Probe zurückgelegt hat.

Der Reflexionsgrad r der Oberfläche wird bei einem senkrechten Strahlungseinfall ($\gamma_0 = 90^\circ$) einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle über die Gleichung

$$R_{\text{gg}}(\lambda) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k^2(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2 + k^2(\omega)} \quad (2.27)$$

beschrieben [53], wobei zusätzlich die folgenden Annahmen getroffen wurden:

- Wenn die rein absorbierende Probe optisch dick und damit der Transmissionsgrad gleich Null ist, stimmt der Oberflächenreflexionsgrad $r(\lambda)$ mit dem gerichtet-gerichteten Reflexionsgrad $R_{\text{gg}}(\lambda)$ überein.
- Für spiegelnde Probenoberflächen ist der gerichtet-gerichtete Reflexionsgrad $R_{\text{gg}}(\lambda)$ gleich dem gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad $R_{\text{gh}}(\lambda)$, welcher aus den Messungen mittels Spektrometer und Ulbrichtkugel bestimmt wird. Oberflächen gelten dann als spiegelnd, wenn die Oberflächenrauheit klein im Vergleich zur betrachteten Wellenlänge und die Probenoberfläche demnach optisch glatt ist [39].

Die Größen Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsgrad lassen sich somit über den Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex bestimmen und sind nach Gleichung (2.18) mit der dielektrischen Funktion verbunden.

Zur allgemeinen Herleitung der dielektrischen Funktion betrachtet man die dielektrische Verschiebungsdichte \vec{D} im Vakuum, welche über die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 mit dem elektrischen Feld \vec{E} verknüpft ist:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E}. \quad (2.28)$$

Erweitert man die vorstehende Gleichung um die Polarisation \vec{P} in der die Antwort eines Festkörpers auf das elektrische Feld berücksichtigt wird, so erhält man die dielektrische Verschiebungsdichte in Materie:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot (1 + \vec{\chi}) \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \vec{\epsilon} \cdot \vec{E}. \quad (2.29)$$

Die Polarisation ergibt sich bei nicht zu großen elektrischen Feldstärken als Produkt aus dem Vakuumanteil $\epsilon_0 \cdot \vec{E}$ und der elektrischen Suszeptibilität $\vec{\chi}$. Nach [54] ist die elektrische

Suszeptibilität im Allgemeinen ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe. Die Größe $\vec{\epsilon}$ stellt die dielektrische Funktion dar und ist in der Regel ebenfalls ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe.

Da sich die vorliegende Arbeit jedoch ausschließlich mit kubischen Kristallstrukturen beschäftigt, kann sowohl die elektrische Suszeptibilität, als auch die dielektrische Funktion als skalare Größe behandelt werden, denn die betrachteten Materialien verhalten sich nach [54] „elektrisch isotrop“. Demnach kann Gleichung (2.29) in:

$$D = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E = \epsilon_0 \cdot \left(1 + \sum_n \chi_n \right) \cdot E \quad (2.30)$$

umgeschrieben werden, wobei hier zusätzlich berücksichtigt wird, dass sich die dielektrische Funktion aus den verschiedenen Polarisationsbeiträgen eines Festkörpers zusammensetzt. Diese Tatsache wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

2.2.2 Infrarot-optische Eigenschaften halbleitender Funktionsschichten

Für eine umfassende Beschreibung der infrarot-optischen Eigenschaften von Metallen und dotierten Halbleitern kann die dielektrische Funktion in die folgenden Polarisationsbeiträge aufgliedert werden [55]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{VE}(\omega) + \chi_{FL}(\omega) + \chi_{OP}(\omega). \quad (2.31)$$

Eine solche Aufspaltung in einzelne, elementare Anregungen ist möglich, wenn den unterschiedlichen elektrischen Suszeptibilitäten Resonanzen in deutlich voneinander getrennten Frequenzbereichen entsprechen. Nach [56] ist jede elektrische Suszeptibilität eine reelle Konstante, wenn ein Frequenzbereich fern ab von einer Resonanz betrachtet wird.

In Gleichung (2.31) steht der Term χ_{VE} für den Beitrag der Valenzelektronen, χ_{FL} repräsentiert die freien Ladungsträger und χ_{OP} die polaren optischen Phononen. Die Auswirkungen dieser Polarisationsbeiträge und die jeweils relevanten Spektralbereiche können wie folgt beschrieben werden:

- Die elektrische Suszeptibilität χ_{OP} ist bedingt durch polare optische Phononen, die an ein transversales elektromagnetisches Feld ankoppeln. Da diese Resonanzen jedoch im Fern-Infraroten Spektralbereich auftreten, können sie für die Beschreibung der infrarot-optischen Eigenschaften im Rahmen der vorliegenden Arbeit vernachlässigt werden.
- Interband-Übergänge der Valenzelektronen werden durch den Beitrag χ_{VE} berücksichtigt. Da die Valenzelektronen jedoch stark an den Atomrumpf gebunden sind, werden hohe Energien für die Interband-Übergänge benötigt. Diese Resonanzen liegen dementsprechend im ultravioletten Spektralbereich und können wiederum für die Beschreibung im Rahmen der vorliegenden Betrachtung vernachlässigt werden.

- Der Beitrag der elektrischen Suszeptibilität χ_{FL} stammt von freien Ladungsträgern, die in dieser Betrachtung als freie Elektronen angesehen werden können, da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit n-dotierten Halbleitern beschäftigt. Der relevante Spektralbereich liegt nahezu vollständig im Sichtbaren und im nahen bis mittleren Infrarot, so dass dieser Polarisationsbeitrag zur dielektrischen Funktion maßgeblich für die gewünschten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften des betrachteten Materials ist.

Für alle Wellenlängen zwischen der Phononenresonanzfrequenz und der entsprechenden Bandlückenenergie des verwendeten Halbleitermaterials, also für den im Rahmen der vorliegenden Arbeit relevanten Spektralbereich zwischen rund 0.2 und 50 μm reduziert sich Gleichung (2.31) auf:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \chi_{\text{FL}}(\omega), \quad (2.32)$$

wobei ε_{∞} die Dielektrizitätskonstante im Unendlichen darstellt.

Zu einer umfassenden Beschreibung der elektrischen Suszeptibilität χ_{FL} und damit des Verhaltens der freien Elektronen in einem Festkörper kann das Drude-Modell zugrunde gelegt werden. Es wurde ursprünglich im Jahre 1900 von Paul Drude zur klassischen Beschreibung des Ladungstransports in Metallen entwickelt [57], hat aber auf Grund der Analogien auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten dotierten Halbleiter Gültigkeit.

Drude ist es gelungen, sowohl die thermischen, als auch die elektrischen und optischen Eigenschaften von Festkörpern auf die Bewegung von Elektronen zurückzuführen. Die optischen Eigenschaften n-dotierter Halbleiter hängen sehr stark von ihrem elektrischen Verhalten ab, da die quasifreien Elektronen die einfallenden elektromagnetischen Wellen durch Intraband-Übergänge innerhalb des Leitungsbandes abschirmen [58]. Hierbei müssen einige fundamentale Annahmen aus dem Drude-Modell berücksichtigt werden, die für das Verständnis der Zusammenhänge notwendig sind [59]:

- Die Leitungselektronen werden als ideales klassisches Gas betrachtet, was die Verwendung der kinetischen Gas-Theorie zur Beschreibung der elektrischen und thermischen Eigenschaften ermöglicht.
- Zwischen den einzelnen Stößen bewegen sich die Elektronen frei, d.h. es gibt keine Wechselwirkung mit den Atomrümpfen bzw. Ionen (Näherung freier Elektronen).
- Die Elektronen wechselwirken nicht untereinander (Näherung unabhängiger Elektronen).
- Eine Kollision durch inelastische Streuung wird als spontanes Ereignis betrachtet, welches schlagartig die Geschwindigkeit und Richtung jedes Elektrons beeinflusst. Zudem sind diese Stöße die einzige Möglichkeit für Elektronen ein thermisches Gleichgewicht mit der Umgebung zu erreichen.
- Die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß ist proportional zu $1/\tau$ (Streurate), wobei sich die Stöße unabhängig voneinander ereignen. τ ist die Zeit zwischen zwei Stößen.

- Masse und Streurate der Elektronen sind unabhängig von der Geschwindigkeit, d.h. der Energie bzw. der Frequenz. Durch ein angelegtes äußeres elektrisches Feld werden die freien Elektronen beschleunigt und erfahren somit Stöße in charakteristischer Stoßzeit.

Basierend auf diesen Annahmen kann die elektrische Suszeptibilität χ_{FL} der freien Ladungsträger mit Hilfe der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$\chi_{\text{FL}} = \frac{P_{\text{FL}}}{\varepsilon_0 \cdot E} = \frac{-N_{\text{L}} \cdot e \cdot x}{\varepsilon_0 \cdot E} . \quad (2.33)$$

Dabei steht ε_0 für die allgemeine Dielektrizitätskonstante und P_{FL} für die elektrische Polarisation der freien Ladungsträger, die sich aus dem negativen Produkt der Ladungsträgerdichte N_{L} , der Elementarladung e und der Auslenkung x der Elektronen zusammensetzt [60].

Zur vollständigen Beschreibung der dielektrischen Funktion halbleitender Funktionsschichten muss somit nur noch die Auslenkung x bekannt sein, da die verbleibenden Größen entweder Konstanten (Elementarladung e , Dielektrizitätskonstante ε_0), von außen vorgegeben (elektrisches Feld E), oder materialspezifischen Größen (Ladungsträgerdichte N_{L}) sind.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein Metall oder einen Halbleiter kommt es zum einen zu Interbandübergängen, also Übergängen zwischen den Energieniveaus verschiedener Bänder und zum anderen zu Intrabandübergängen, d.h. Übergängen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen des Leitungsbandes [47]. Solche Intrabandübergänge können als Beschleunigung der Ladungsträger durch das elektrische Feld der Strahlung aufgefasst werden, so dass man eine Newtonsche Bewegungsgleichung für eine erzwungene, harmonische Schwingung als Lösungsansatz aufstellen kann.

Unter Berücksichtigung der vorstehend beschriebenen Annahmen aus dem Drude Modell ergibt sich die eindimensionale Bewegungsgleichung, die aus der Summe eines beschleunigten und eines dämpfenden Terms, sowie der antreibenden Kraft besteht:

$$m_{\text{eff}} \frac{d^2x}{dt^2} + m_{\text{eff}} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{dx}{dt} = -e \cdot E_0 \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} . \quad (2.34)$$

Dabei steht m_{eff} für eine effektive Masse, die das periodische Gitterpotential in einem Festkörper berücksichtigt, der Wert τ gibt die mittlere Zeitspanne zwischen zwei Stößen wieder und auf der rechten Seite der Gleichung steht die antreibende Kraft.

Die Gleichung kann mit dem Lösungsansatz einer ebenen Welle

$$x(t) = x_0 \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \quad (2.35)$$

gelöst werden und man erhält für die Auslenkung der Ladungsträger:

$$x = \frac{e}{m_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau} \right)} \cdot E. \quad (2.36)$$

Über die Gleichungen (2.36), (2.33) und (2.32) kann man schließlich die dielektrische Funktion für Metalle und Halbleiter bestimmen:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{N_L \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{\infty} \cdot m_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau} \right)} \right). \quad (2.37)$$

Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ kann nach Gleichung (2.17) in einen Real- und einen Imaginärteil aufgespalten werden, wobei der Realteil durch die Gleichung

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{N_L \cdot e^2}{(\omega^2 + \tau^{-2}) \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{\infty} \cdot m_{\text{eff}}} \right) \quad (2.38)$$

und der Imaginärteil durch

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{N_L \cdot e^2}{\omega \cdot \tau \cdot (\omega^2 + \tau^{-2}) \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{\infty} \cdot m_{\text{eff}}} \quad (2.39)$$

beschrieben werden. Diese beiden Gleichungen sind auch als Drude Gleichungen bekannt [61]. Mit Gleichung (2.18) kann der komplexe Brechungsindex $\tilde{n}(\omega)$ ermittelt, und nach Gleichung (2.19) ebenfalls in einen Real- und Imaginärteil aufgespalten werden:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}}{2}}, \quad (2.40)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{-\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}}{2}}. \quad (2.41)$$

Der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion und des komplexen Brechungsindex, sowie der spektrale Reflexionsgrad, der mit Hilfe von Gleichung (2.27) ermittelt werden kann, sind in Abb. 2.6 zur besseren Veranschaulichung gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die theoretisch modellierten Kurvenverläufe sind charakteristisch für dotierte Metalloxid-Halbleiter, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Zur Berechnung der Graphen ist die Dielektrizitätskonstante im Unendlichen mit einem Wert von $\varepsilon_{\infty} = 3$, die Ladungsträgerdichte mit $N_L = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und die mittlere Stoßzeit mit $\tau = 1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ angenommen worden. Die effektive Masse der verwendeten Materialsysteme wird für Ladungsträgerdichten im Bereich von $N_L = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ üblicherweise mit $m_{\text{eff}} = 0.3 \cdot m_e$ angesetzt [62].

Betrachtet man die Kurvenverläufe der in Abb. 2.6 gezeigten Graphen genauer, so fällt ein markantes Verhalten im Bereich der sog. Plasmawellenlänge auf, welches im nächsten Abschnitt ausführlich erläutert wird.

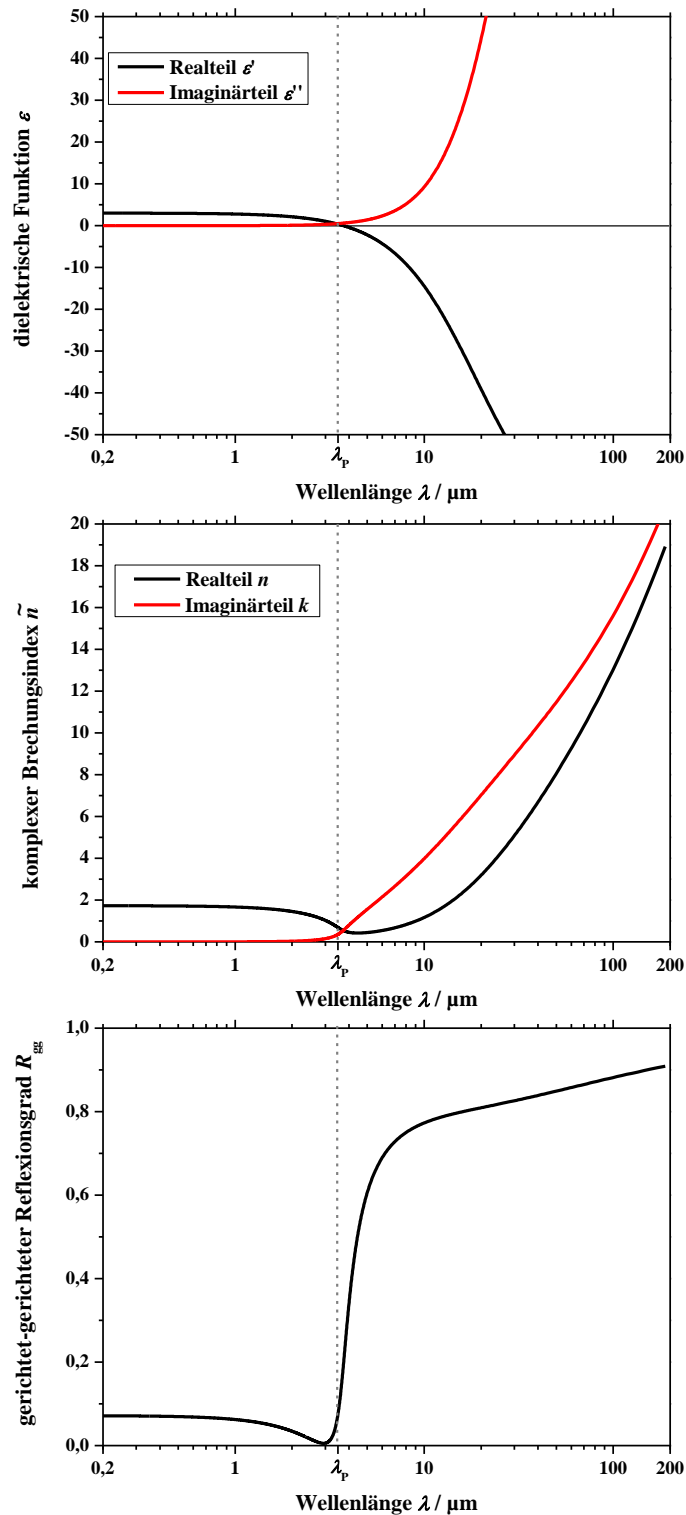


Abb. 2.6: Theoretisch berechnete Kurvenverläufe des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion und des komplexen Brechungsindex, sowie das spektrale Verhalten des gerichtet-gerichteten Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Strahlung. Zusätzlich ist die Lage der Plasmawellenlänge λ_p in den jeweiligen Graphen gekennzeichnet.

2.2.3 Bedeutung der Plasmawellenlänge

Setzt man in der Gleichung der dielektrischen Funktion (2.37) den Ausdruck in der Klammer gleich Null erhält man unter Vernachlässigung des Dämpfungsterms $1/\tau$ die Plasmafrequenz ω_p des verwendeten Materialsystems:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_L \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{el} \cdot m_{eff}}} . \quad (2.42)$$

Abhängig von der Frequenz der einfallenden elektromagnetischen Welle treten zwei Bereiche mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften der halbleitenden Funktionsschicht auf [63]:

$\omega < \omega_p$: Der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ' ist negativ. Die einfallende elektromagnetische Welle kann daher nicht in das Medium eindringen und wird an der Oberfläche reflektiert. Im Idealfall einer perfekten Funktionsschicht geht der Reflexionsgrad gegen den Wert 1 und einfallende Strahlung im Spektralbereich unterhalb der Plasmafrequenz wird somit total reflektiert.

$\omega > \omega_p$: Der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ' ist positiv und der Imaginärteil $\epsilon'' \approx 0$. Daraus folgt, dass der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex k ebenfalls gegen den Wert Null geht und die einfallende elektromagnetische Welle bestmöglich transmittiert wird. Dabei sinkt der Reflexionsgrad der Funktionsschicht bis zum Wert Null und steigt zu größer werdenden Frequenzen wieder leicht an, was über einen Polarisationsbeitrag gebundener Elektronen zur elektrischen Suszeptibilität erklärt werden kann.

Die Trennung dieser beiden Bereiche ist in guter Näherung für $\omega_p^2 \gg \tau^2$ alleinig durch die Lage der Plasmafrequenz bestimmt, welche über die Beziehung $\omega = 2 \cdot \pi \cdot c / \lambda$ in die Plasmawellenlänge λ_p umgerechnet werden kann:

$$\lambda_p = 2 \cdot \pi \cdot c \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{el} \cdot m_{eff}}{N_L \cdot e^2}} . \quad (2.43)$$

Die Plasmawellenlänge hängt, neben einigen teilweise materialspezifischen Konstanten, maßgeblich von der Ladungsträgerdichte N_L ab. Ihre Lage kann demnach über die Änderung der Ladungsträgerdichte des Materialsystems beeinflusst werden. Bei den halbleitenden Metalloxiden, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, gibt es zwei grundsätzliche Möglichkeiten, auf die Anzahl der freien Ladungsträger Einfluss zu nehmen. Dies geschieht zum einen über die Dotierung mit Fremdatomen und zum anderen über den gezielten Einbau von Sauerstofffehlstellen in das Kristallgitter des Metalloxyds. Diese beiden Mechanismen sind wichtige Parameter im Herstellungsprozess der Funktionsschichten und werden deshalb im Folgenden genauer behandelt.

2.3 Materialeigenschaften und Morphologie transparent-leitfähiger Metalloxide

In den nächsten beiden Abschnitten werden die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, sowie die Kristallstruktur-Daten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Metalloxid-Halbleiter vorgestellt.

2.3.1 Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO)

Bei Zinn-dotiertem Indiumoxid handelt es sich um einen stark entarteten, n-dotierten Halbleiter, der eine parabolische Bandstruktur mit einer direkten Bandlücke von 3.75 eV [64] aufweist. Zusätzlich dazu wird eine sehr schwache Absorption ab Energien von 2.62 eV festgestellt [65], die durch neuere Messungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie („*X-ray photoelectron spectroscopy*“ – XPS) bestätigt werden [66], [67]. Während [65] diesen Effekt mit einer zusätzlichen indirekten Bandlücke erklärt, verweisen [66] und [67] auf die Unvereinbarkeit theoretischer Berechnungen mit einer indirekten Bandlücke und erklären den Effekt mit energetisch hochliegenden Valenzbändern. Insgesamt fallen diese Absorptionen jedoch nur unwesentlich ins Gewicht [65], so dass die hohe optische Transparenz im Sichtbaren vornehmlich über die Größe der direkten Bandlücke erklärt werden kann. Im visuellen Spektralbereich finden demnach nahezu keine Anregungen statt, da die Energie der einfallenden elektromagnetischen Wellen zu gering ist, um elektronische Übergänge vom Valenz- in das Leitungsband auszulösen.

Die nahezu metallischen Eigenschaften von ITO im infraroten Wellenlängenbereich basieren auf der Entartung, die durch eine hohe Dotierung hervorgerufen wird, so dass sich das Fermi-Niveau ins Leitungsband verschiebt. Die Dotierung und die damit verbundene Erhöhung der Ladungsträgerdichte führen zunächst zu einer Vergrößerung der intrinsischen Bandlücke, was durch den Burstein-Moss-Effekt beschrieben wird [68], [69]. Dieser Effekt bestätigt eine Abhängigkeit der Größe der Bandlücke von der Ladungsträgerdichte, welche auf einer teilweisen Besetzung des Leitungsbandes mit Ladungsträgern beruht. Auf Grund des geltenden Pauli-Prinzips muss das Photon für eine mögliche Anregung eine größere Energie als die der Energielücke des undotierten Materials aufweisen, um ein Elektron aus der obersten Valenzbandkante auf einen freien Platz in das Leitungsband zu heben, weshalb die Bandlücke zunächst größer wird.

Erhöht man die Anzahl der freien Ladungsträger über eine kritische Ladungsträgerdichte N_K hinaus, so kommt es nach Mott zu einem Übergang zwischen Isolator- bzw. Halbleiter- und metallischen Eigenschaften [70]. Dieser sogenannte Mott-Übergang bringt auf Grund von Elektron-Elektron-, sowie Elektron-Störstellen-Streuung („*main-body interactions*“) eine Verkleinerung der Bandlücke mit sich [71]. Die Donatorzustände des n-Halbleiters sind dabei völlig delokalisiert und das so entstandene Donator- bzw. Störstellenband weist eine Überlappung mit dem Leitungsband auf.

Indiumoxid weist bereits ohne Dotierung mit einem Fremdmaterial eine gewisse elektrische Leitfähigkeit auf, was neben den kristallographischen Voraussetzungen meist auf das Vorliegen von Sauerstofffehlstellen zurückzuführen ist [72], [73]. Diese Unterstöchiometrie führt zur Entstehung von Donator-Niveaus direkt unterhalb des Leitungsbandes, wodurch Elektronen leichter zur elektrischen Leitung beitragen können. Die Ladungsträgerdichte von Zinn-dotiertem Indiumoxid kann jedoch mit Hilfe der Substitution drei-wertiger Indium-Atome durch vier-wertige Zinn-Atome, sowie dem gezielten Einbau weiterer Sauerstofffehlstellen in das Kristallgitter nahezu metallische Werte von rund 10^{21} cm^{-3} erreichen [74]. Die Dichte von ITO wird im Mittel zu $7.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angegeben [75].

Bei der Gitterstruktur von ITO handelt es sich um eine sogenannte c-Typ Selteneerden-Oxidstruktur, auch Bixbyitstruktur genannt [64]. Eine Einheitszelle enthält 16 Moleküle, d.h. 80 Atome, wobei die 32 Indium-Atome Kationenplätze und die 48 Sauerstoff-Atome Anionenplätze besetzen (Abb. 2.7).

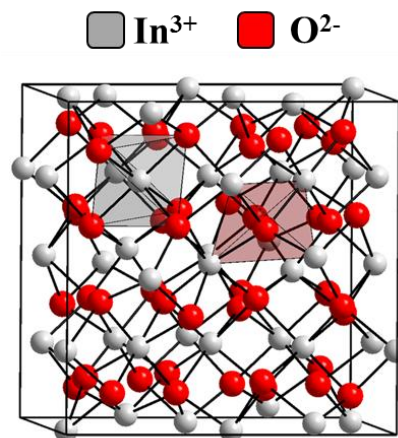


Abb. 2.7: Struktur des kubischen Indiumoxid-Kristalls. Die Koordinationspolyeder der beiden unterschiedlichen Indiumpositionen sind zur Verdeutlichung eingezeichnet. Entnommen aus [76].

Im Kristallgitter sind die Indium-Atome fast ausschließlich in der kubisch-dichtesten Packung angeordnet und werden jeweils 6-fach von Sauerstoff-Atomen koordiniert. Die Lage der Sauerstoffatome im Kristall kann hierbei über die Eckpunkte stark verzerrter Oktaeder beschrieben werden. Da bei der Anordnung der Atome unterschiedliche Indium-Sauerstoff-Bindungslängen auf Grund einer ungleichen Verteilung der Abstoßungskräfte zwischen den Sauerstoff-Atomen vorliegen, können die Indium-Atome zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen (8b und 24d nach Wyckoff) besetzen [75]. Der Ionen-Radius von Indium beträgt 0.81 \AA , der von Zinn 0.71 \AA [74].

Die Gitterkonstante von Zinn-dotiertem Indiumoxid liegt im Bereich zwischen $1.012\text{--}1.013 \text{ nm}$ und stimmt daher nahezu mit der von reinem Indiumoxid überein [64]. Die Leitungsbandkante (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) des Indiumoxids wird von den elektronischen $5s$ -Zuständen des In^{3+} und die Valenzbandkante (HOMO – highest occupied molecular orbital) durch die $2p$ -Niveaus des O^{2-} gebildet [77].

Über die Anwendung des Sol-Gel-Verfahrens, wie es auch in der vorliegenden Arbeit praktiziert wird, lassen sich dünne Schichten herstellen, die eine polykristalline Form aufweisen, wobei die Kristallisation in der Antimonit-Struktur mit einer relativ niedrigen Porosität von etwa 28% erfolgt [36], [78]. Die effektive Elektronenmasse solcher ITO-Schichten kann theoretisch zu $m_{\text{eff}/\text{ITO}} = 0.34 \cdot m_0$ ermittelt werden [79].

2.3.2 Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO)

Die Kristallisationsform von Zinkoxid ist eine hexagonale Wurzit-Struktur bei der sowohl die Zink-, als auch die Sauerstoff-Atome das jeweils hexagonal dicht gepackteste Teilgitter bilden. Dabei ist jedes Zink-Atom nahezu tetraedrisch von vier Sauerstoff-Atomen koordiniert (Abb. 2.8), wobei die d -Elektronen der Zink-Atome mit den p -Elektronen der Sauerstoff-Atome hybridisieren [80].

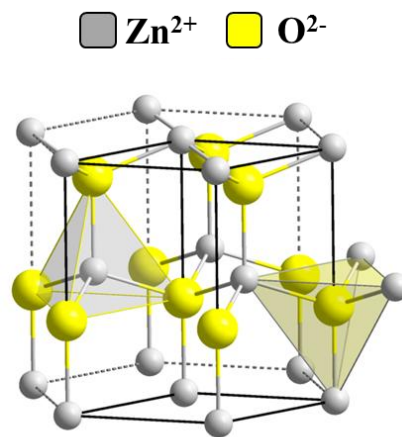


Abb. 2.8: Struktur des hexagonalen Zinkoxid-Kristalls. Die tetraedrische Koordination der Atome ist zur Verdeutlichung eingezeichnet. Entnommen aus [81].

Die Gitterkonstanten von Aluminium-dotiertem Zinkoxid betragen bei Raumtemperatur $a = b = 3.249 \text{ \AA}$ und $c = 5.204 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen den Zink- und den Sauerstoff-Atomen liegt entlang der c -Achse bei 1.9915 \AA . In alle anderen Raumrichtungen wird der Abstand mit 1.9760 \AA angegeben [82]. Die kristallographische Dichte von Zinkoxid beträgt im Mittel rund $5.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [83].

Die Leitungsbandkante (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) des Zinkoxids wird von den elektronischen $4s$ -Zuständen des Zn^{2+} und die Valenzbandkante (HOMO – highest occupied molecular orbital) durch die $2p$ -Niveaus des O^{2-} gebildet [84]. Bei einer Temperatur nahe dem absoluten Nullpunkt besitzt einkristallines Zinkoxid drei Valenzbänder und damit drei mögliche Energielücken zwischen 3.4 und 3.5 eV . Die optische Bandlücke wird mit 3.28 eV angegeben [83].

Das Leitungsband-Minimum und die Maxima des Valenzbandes liegen für Zinkoxid in der Brillouin-Zone direkt übereinander, so dass direkte Bandlücken vorliegen. Das Leitungsband besitzt keine parabolische Form, wodurch sich eine Abhängigkeit der effektiven Elektronenmassen von der Ladungsträgerdichte ergibt [85]. Dies ist auch der Grund dafür,

dass die Literaturangaben für die theoretisch ermittelten effektiven Massen zwischen $m_{\text{eff}/\text{AZO}} = 0.24 \cdot m_0$ [86] und $m_{\text{eff}/\text{AZO}} = 0.60 \cdot m_0$ [87] variieren.

Zinkoxid zeigt analog zu Indiumoxid auch im undotierten Zustand bereits eine geringe elektrische Leitfähigkeit [88]. Im Allgemeinen kann Zinkoxid am besten mit Hilfe der Substitution eines zwei-wertigen Zink-Atoms durch ein höher-wertiges Metall-Ion aus der dritten Hauptgruppe dotiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Zink-Atome fast ausschließlich durch drei-wertige Aluminium-Atome substituiert. Auch bei Zinkoxid wird durch die Aluminium-Dotierung zunächst eine Vergrößerung der Bandlücke erzielt, was wiederum durch den Burstein-Moss-Effekt [68], [69] begründet werden kann. Ab einer gewissen Dotierungskonzentration liegen die Donatoren so dicht im Zustandsraum, dass diese ein eigenes Band bilden. Durch die Überlagerungen der Wellenfunktion erhält die Zustandsdichte einen Schweif („*band tailing*“) und es können Übergänge von Photonen angeregt werden, die eine niedrigere Energie als die der eigentlichen Bandlücke aufweisen. Da sich jedoch der Burstein-Moss-Effekt noch immer auswirkt, ergibt sich als Netto-Effekt ein langsamer Anstieg der Bandlücke mit einer Erhöhung der Dotierung. Zudem zeigen polykristalline Filme auf Grund der auftretenden Korngrenzen („*grain boundaries*“) höhere Defektkonzentrationen entlang der Schichtebene, welche ebenfalls ein *band tailing* verursachen können [89].

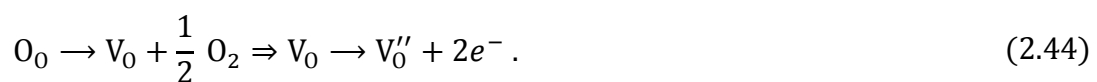
Ab einer kritischen Ladungsträgerdichte kommt es auch bei Aluminium-dotiertem Zinkoxid zu einem Mott-Übergang [70], wobei allgemein für dotiertes Zinkoxid der Effekt beobachtet wird, dass die Größe der Bandlücke sprunghaft auf die des undotierten Zinkoxids zurückfällt [83]. Gelingt es, durch geeignete Dotierung die Ladungsträgerkonzentration auf $N_L > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zu erhöhen, so kommt es auf Grund von Viel-Teilchen-Effekten zu dem sogenannten Stern-Talley-Effekt bei dem sich die Bandlücke durch weitere Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration wieder vergrößert [90]. Bei AZO bewirkt die Dotierung, selbst bei stark dotierten Proben, insgesamt lediglich eine Bandlückenvergrößerung von rund 0.5 eV [91].

Der Zink-Ionen Radius beträgt in dünnen AZO Schichten 0.740 \AA , wobei der Aluminium-Ionen Radius mit 0.535 \AA angegeben wird [80]. Die Ladungsträgerdichte von Aluminium-dotiertem Zinkoxid kann mit Hilfe der Substitution zwei-wertiger Zink-Atome durch drei-wertige Aluminium-Atome, sowie dem gezielten Einbau von Sauerstofffehlstellen in das Kristallgitter Werte von rund 10^{20} cm^{-3} erreichen [92].

2.4 Leitungsmechanismen und elektrische Leitfähigkeit der TCO-Beschichtungen

Im Allgemeinen zählen reine, undotierte Metalloxide auf Grund der großen Bandlückenenergie (zwischen 3 und 4 eV) zu den Isolatoren. Die Anzahl der freien Ladungsträger und damit auch die elektrische Leitfähigkeit des Materialsystems wird jedoch durch verschiedene Mechanismen beeinflusst [73]. Wie bereits im vorstehenden Kapitel

angedeutet, liegt die Konzentration von intrinsischen Verunreinigungen in undotierten Metalloxiden bei rund $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, so dass eine geringe elektronische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur im Festkörper generell vorhanden ist. Diese geringe elektrische Leitfähigkeit der undotierten Metalloxide kann jedoch durch das Erzeugen von Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter (Unterstöchiometrie) deutlich erhöht werden. Dazu werden dem Kristall mit Hilfe chemischer Reaktionen durch eine Behandlung in reduzierender Atmosphäre (z.B. Formiergas, einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch) bewusst Sauerstoff-Atome entzogen. Für jedes reduzierte Sauerstoff-Atom können somit zwei Elektronen in das Leitungsband gelangen und zum Ladungstransport beitragen, wodurch die intrinsische Leitfähigkeit erhöht wird. Diese bewusst erzeugte Unterstöchiometrie lässt sich mit Hilfe einer Defektgleichung in der sogenannten Kröger-Vink-Notation auch formal darstellen [93]:

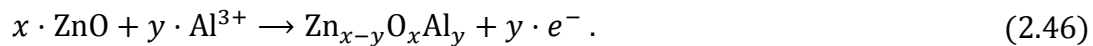
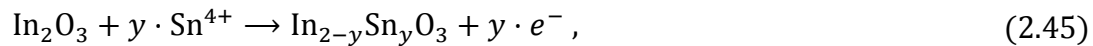


In dieser Darstellung bezeichnet der tiefgestellte Index die Gitterposition des Ions und der hochgestellte Index die Ladungsdifferenz gegenüber dem ideal besetzten Gitterplatz. O_0 entspricht einem Sauerstoff-Atom auf einem Sauerstoff-Gitterplatz, V_0 einer Störstelle („vacancy“) auf einem Sauerstoff-Gitterplatz und $\frac{1}{2} \text{O}_2$ steht für ein gasförmig ausdiffundiertes Sauerstoff-Atom. V_0'' entspricht demnach einer doppelt positiv geladenen Störstelle auf einem Sauerstoff-Gitterplatz und e^- einem freien, negativ geladenen Elektron [94].

Eine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit kann, wie bereits erwähnt, durch Dotierung der Metalloxide erzielt werden, wobei die Transparenz der Schichten im visuellen Spektralbereich dadurch nahezu nicht beeinflusst wird [95]. Dabei sollten die Fremdatome derart ausgewählt werden, dass der Durchmesser des eingebrachten Dotier-Ions gleich oder kleiner als der des substituierten Gitter-Ions ist, da das Dotier-Ion andernfalls als Streuzentrum wirkt. Darüber hinaus sollten die eingebrachten Fremdatome nicht in der Lage sein, mit dem Gitteroxid eine Verbindung einzugehen [96]. Da die Atome des Grundgitters durch Fremdatome mit einer höheren Wertigkeit substituiert werden, liegt bei ITO und AZO allgemein eine n-Dotierung vor. Hierbei wird für jedes eingebrachte Dotier-Kation ein Elektron an das Leitungsband abgegeben, da dieses nicht für die Bindung im Kristallgitter benötigt wird.

Für den Fall der Dotierung von Indiumoxid mit Zinn-Atomen ist jedoch zu beachten, dass nicht alle Zinn-Atome elektrisch aktiv sein können. Bei zu hohen Dotierungskonzentrationen kann es zur Ausbildung von neutralen Sn-O Komplexen kommen, die nur noch teilweise ionisierbar sind [97]. Für den Fall der Dotierung von Zinkoxid mit Aluminium-Atomen ist zu beachten, dass die Al^{3+} -Ionen auch Zwischengitterplätze besetzen können, da der Ionen-Radius von Aluminium um rund 28% kleiner ist als der von Zink. In einem solchen Fall bilden sich an diesen Plätzen geladene Störstellen, die die Ladungsträgermobilität verringern, da sie als Streuzentren wirken. Darüber hinaus können sich an den Partikelgrenzen Aluminium-Atome zu Al_2O_3 verbinden und dadurch die Korngrenzen-Streuung erhöhen [98].

Im Vergleich zur vorstehend beschriebenen Unterstöchiometrie lässt sich der Substitutionsvorgang der extrinsischen Dotierung in den beiden verwendeten Materialsystemen durch die folgenden Gleichungen darstellen [93], [99]:



Bei den beiden, im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Metalloxid-Systemen tragen demnach im Wesentlichen die substituierten Donatoren, sowie die bewusst erzeugten Sauerstofffehlstellen zur Ladungsträgerkonzentration bei. Man kann deshalb sowohl bei Zinn-dotiertem Indiumoxid, als auch bei Aluminium-dotiertem Zinkoxid von entarteten n-Halbleitern mit reiner Elektronenleitung ausgehen. Als entartete Halbleiter werden Systeme bezeichnet, bei welchen durch Dotierung Störstellen oder teilweise sogar Bänder von Störstellen knapp unterhalb des Leitungsbandes entstehen. Somit ist nahezu bei jeder Temperatur genügend Energie vorhanden, um die Elektronen der Dotanden in das Leitungsband zu heben. Dadurch sind die Ladungsträgerdichte, die Mobilität und damit auch die elektrische Leitfähigkeit entarteter Halbleitermaterialien annähernd temperatur-unabhängig [83].

Die elektrische Leitfähigkeit σ der verwendeten Metalloxid-Halbleiter kann auf Grund der vorliegenden Elektronenleitung über die Gleichung:

$$\sigma = N_L \cdot e \cdot \mu \quad (2.47)$$

berechnet werden, wobei e die Elementarladung, μ die Gesamtbeweglichkeit der freien Elektronen und N_L die Ladungsträgerdichte darstellen.

Eine grobe Abschätzung der erreichbaren Ladungsträgerdichte bei einer bestimmten Konzentration an Dotanden K_D im Wirtsgitter einer Spezies mit der Dichte ρ und der Atommasse A ergibt sich aus der folgenden Gleichung [83]:

$$N_L = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot K_D \cdot \frac{Z \cdot \rho}{A} . \quad (2.48)$$

Hierbei steht Z für die Anzahl der freien Ladungsträger, die der Dotand im Leitungsband zur Verfügung stellt. Am Beispiel von AZO lässt sich theoretisch berechnen, dass bei einer Dotierung mit 1 at% Aluminium im Zinkoxid eine Ladungsträgerdichte von $4.15 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden kann.

In die Gesamtbeweglichkeit μ der freien Elektronen geht der Einfluss der möglichen Streumechanismen auf die Ladungsträger ein, wobei die Gesamtbeweglichkeit allgemein über die Kehrwerte dieser einzelnen Beiträge berechnet werden kann:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_G} + \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_N} + \frac{1}{\mu_K} \quad (2.49)$$

Der Beitrag μ_G beschreibt die Einschränkung der Beweglichkeit auf Grund von Gitterstreuung, μ_I die Streuung an geladenen Störstellen, μ_N die Streuung an neutralen Störstellen und μ_K beschreibt die Korngrenzen-Streuung.

Im Folgenden werden die einzelnen Beiträge mit den relevanten Formeln näher erläutert. Für darüber hinausgehende, detailliertere Informationen sei an dieser Stelle auf weiterführende Literatur wie beispielsweise [100] und die darin enthaltenen Quellen verwiesen.

- Variation der Beweglichkeit auf Grund von Streuung am Kristallgitter [101]:

$$\mu_G = \frac{(8 \cdot \pi)^{\frac{1}{2}} \cdot e \cdot \hbar^4 \cdot C_{ii}}{3 \cdot E_i^2 \cdot m_{\text{eff}}^{\frac{5}{2}} \cdot (k_B \cdot T)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.50)$$

Hierbei steht \hbar für das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, C_{ii} bezeichnet das Elastizitätsmodul der longitudinalen, akustischen Welle in [110]-Richtung und E_i steht für einen „shift“ der Leitungsbandkante, welcher durch Temperaturveränderung verursacht wird. Gleichung (2.50) hängt deshalb im Wesentlichen von der Temperatur des Substrates ab.

- Streuung an geladenen Störstellen:

Da es sich bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten, dotierten Metalloxiden um entartete Halbleitersysteme handelt, setzt sich die Streuung an den geladenen Störstellen wie folgt zusammen:

$$\mu_I = \frac{e}{m_{\text{eff}}} \cdot \tau_I \quad (2.51)$$

wobei τ_I eine Relaxationszeit repräsentiert [102]:

$$\tau_I = \frac{4 \cdot \left(2 \cdot \frac{E}{E_i}\right)^2}{\pi \cdot N_I^{\frac{1}{3}} \cdot v \cdot 2 \cdot \ln \left[1 + \left(2 \cdot \frac{E}{E_i}\right)^2\right]} \quad (2.52)$$

Hierbei steht $v = \sqrt{(3 \cdot k_B \cdot T)/m_{\text{eff}}}$ für die thermische Geschwindigkeit der Elektronen, N_I für die Konzentration der geladenen Störstellen und $2 \cdot E/E_i$ gibt das

Verhältnis des Energieniveaus der Leitungsbandkante zu dem durch Temperaturveränderung bedingten „shift“ an. Dieses Verhältnis kann über die Formel:

$$2 \cdot \frac{E}{E_i} = \frac{\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot e \cdot \hbar^2 \cdot N_i^{\frac{1}{3}}}{8 \cdot m_{\text{eff}} \cdot e^2} \quad (2.53)$$

beschrieben werden [102].

- Streuung an neutralen Störstellen [103]:

$$\mu_N = \frac{m_{\text{eff}} \cdot e^3}{20 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \hbar^3 \cdot N_N} \quad (2.54)$$

Hierbei stellen N_N die Dichte der neutralen Störstellen und ε die Dielektrizitätskonstante des verwendeten Materialsystems dar.

- Variation der Mobilität auf Grund von Korngrenzen-Streuung [104]:

$$\mu_K = l \cdot e \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot m_{\text{eff}} \cdot k_B \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{k_B \cdot T} \right] \quad (2.55)$$

Hierbei stellt $E_a = 0.15$ eV die Aktivierungsenergie dar, die aufgewendet werden muss, damit die elektrische Leitfähigkeit nicht durch Korngrenzen-Streuung limitiert wird. Die Korngröße des verwendeten Metalloxids wird durch l beschrieben.

In [100] sind exemplarisch die Mobilitäten für einige ITO-Schichten berechnet. Den bedeutendsten Einfluss hat hierbei die Streuung an geladenen Störstellen (wie z.B. zu hohe extrinsische Dotierung) und neutralen Störstellen (beispielsweise Na^+ , K^+ , überzähliger Sauerstoff, usw.), sowie die Korngrenzen-Streuung. Eine vergleichbare Verteilung der Einflüsse der verschiedenen Streumechanismen lässt sich auch für Aluminium-dotiertes Zinkoxid abschätzen [105].

2.5 Sol-Gel Technologie

Es existieren zahlreiche Verfahren zur Herstellung von dünnen Schichten, bzw. Schichtsystemen auf der Basis transparenter und elektrisch leitfähiger Metalloxide. Zu den wichtigsten Methoden zählen die chemische Gasphasenabscheidung („*chemical vapour deposition*“ – CVD) [106], die Sprühpyrolyse („*spray pyrolysis*“) [107], physikalische Verfahren wie die Kathodenzerstäubung („*sputtern*“) [108], sowie das Sol-Gel-Verfahren [99], [109], [110]. Auf Grund der bereits eingangs beschriebenen Vorteile, wurden die Proben im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

2.5.1 Sol-Gel-Verfahren

Kolloidale Feststoffpartikel mit einer Teilchengröße im Bereich zwischen 1 nm und rund 1 μm , die in einer Suspension mit organischen Lösungsmitteln oder Wasser vorliegen, werden allgemein als Sol bezeichnet. Die Feststoffteilchen sind dabei so klein, dass sie auf Grund der vernachlässigbaren Gravitationskräfte nahezu nicht absinken. Stattdessen wird die Bewegung durch die Brown'sche Molekularbewegung bestimmt, die von elektrostatischen Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräften beeinflusst wird [111].

Beim Sol-Gel-Verfahren bilden sich im Lösungsmittel aus den Vorstufenverbindungen („*precursor*“) durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen verschiedene Molekülcluster, abhängig vom pH-Wert der vorliegenden Suspension. Liegt der pH-Wert des Sols oberhalb des isoelektrischen Punkts, wird das Partikelwachstum in der Lösung gefördert. Liegt der pH-Wert unterhalb des isoelektrischen Punkts, kommt es vorrangig zur Ausbildung eines Netzwerkes kleinerer Partikel. Der isoelektrische Punkt (IEP) ist der pH-Wert einer Lösung bzw. Suspension, an dem sich bei den vorliegenden chemischen Verbindungen die positiven und negativen Ladungen ausgleichen. Es ist also möglich, durch Veränderung des pH-Werts der Suspension, eine stabile Partikelgröße zu erzielen [38].

Nach dem Beschichten des Substrats verdunstet während des Trocknungsvorgangs ein Teil des verwendeten Lösungsmittels. Dabei lagern sich die Partikel zu einem dreidimensionalen Netzwerk zusammen und es entsteht ein Gel. Dies besteht aus einem durchgängigen festen Skelett, welches eine flüssige Phase einschließt. Auf Grund des hohen Lösungsmittelanteils weist das Gel eine weiche Konsistenz („*soft matter*“) auf.

Bei einem anschließenden Ausheizen des Gel-Films verdampft der Rest des Lösungsmittels. Durch die dann steigenden Kapillarkräfte verdichtet sich das Gel senkrecht zur Substratebene um einen Faktor 5-10. Eine Verdichtung parallel zur Substratebene ist durch die Anhaftung am Substrat kaum möglich. Bei zu großen Spannungen, hervorgerufen durch ein zu schnelles Verdichten der Schicht, können deshalb Risse im Gel-Film auftreten. Die meisten Gele sind bei Raumtemperatur amorph, kristallisieren jedoch beim Ausheizen ab einer für das jeweilige Material charakteristischen Temperatur [111].

Eine schematische Darstellung der einzelnen Schritte des Sol-Gel-Verfahrens zeigt Abb. 2.9.

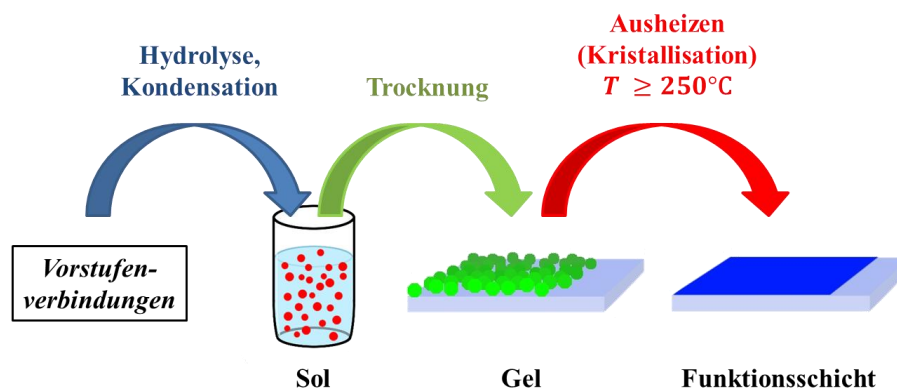


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte des Sol-Gel-Verfahrens.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden fast ausschließlich die folgenden drei Sol-Typen verwendet, welche in den nachstehenden Teilkapiteln ausführlich erläutert werden:

- Silica-Sole zur Herstellung einer Silica-Sperrschicht als Diffusionsbarriere zwischen Substrat und Metalloxid-Funktionsschicht,
- ITO-Sole zur Herstellung der Metalloxid-Funktionsschichten auf Basis von Indium-Zinn-Oxid Vorstufen, sowie
- AZO-Sole zur Herstellung der Metalloxid-Funktionsschichten auf Basis von Aluminium-Zink-Oxid Vorstufen.

2.5.2 Silica-Sol

Als Substrate für die hergestellten Proben wurden zumeist Objektträger aus Kalk-Natron-Glas verwendet. Diese Glas-Art besteht typischerweise zu etwa drei-vierteln aus SiO_2 , der Rest setzt sich zum größten Teil aus Natriumoxid (Na_2O) und Kaliumoxid (K_2O) zusammen [112]. Durch das Aufbringen einer Silica-Sperrschicht zwischen Substrat und Metalloxid-Funktionsschicht wird verhindert, dass beim Ausheiz- bzw. Kristallisationsprozess der Metalloxide Kationen aus dem Substrat in die Funktionsschicht diffundieren und dort als geladene Störstellen die elektrischen Eigenschaften des Halbleitermaterials beeinträchtigen. Zudem werden durch die Silica-Zwischenschicht mikroskopische Unebenheiten auf der Oberfläche des verwendeten Substrats ausgeglichen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Emissionsgrad von ITO-beschichteten Glassubstraten im infraroten Spektralbereich durch den Einsatz einer Silica-Diffusionsbarriere merklich gesenkt werden konnte. Bei AZO-Funktionsschichten dagegen, zeigt die Silica-Schicht keine merklichen Auswirkungen auf den Gesamtemissionsgrad. Diese Einflüsse werden in Kap. 5.1.2.4 anhand der gemessenen Spektren ausführlich diskutiert.

Als Vorstufe für das Silica-Sol dient Tetraethylorthosilicat ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ – kurz „TEOS“). Die chemische Struktur des TEOS-Moleküls ist in Abb. 2.10 gezeigt.

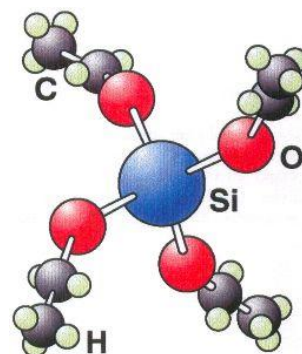
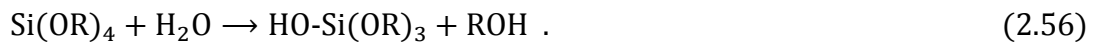
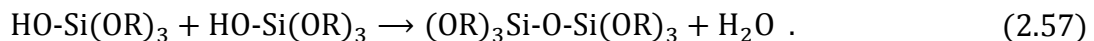


Abb. 2.10: Dreidimensionale chemische Struktur eines TEOS-Moleküls. In den vier Ecken des Tetraeders befindet sich jeweils ein Sauerstoff-Atom mit angelagerter Ethylgruppe (CH_2CH_3). Entnommen aus [113].

Durch Zugabe von Wasser und einem Katalysator findet eine Hydrolyse-Reaktion statt, bei der eine der Restgruppen ($R = \text{CH}_2\text{CH}_3$) durch ein Hydroxid-Ion (OH^-) ersetzt wird [111]:



Zwei Moleküle mit jeweils einem angelagerten Hydroxid-Ion können sich in einer Kondensationsreaktion miteinander verbinden, wobei eines der Moleküle ein Proton und das andere sein Hydroxid-Ion abgibt. Hierbei entsteht ein Wassermolekül, welches wieder für die Hydrolyse zur Verfügung steht:



Diese Reaktionen können an jeder der 4 Bindungen des TEOS-Moleküls ablaufen. Sie bilden die Grundlage eines Polymerisationsprozesses, bei dem sich die einzelnen Moleküle zu Komplexen von einigen hundert bis tausend Einheiten verbinden. Die Größe dieser Cluster lässt sich, wie bereits beschrieben, über den pH-Wert der Suspension steuern. Durch die Vernetzung der Cluster entsteht beim Trocknen der Beschichtung ein Gel, aus dem beim Ausheizen die Silica-Sperrschicht hervorgeht.

2.5.3 ITO-Sol

Die ITO-Sole wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus anorganischen Metallsalzen als Vorstufenverbindungen hergestellt. Der Vorteil gegenüber den häufiger verwendeten Metallalkoholaten liegt in der besseren Verfügbarkeit und den geringeren Kosten begründet [114]. Zudem sind Metallalkoholate, also die Salze aus Metall-Kationen und Alkohol-Anionen reaktiver und deshalb nicht so einfach zu verarbeiten, wie dies bei den anorganischen Metallsalzen möglich ist.

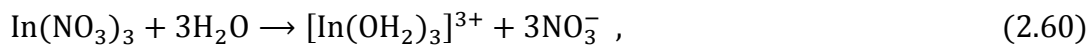
Für die ITO-Sole wurde stets Indium(III)Nitrat als Precursor verwendet. Die im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Hydroxid-Gruppen lösen hierbei das $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ auf, da die hohe Elektronegativität der freien Sauerstoff-Elektronen das In^{3+} -Ion stark binden:



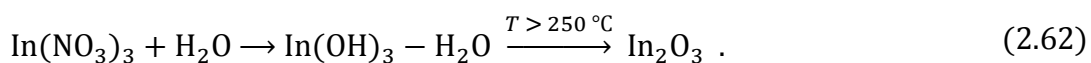
Durch eine Ladungsverlagerung der Elektronen zum Indium hin wird energetisch begünstigt, dass die beiden Protonen Reaktionen eingehen. Je nachdem, wie sauer der pH-Wert des Sols gehalten wird und wie stark die Ladungsverlagerung ist, kann die Verbindung durch Hydrolyse noch ein, oder sogar zwei Protonen abgeben [111]:



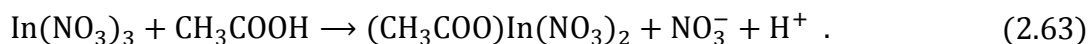
Nach [111] setzen nach einiger Zeit Kondensationsreaktionen ein. Dabei werden die NO_3^- -Gruppen komplett durch OH^- ersetzt und die Reaktion stoppt [115], [116]:



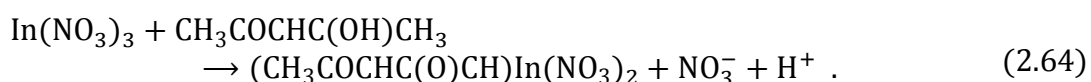
Da sich kristalline TCO-Metalloxide jedoch erst bei hohen Temperaturen bilden, findet die vollständige Kondensationsreaktion, bei der aus der Vorstufenverbindung (dem Indiumhydroxid) das kristalline Metalloxid gebildet wird, schließlich beim Ausheizprozess der Funktionsschicht statt. Für Indiumoxid liegt die Temperatur, bei der die Kristallisation nahezu vollständig abgelaufen ist, bei rund 250 °C. Dies wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen (u.a. [115], [117]) beschrieben und konnte auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand von thermogravimetrischen Analysen bestätigt werden. Zur Veranschaulichung der Gesamtreaktion dient die nicht stöchiometrische Reaktionsformel:



Um die fortschreitende Aggregation der Solpartikel zu einem vollständigen Gelkörper bereits in der Suspension zu verhindern, bzw. hinauszuzögern, werden der Lösung Komplexbildner, bzw. Stabilisatoren beigemischt. Diese chemischen Stabilisatoren reagieren mit der Metalloxid-Vorstufe zu einer stabileren Verbindung. Eine potentielle Möglichkeit hierfür sind die Karbonsäuren [118], deren Wirkungsweise anhand von Essigsäure (CH_3COOH) in der folgenden Gleichung gezeigt werden soll:



Neben den Karbonsäuren eignen sich auch β -Diketone als chemischer Stabilisationszusatz [118]. Die Wirkungsweise dieser Stoffgruppe kann anhand von Acetylaceton ($\text{CH}_3\text{COCHC}(\text{OH})\text{CH}_3$) gezeigt werden:



In der Realität ist das Indium in der Suspension also nicht vollständig durch OH-Gruppen gekapselt. Durch die Bindung an einen Stabilisator werden die ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen soweit hinausgezögert, dass das Sol über einen langen Zeitraum (~1/2 Jahr) stabil bleibt und die komplette Gelierung verhindert wird.

Durch die Zugabe von Zinnchlorid kann die gewünschte Dotierung des Indiumoxids erreicht werden. Die homogene Verteilung der Sn^{4+} -Ionen im Sol führt auch zu einer gleichmäßigen Verteilung der Dotanden in der Schicht, was über Oberflächen- und Tiefenprofile mittels EDX- und SNMS-Messungen belegt werden kann. Erst bei sehr hohen Dotierkonzentrationen werden neben ITO auch die neutralen SnO_2 -Komplexe gebildet [119].

2.5.4 AZO-Sol

Für die Herstellung der AZO-Sole wurden, aus denselben Gründen wie bereits bei den ITO-Solen beschrieben, wiederum die anorganischen Metallsalze als Vorstufenverbindungen verwendet. Als Precursor dienen in diesem Fall Zinkacetat-Dihydrat und Aluminiumnitrat-Nonahydrat. Die chemischen Strukturformen sind in Abb. 2.11 dargestellt.

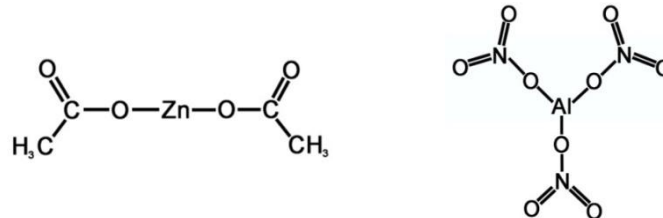


Abb. 2.11: Chemische Struktur der Vorstufenverbindungen des AZO-Sols: Zinkacetat (links) und Aluminiumnitrat (rechts).

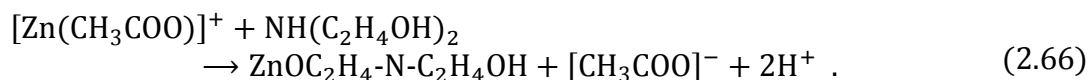
Zinkacetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ist das Zinksalz der Essigsäure. Bei der Hydrolyse von Zinkacetat in Lösungsmittel bildet sich Zink-Monoacetat [120]:



Der Acetat-Rest reagiert mit einem Wasserstoff-Ion zu Essigsäure, die beim Ausheizen der beschichteten Substrate zusammen mit dem Lösungsmittel verdampft.

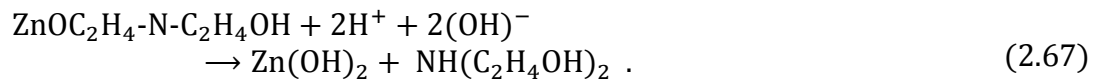
Wie bereits beim ITO-Sol beschrieben, können beim Sol-Gel-Prozess Stabilisatoren verwendet werden, um den Reaktionsablauf von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen besser zu kontrollieren. Der chemische Stabilisator und die Metalloxid-Vorstufe reagieren dabei zu einer neuen, stabileren Vorstufenverbindung [111].

Als Stabilisator dient im Fall der vorliegenden AZO-Sole Diethanolamin ($\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, kurz „DEA“). DEA ist ein farbloser Alkohol, der als Ligand für das Zink-Ion dient und auf diese Weise die Stabilität des Sols deutlich verbessert [121]:

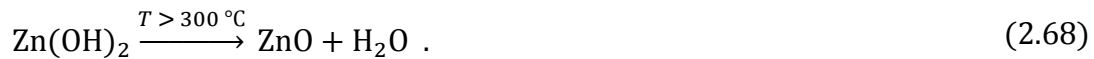


Auch in diesem Reaktionsschritt bildet sich als Nebenprodukt Essigsäure, welche aus dem Acetat-Rest und einem Wasserstoff-Ion hervorgeht. Die Verwendung von DEA führt außerdem zu einer Verbesserung der Löslichkeit des Zinkacetats im Lösungsmittel, so dass der Herstellungsprozess erheblich beschleunigt wird.

Im weiteren Reaktionsverlauf reagiert das Zn^{2+} -Ion mit den zuvor entstandenen Hydroxid-Ionen zu Zinkhydroxid [122]:



Bei Temperaturen oberhalb von $300\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht aus Zinkhydroxid schließlich Zinkoxid. Das für die Reaktion erforderliche Sauerstoff-Atom wird der Umgebungsluft entnommen [120]:



Durch die Zugabe von Aluminiumnitrat-Nonahydrat kann die gewünschte Dotierung des Zinkoxids erreicht werden. Die homogene Verteilung der Al^{3+} -Ionen im Sol führt auch hier zu einer gleichmäßigen Verteilung der Dotanden in der Schicht, was wiederum über Oberflächen- und Tiefenprofile mittels EDX- und SNMS-Messungen belegt werden konnte. Das Al^{3+} -Ion wird im Lösungsmittel durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen vom Nitratrest getrennt, vergleichbar mit der Abspaltung des Zn^{2+} -Ions beim Zinkacetat. Beim Ausheizvorgang substituiert das Aluminium Atom dann ein Zink-Atom im ZnO-Kristallgitter.

3 Messverfahren und Auswertemethoden

3.1 Infrarot-optische Charakterisierung

3.1.1 Ulbrichtkugel

Die integrierende Kugel (IK) bzw. Ulbrichtkugel ermöglicht die Bestimmung des gerichtet-hemisphärischen spektralen Reflexionsgrades R_{gh} und des gerichtet-hemisphärischen spektralen Transmissionsgrades T_{gh} [123]. Abb. 3.1 zeigt ein Bild des Messaufbaus und eine schematische Darstellung des Verfahrens. Die Messungen mit der Ulbrichtkugel erfolgen bei Raumtemperatur. Zur Reflexionsmessung wird die Probe vor der Auslassöffnung platziert, wobei durch die gegenüberliegende Einlassöffnung die Strahlung gerichtet auf die Probe gelenkt wird. Die Einstrahlung erfolgt somit normal zur Probenoberfläche. Um zu verhindern, dass ein Teil der senkrecht einfallenden Strahlung die integrierende Kugel durch spiegelnde Reflexion an der Probenoberfläche wieder durch die Einlassöffnung verlässt, wird die Probe um 8° geneigt auf der Auslassöffnung positioniert. Zur Kalibration wird anstelle der zu messenden Probe ein Reflexionsstandard verwendet. Zur Transmissionsmessung wird die Auslassöffnung durch den Reflexionsstandard verschlossen und die Probe vor der Einlassöffnung befestigt. In beiden Fällen registriert der Detektor das isotrope Strahlungsfeld, welches sich innerhalb der integrierenden Kugel ausbildet und ein Maß für das gerichtet-hemisphärische Strahlungsverhalten der Probe darstellt.

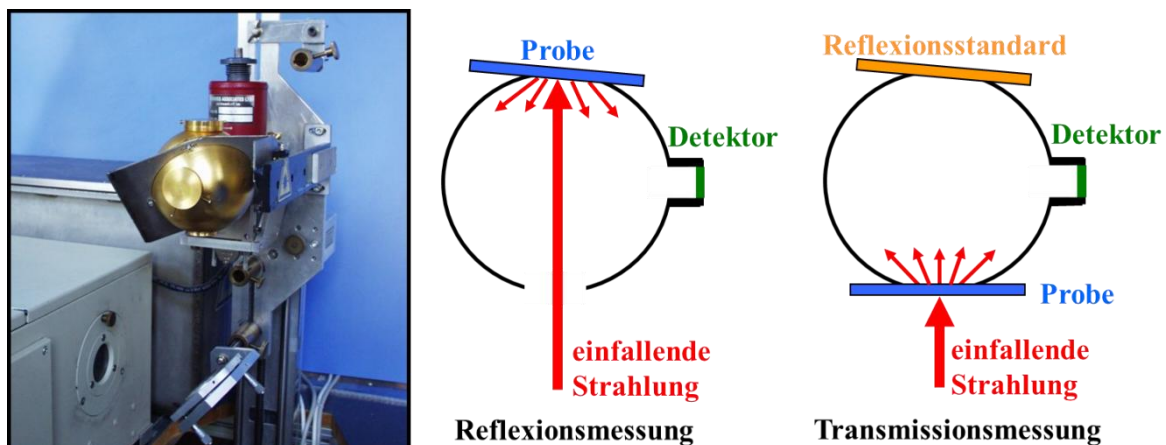


Abb. 3.1: Links: Bild des Messaufbaus mit der Ulbrichtkugel an einem FTIR-Spektrometer. Hinter der integrierenden Kugel ist der Detektor (rot) zu sehen. Mitte: Schematische Darstellung der Anordnung für Reflexionsmessungen mit der um 8° geneigten Probe an der Auslassöffnung. Rechts: Schematische Darstellung der Anordnung für Transmissionsmessungen mit der durch den Reflexionsstandard verschlossenen Auslassöffnung.

Zur Charakterisierung der Proben im Spektralbereich von $0.25 \mu\text{m}$ bis $2.5 \mu\text{m}$ wird ein Perkin Elmer Lambda 950 Gitterspektrometer verwendet. Für den Wellenlängenbereich von $2 \mu\text{m}$ bis

18 μm wird das Fourier-Transformations Infrarot (FTIR) Spektrometer IFS 66v der Firma Bruker verwendet. Mit dem nahezu funktionsgleichen FTIR-Spektrometer Vector 22 kann der detektierbare Wellenlängenbereich auf rund 35 μm erweitert werden.

Mit den gemessenen Größen gerichtet-hemisphärischer spektraler Reflexions- und Transmissionsgrad lässt sich nach Gleichung (2.16) der gerichtet-spektrale Emissionsgrad $\varepsilon_{g,\lambda}(\lambda)$ für jede Wellenlänge ermitteln.

3.1.2 Thermischer Gesamtemissionsgrad und visueller Transmissionsgrad

Der thermische Gesamtemissionsgrad ist das Maß für die Energie, die eine Oberfläche insgesamt auf Grund ihrer Temperatur an die Umgebung abstrahlt. Die Berechnung erfolgt durch Integration des gerichtet-spektralen Emissionsgrades $\varepsilon_{g,\lambda}$ über alle Wellenlängen, gewichtet mit der Intensität eines schwarzen Strahlers $I'_{\lambda,\text{schw.}}$ gleicher Temperatur [124]:

$$\varepsilon_{\text{ges}}(\Theta, \varphi, T) = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_{g,\lambda}(\lambda, \Theta, \varphi, T) \cdot I'_{\lambda,\text{schw.}}(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} I'_{\lambda,\text{schw.}}(\lambda, T) d\lambda} \quad (3.1)$$

Der Vergleich der thermischen Gesamtemissionsgrade unterschiedlicher Beschichtungen und Materialien bei gleicher Temperatur liefert dementsprechend quantitative Aussagen über die Abstrahlungseigenschaften dieser Funktionsschichten.

Auf vergleichbare Weise lässt sich der visuelle Transmissionsgrad T_{vis} durch Integration des gerichtet-hemisphärischen Transmissionsgrades über den sichtbaren Spektralbereich berechnen [124].

Die Gewichtung erfolgt hierbei durch die spektrale Verteilung von Normallicht D_{λ} und die Helligkeitsempfindlichkeit des menschlichen Auges v_{λ} :

$$T_{\text{vis}} = \frac{\int_{0.38}^{0.78} T_{\text{gh}}(\lambda) \cdot D_{\lambda} \cdot v_{\lambda} d\lambda}{\int_{0.38}^{0.78} D_{\lambda} \cdot v_{\lambda} d\lambda} \quad (3.2)$$

Der visuelle Transmissionsgrad dient bei der Charakterisierung der Funktionsschichten als Maß für die Güte der optischen Eigenschaften.

3.1.3 Bandlückenenergie

Im Bereich der Bandlückenenergie E_{gap} tritt bei Halbleitermaterialien eine Absorptionskante auf. Auf Grund dieses Verhaltens kann die Bandlückenenergie mit Hilfe eines Interpolationsverfahrens aus dem Transmissionsspektrum abgeschätzt werden. Dazu wird zunächst der spektrale Absorptionsgrad $\alpha(\lambda)$ mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes aus dem gerichtet-hemisphärischen Transmissionsgrad $T_{\text{gh}}(\lambda)$ berechnet [125]:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \cdot \ln(T_{\text{gh}}(\lambda)) , \quad (3.3)$$

wobei d für die Schichtdicke des nicht streuenden, nur absorbierenden Halbleitermaterials steht.

Die Bandlückenenergie E_{gap} und der spektrale Absorptionsgrad $\alpha(\lambda)$ sind durch die folgende Gleichung miteinander verknüpft [126], [127]:

$$A \cdot \alpha(\lambda) \cdot \hbar \cdot \omega = (\hbar \cdot \omega - E_{\text{gap}})^{\frac{1}{2}} . \quad (3.4)$$

Hierbei ist A ein Proportionalitätsfaktor und \hbar stellt das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ dar.

In einem Graphen (vgl. Abb. 5.24), bei dem $(A \cdot \alpha(\lambda) \cdot \hbar \cdot \omega)^2$ über die Photonenenergie $(\hbar \cdot \omega)$ aufgetragen wird, kann die Bandlückenenergie E_{gap} schließlich am Schnittpunkt einer Extrapolation des linearen Bereichs von $(A \cdot \alpha(\lambda) \cdot \hbar \cdot \omega)^2$ mit der Abszisse abgelesen werden [128], [109].

3.1.4 Hagen-Rubens-Relation

Für elektrisch leitfähige Materialien besteht zudem eine Korrelation der infrarot-optischen und elektrischen Schichteigenschaften, welche durch die sogenannte Hagen-Rubens-Relation beschrieben wird.

Hierbei lassen sich aus dem komplexen Brechungsindex \tilde{n} (Gleichung (2.19)) und der ersten Maxwellgleichung [129]:

$$\text{rot } \vec{H} = \varepsilon_0 \left[\varepsilon - i \cdot \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \right] \cdot \frac{d\vec{E}}{dt} , \quad (3.5)$$

mit einigen Vereinfachungen zwei charakteristische Gleichungen definieren:

$$n^2 - k^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} , \quad (3.6)$$

$$2 \cdot n \cdot k = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega} . \quad (3.7)$$

Für ideale Leiter geht die elektrische Leitfähigkeit gegen Unendlich ($\sigma \rightarrow \infty$), so dass man folgende Beziehung erhält:

$$\frac{n^2 - k^2}{2 \cdot n \cdot k} = \frac{\varepsilon \cdot \omega}{\sigma} \rightarrow 0 . \quad (3.8)$$

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich schließlich die Gleichung:

$$n = k = \sqrt{\frac{\sigma}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega}} . \quad (3.9)$$

Diese Gleichung gilt in guter Näherung auch für nicht ideale Leiter, falls die Frequenz ω so niedrig ist, dass σ der Gleichstromleitfähigkeit nahe kommt [130].

Mit Hilfe der in Gleichung (2.27) beschriebenen Beziehung lässt sich der Reflexionsgrad als Reihe entwickeln und man erhält für $n \gg 1$, was im infraroten Spektralbereich oberhalb von rund $5 \mu\text{m}$ realisiert ist, unter Verwendung von Gleichung (3.9):

$$R_{\text{gh}} = \frac{n^2 - 2n + 1 + n^2}{n^2 + 2n + 1 + n^2} \approx \frac{n^2 - n}{n^2 + n} \approx \frac{1 - \frac{1}{n}}{1 + \frac{1}{n}} \approx 1 - \frac{2}{n} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\frac{\sigma}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega}}} . \quad (3.10)$$

Dieser von E. Hagen und H. Rubens empirisch ermittelte Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit σ bzw. dem spezifischen Widerstand $\rho_{\text{sp}} = \frac{1}{\sigma}$ und dem Reflexionsgrad wird schließlich in der eingangs erwähnten Hagen-Rubens-Relation definiert [131]:

$$R_{\text{gh}} = 1 - 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \rho_{\text{sp}}} . \quad (3.11)$$

Die Hagen-Rubens-Relation ist auf Grund der in der Herleitung getroffenen Voraussetzungen jedoch auf große Wellenlängen (d.h. infraroter Spektralbereich ab rund $10 \mu\text{m}$) limitiert, da sonst die zugrunde liegende Annahme der statischen Leitfähigkeit σ der Ladungsträger des Materials nicht mehr gültig ist [132].

Für dünne, elektrisch leitfähige Schichten auf einem Glassubstrat, welches im infraroten Spektralbereich näherungsweise als Schwarzer Strahler angesehen werden kann, muss man die Wellenwiderstände (Impedanzen) der verwendeten Materialien, sowie die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle betrachten [73]. Durch geeignete Näherungen und Umformungen (siehe [132]), durch die die Frequenzabhängigkeit eliminiert wird, lässt sich Gleichung (3.11) schließlich auf eine für dünne Schichten gültige Form bringen:

$$R_{\text{gh}} = \left(1 + 2 \cdot \varepsilon_0 \cdot c \cdot \frac{\rho_{\text{sp}}}{d}\right)^{-2} . \quad (3.12)$$

Hierbei steht c für die Lichtgeschwindigkeit und d für die Dicke der Funktionsschicht.

Der spezifische Schichtwiderstand ρ_{sp} kann für dünne, elektrisch leitfähige Schichten beispielsweise mit Hilfe einer 4-Punkt-Messung bestimmt werden, was im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert wird.

3.2 Elektrische Charakterisierung

3.2.1 Spezifischer Schichtwiderstand und elektrische Leitfähigkeit

Die klassische 4-Punkt-Messung, auch Vier-Spitzen-Methode genannt, wird derzeit als Standard-Messverfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitermaterialien eingesetzt [133]. Das Ziel der 4-Punkt-Methode ist es, den elektrischen Schichtwiderstand einer endlich ausgedehnten Fläche zu bestimmen. Diese von Valdes im Jahr 1954 vorgeschlagene Methode basiert auf der Kontaktierung von vier Messspitzen mit der Probenoberfläche [134]. Die in dieser Arbeit verwendete Messanordnung entspricht der sogenannten Wenner-Anordnung [135]. Sie besteht aus vier linear angeordneten Kontakten, wobei ein geringer Strom I durch die beiden äußeren Kontakte fließt und an den beiden inneren Kontakten die abfallende Potentialdifferenz ΔV detektiert wird (Abb. 3.2).

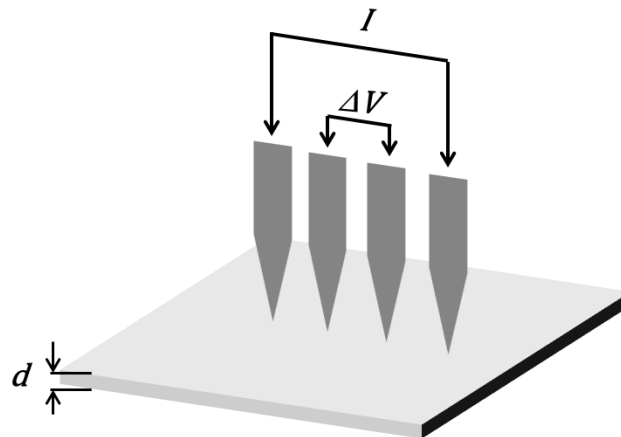


Abb. 3.2: Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach der 4-Punkt-Methode. Gezeigt ist der schematische Aufbau mit Kontaktierung der vier Messspitzen in der sogenannten Wenner-Anordnung.

Um den Flächenwiderstand R_{sq} nach der 4-Punkt-Methode aus dem gemessenen Widerstand zu erhalten, muss der Wert mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden. Dieser berücksichtigt, dass die gemessene Fläche eine endliche Probengeometrie besitzt und daher Randeffekte bei der radialen Ausbreitung des elektrischen Potentials entstehen. Die Randeffekte treten verstärkt an den Enden der Probe auf und sind daher von der Kantenlänge und Probendicke abhängig [134]. Die elektrische Leitfähigkeit σ stellt den Kehrwert des spezifischen Widerstands ρ_{sp} dar und kann über die folgende Gleichung bestimmt werden:

$$\rho_{sp} = R_{4P} \cdot A_{CF} \cdot \frac{b \cdot d}{l} \Rightarrow \sigma = \frac{1}{\rho_{sp}} = \frac{l}{R_{4P} \cdot A_{CF} \cdot b \cdot d} \quad (3.13)$$

In dieser Gleichung bezeichnet R_{4P} den gemessenen Widerstand der Schicht mit der 4-Punkt-Messung, A_{CF} den von der Probengeometrie abhängigen Korrekturfaktor, b die Breite der Probe, d die Dicke der Funktionsschicht und l den Abstand der Prüfspitzen in der Messanordnung. Zur Charakterisierung der elektrischen Schichteigenschaften nach der 4-Punkt-Methode wird das Messgerät SD-600 von Nagy Instruments zusammen mit dem Messgriffel SDKR-25 verwendet, welches den Korrekturfaktor und die Probengeometrie bereits bei der Messung berücksichtigt und somit den Flächenwiderstand $R_{sq} = R_{4P} \cdot A_{CF}$ direkt ausgibt.

Neben der 4-Punkt-Methode hat sich für die Bestimmung des elektrischen Widerstands dünner Halbleiterschichten eine weitere Methode bewährt. Bereits im Jahr 1958 veröffentlichte van der Pauw ein Theorem, wonach die Messung des Widerstandes einer flachen, zufällig geformten, homogenen Schicht gleichmäßiger Dicke ermöglicht wird [136]. Die Voraussetzungen zur Durchführung dieser Messung sind:

- Die Messkontakte müssen am Rand der Probe angebracht werden.
- Die Größe der Kontakte soll klein gegenüber der Probenoberfläche sein.
- Die Dicke der Probe muss homogen und klein im Verhältnis zu den Abständen zwischen den Kontakten sein.
- Die Probe muss eine im mathematischen Sinne einfach zusammenhängende Form besitzen und die Schicht darf keine Inseln oder isolierende Löcher in dem hochleitfähigen Material aufweisen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach der van der Pauw-Methode an einer symmetrischen Kleeblatt-Struktur durchgeführt (Abb. 3.3).

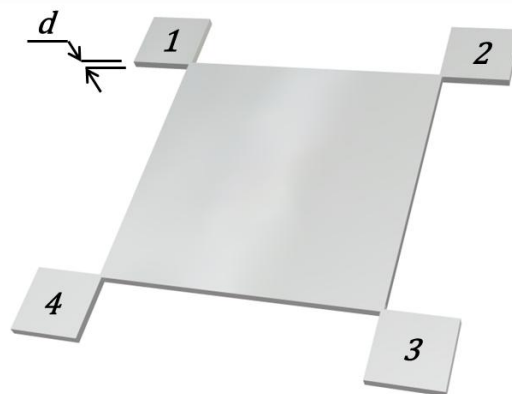


Abb. 3.3: Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach der van der Pauw-Methode an einer Kleeblatt-Struktur. Der mittlere quadratische Probenbereich wird über die symmetrisch angeordneten Kontaktpunkte 1-4 vermessen.

Dabei wird ein Strom I_{12} an zwei benachbarte Kontakte 1 und 2 angelegt und die abfallende Spannung U_{43} an den gegenüberliegenden Kontakten 4 und 3 gemessen. Der Widerstand, also der Quotient aus Spannung und Strom wird in diesem Fall als $R_{12,43}$ bezeichnet. Durch die Verschiebung der Messanordnung um einen Kontakt erhält man einen zusätzlichen Quotienten $R_{23,14}$ und kann daraus den spezifischen Widerstand der Probe berechnen [136]:

$$\rho_{\text{sp}} = R_{\text{sq}} \cdot d = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{U_{43}}{I_{12}} + \frac{U_{14}}{I_{23}} \right) = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{1}{2} \cdot (R_{12,43} + R_{23,14}) . \quad (3.14)$$

Hierbei steht R_{sq} für den Flächenwiderstand und d für die Dicke der Funktionsschicht. Durch zyklisches Tauschen der Messpunkte, sowie durch Umkehrung der Stromrichtung erhält man insgesamt acht Messergebnisse, die den statistischen Fehler des Mittelwertes minimieren.

3.2.2 Bestimmung der Hallkonstante

Mit Hilfe der van der Pauw-Methode ist es möglich, neben dem spezifischen Widerstand auch die Hallkonstante dünner, elektrisch leitfähiger Funktionsschichten zu bestimmen. Hierfür wird die gleiche Kleeblatt-Struktur mit derselben geometrischen Anordnung der Kontaktpunkte verwendet. Zur Durchführung der Hall-Messung wird jedoch zusätzlich ein Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte B_Z senkrecht zur Probenoberfläche erzeugt und ein Strom I_{13} zwischen den Kontakten 1 und 3 angelegt, der an den Kontakten 4 und 2 als Hallspannung U_{42} abgegriffen werden kann. Man erhält darüber die Hallkonstante R_H [136]:

$$R_H = U_{42} \cdot \frac{d}{B_Z \cdot I_{13}} . \quad (3.15)$$

Durch zyklisches Tauschen der Kontaktpunkte und Umkehrung der Magnetfeldrichtung, sowie der Stromrichtung erhält man wiederum mehrere Messergebnisse, die den statistischen Fehler des Mittelwertes reduzieren.

3.2.3 Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit

Für dotierte Halbleitermaterialien, bei denen eine Ladungsträgerart den Stromtransport in der Funktionsschicht dominiert, gilt in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte N_L und der elektrischen Ladung q folgender Zusammenhang [63]:

$$R_H = \frac{1}{N_L \cdot q} . \quad (3.16)$$

Hierbei gibt das Vorzeichen der Hallkonstante die Art des Ladungsträgers an. Für den vorliegenden Fall der n-dotierten Metalloxid-Halbleiter hat die Hallkonstante demnach ein negatives Vorzeichen, da der Stromtransport von Elektronen dominiert wird.

Bestimmt man an einer Probe zusätzlich zur Hallkonstante R_H den spezifischen Widerstand ρ_{sp} der Funktionsschicht, so kann man darüber die Ladungsträgerbeweglichkeit μ berechnen:

$$\mu = \frac{1}{N_L \cdot |q| \cdot \rho_{\text{sp}}} = \sigma \cdot R_H . \quad (3.17)$$

Diese, über die vorstehend beschriebene Hall-Messung bestimmte Beweglichkeit kann als eine sehr gute Abschätzung für die Mobilität der Ladungsträger in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Funktionsschichten angesehen werden.

3.3 Strukturelle Charakterisierung

3.3.1 Analyse der Bulkeigenschaften

3.3.1.1 Röntgendiffraktometrie

Das Verfahren der Röntgendiffraktometrie („X-Ray Diffraction“, XRD) ermöglicht die Charakterisierung der hergestellten Funktionsschichten hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Kristallitgröße (Primärpartikelgröße), sowie Kristallstruktur. Der verwendete Messaufbau ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt.

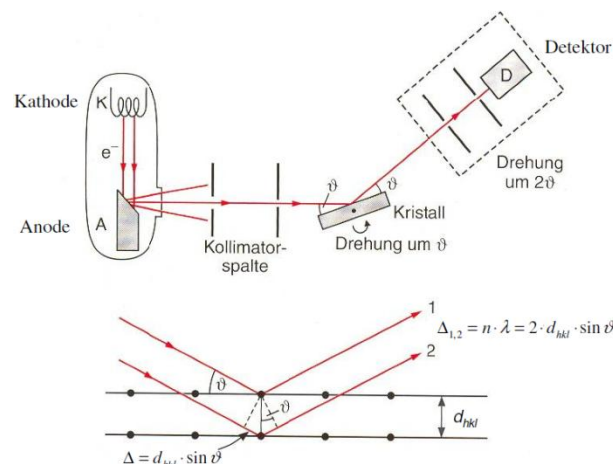


Abb. 3.4: Oben: Schematischer Messaufbau in Bragg-Brentano-Geometrie. Unten: Konstruktive Interferenz von Röntgenstrahlung an den Netzebenen eines Einkristalls. Entnommen aus [137].

Bei der Messung in der sogenannten Bragg-Brentano-Geometrie trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl auf die verschiedenen Kristallebenen der Probe, wobei bei kristallinen Festkörpern eine Beugung der Röntgenstrahlung mit konstruktiver Interferenz nur an Kristallebenen auftritt, die parallel zur Oberfläche orientiert sind (Abb. 3.4, unten). Beugungsreflexe an anderen Kristallebenen werden im Mittel durch destruktive Interferenz ausgelöscht. Für die konstruktiv interferierten Röntgenstrahlen gilt die Bragg-Bedingung [63]:

$$n \cdot \lambda_{RS} = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta \quad (3.18)$$

In der Gleichung repräsentiert n die Ordnung des Beugungsreflexes, λ_{RS} die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, d_{hkl} den Abstand der Netzebenen des Kristalls und ϑ den Streuwinkel. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Geräten treten die Reflexe in der 1. Beugungsordnung auf und die Wellenlänge der Röntgenstrahlungsquelle stellt die Cu ($K_{\alpha,1}$)-Linie mit $\lambda_{RS} = 1.54050 \text{ \AA}$ dar [138].

Aus dem Beugungsdiagramm kann man über die Halbwertsbreite der Peaks unter Verwendung der Scherrer-Gleichung die Kristallitgröße abschätzen [139]:

$$D_K = \frac{K \cdot \lambda_{RS}}{H_B \cdot \cos \vartheta} \quad (3.19)$$

Hierbei steht D_K für die Kristallitgröße, K für einen Formfaktor in den die unterschiedlichen Größen der Netzebenen eingehen, die auf den verschiedenen Kristallstrukturen beruhen (dieser ist für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien laut [140] mit $K = 0.9$ anzunehmen) und H_B für die Halbwertsbreite der zur Auswertung verwendeten Peaks. Mit dieser Methode lassen sich jedoch ausschließlich die Primärteilchen erfassen, da nur diese kohärent streuende Gitterbezirke darstellen. Aggregate und Agglomerate die während der Funktionsschichtbildung aus den primären Kristalliten entstehen, können demnach mit diesem Verfahren nicht aufgeschlüsselt werden. Hierzu dienen die bildgebenden Analysemethoden, die in Kap. 3.3.2 vorgestellt werden.

3.3.1.2 Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie

Um einen Einblick in die Homogenität des Tiefenprofils der Funktionsschicht zu erhalten, wurden beschichtete Proben mittels SNMS (Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie) charakterisiert. Die Massenspektroskopie zerstäubter Neutralteilchen ermöglicht eine quantitative Analyse der durch Ionenbeschuss aus der Oberfläche herausgelösten Atome oder Moleküle, welche als Neutralteilchen emittiert werden. Die Probenoberfläche wird hierzu, bei konstanter Intensität, mit Edelgas-Ionen beschossen (besputtert). Daraus ergibt sich eine unterschiedliche, da materialabhängige Sputterrate für Funktionsschicht und Substrat. Die Änderung der Sputterrate während der Messung zeigt den Übergang von Funktionsschicht zu Substrat an.

Über dieses Messverfahren kann ein elementabhängiges Tiefenprofil der Funktionsschichten erstellt, und anhand der Intensitätsverläufe der detektierten Elemente die Homogenität der Schicht beurteilt werden. Aus der Änderung der Sputterrate und der Veränderung des Elementprofils am Übergang von Funktionsschicht zu Substrat kann zudem eine quantitative Abschätzung der Schichtdicke der Funktionsschicht vorgenommen werden.

3.3.2 Analyse der Oberflächeneigenschaften

3.3.2.1 Rasterelektronenmikroskop und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dienen zur Charakterisierung der hergestellten Beschichtungen bezüglich ihrer Homogenität und des Schichtaufbaus, sowie der Struktur und Dicke der Funktionsschichten. Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wird die Probenoberfläche von einem mittels Elektronenoptik fokussiertem Elektronenstrahl abgerastert. Durch die Detektion der rückgestreuten Elektronen und Sekundärelektronen, sowie der induzierten Ströme innerhalb der Probenoberfläche kann ein detailgetreues Abbild der abgerasterten Oberfläche errechnet werden. Dabei liefert die Auswertung der

Sekundärelektronen auf Grund des kleinen Anregungsbereiches an der Probenoberfläche eine wesentlich höhere Auflösung als die Auswertung der aus den tieferen Schichten stammenden Rückstreuielektronen. Letztere liefern hingegen eine bedeutend bessere Tiefenschärfe des dargestellten Bildes. Mit dem verwendeten Zeiss SMT Ultra Plus können unter optimalen Bedingungen Oberflächenstrukturen mit einer Auflösung von bis zu 1 nm detektiert werden.

Durch einen zusätzlichen Anbau an das verwendete REM können die Funktionsschichten außerdem mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie („*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopie*“, EDX) charakterisiert werden, um eine Analyse der oberflächennahen Elemente im mikroskopischen Maßstab durchzuführen. Hierbei wird diejenige Röntgenstrahlung detektiert, die entsteht wenn ein kernnahes Elektron durch ein einfallendes Primärelektron ausgeschlagen wurde und der frei gewordene Platz mit Elektronen aus höherliegenden Schalen aufgefüllt wird. Die emittierte Röntgenstrahlung weist charakteristische Energien auf, so dass über dieses Verfahren auf die Art des Atoms zurückgeschlossen werden kann. Durch ein Abrastern der Oberfläche, das sogenannte Mapping, kann schließlich ein Bild erstellt werden, welches Aufschluss über die Homogenität der Verteilung der oberflächennahen Elemente liefert.

Dieses Verfahren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergänzend zu der vorstehend beschriebenen Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie angewandt. Während bei den SNMS-Messungen ein elementbezogenes Tiefenprofil der hergestellten Funktionsschicht ermittelt wird, kann über das EDX-Verfahren ein adäquates, elementbezogenes Oberflächenprofil detektiert werden.

3.3.2.2 Rasterkraftmikroskop

Eine alternative Methode zu rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probenoberfläche stellt das Rasterkraftmikroskop („*Atomic Force Microscope*“, AFM) dar. Bei AFM-Aufnahmen wird eine nanoskopische Nadel, welche an einer Blattfeder, dem sogenannten Cantilever befestigt ist, über die Probenoberfläche gerastert. Dabei verbiegt sich der Cantilever auf Grund von zwischenatomaren Kräften durch die Oberflächenstruktur der Probe positionsabhängig unterschiedlich stark. Über die Auslenkung des Cantilevers, welche mittels Laserreflektion ortsabhängig ermittelt werden kann, wird schließlich eine topographische Abbildung der Probenoberfläche erzeugt, anhand der ebenfalls auf die Struktur, Homogenität und sogar die Rauheit der Funktionsschicht geschlossen werden kann.

4 Präparation spektralselektiver Funktionsschichten

4.1 Beschichtungsverfahren – Dip Coating

Für Beschichtungen aus einem Sol-Gel-Prozess existieren mehrere etablierte Techniken, welche sowohl im Labormaßstab, als auch in der industriellen Fertigung Anwendung finden. Dazu gehören das Rakeln, das Fluten („*float coating*“), das Schleudern („*spin coating*“), sowie das Tauchziehen („*dip coating*“).

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Funktionsschichten wurden ausschließlich über das Tauchziehverfahren appliziert. Der Grund für die Wahl dieser Beschichtungstechnik besteht im geringen und kostengünstigen Materialaufwand, der guten Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften, sowie in der Möglichkeit, auch großflächige und unregelmäßig geformte Substrate mit einer homogenen Funktionsschicht zu versehen.

Beim Dip Coating wird die zu beschichtende Probe zunächst in das Sol eingetaucht. Dort verweilt sie für einige Sekunden, bis sich die beim Eintauchen entstandenen Verwirbelungen ausgeglichen haben und sich ein Temperaturgleichgewicht zwischen Substrat und Beschichtungslösung eingestellt hat. Anschließend wird die Probe mit konstanter Geschwindigkeit v wieder aus dem Sol herausgezogen.

Mit dem Herausziehen der Probe aus der Beschichtungslösung beginnt sukzessive der Trocknungs- bzw. Gelierungsprozess, bei dem sich durch Vernetzung ein interpenetrierendes Netzwerk der Sol-Partikel zu einem festen Gel-Film ausbildet. Ein Teil des Lösungsmittels verdunstet dabei und die Beschichtung verdichtet sich auf Grund des Kapillardrucks, der mit schrumpfender Porenweite ansteigt. Hierbei ist es sinnvoll, die Probe nach dem Herausziehen noch eine kurze Zeit verweilen zu lassen, um Inhomogenitäten bzw. Verläufe in der frisch gebildeten Schicht zu vermeiden. Abb. 4.1 zeigt die verschiedenen Phasen des Tauchziehverfahrens in einer schematischen Darstellung.

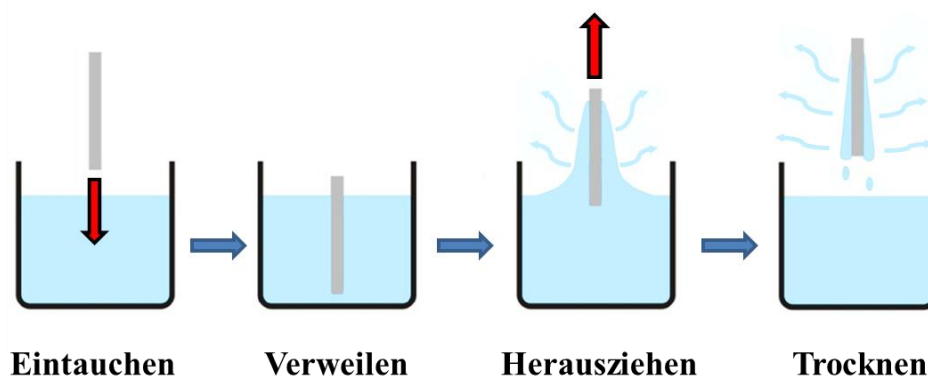


Abb. 4.1: Die vier verschiedenen Phasen des Tauchziehverfahrens („*dip coating*“).

Mit Hilfe der Landau-Levich-Gleichung lässt sich die Dicke d_F des entstandenen Nassfilms auf dem Substrat abschätzen [111]:

$$d_F = 0.944 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_G^{\frac{1}{6}} \cdot (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.1)$$

Dabei steht η für die Viskosität des Sols, v für die Ziehgeschwindigkeit, γ_G für die Grenzflächenspannung zwischen Sol und Luft, ρ für die Dichte der Beschichtungslösung und g bezeichnet die Erdbeschleunigung, d.h. den Ortsfaktor.

Folglich kann die Dicke der Beschichtung über die Ziehgeschwindigkeit des Substrats aus dem Sol, sowie eine Variation der Sol-Konzentration, mit der sich die Viskosität und die Grenzflächenspannung ändert, beeinflusst werden.

4.2 Substratvorbereitung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an den industriellen Reinigungsvorgang der folgende Ablauf gewählt.

- Vorreinigung mit destilliertem Wasser, um gröbere Verunreinigungen zu entfernen.
- 30-minütiges Ultraschallbad in 2%iger Extranlösung, einem chemischen Reinigungsmittel.
- Abspülen mit destilliertem Wasser zur Entfernung der Reinigungsmittelrückstände.
- 15-minütiges Ultraschallbad in destilliertem Wasser.
- Abspülen mit Aceton und destilliertem Wasser im Wechsel (je zweimal).
- Trocknen mittels vorgefilterter Druckluft.
- Aufbewahrung in staubdichtem Behältnis bis zur Beschichtung.

Die Notwendigkeit und Zuverlässigkeit eines solchen Reinigungsvorgangs wurde mit Hilfe von Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen an zahlreichen Substraten überprüft. Auch in der Literatur werden ähnliche Reinigungsprocedere als zwingend erforderlich erachtet [35], [109].

4.3 Formulierung der Beschichtungslösungen

In Kapitel 2.5 wurden die theoretischen und chemischen Aspekte der Sol-Gel Technologie ausführlich dargestellt. In den folgenden Teilkapiteln soll nun der experimentelle Präparationsablauf detailliert beschrieben werden.

4.3.1 Silica-Sol

Die Herstellung Silica-basierter Produkte mittels Sol-Gel Technologie, sei es in Form dünner Schichten, Aerogelen oder Xerogelen, ist schon lange Gegenstand der Forschung. Es existieren hierzu auch zahlreiche Veröffentlichungen, wie beispielsweise [141], [142], [143], uvm.

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Präparationsablauf zur Herstellung eines Silica-Sols wurde auf Grundlage von [111] erarbeitet und ist in Abb. 4.2 mit den verwendeten Chemikalien dargestellt. Das gezeigte Rezept liefert 120 ml eines beschichtungsfähigen Silica-Sols, welches zur Aufbringung der Diffusionssperrschichten verwendet wurde.

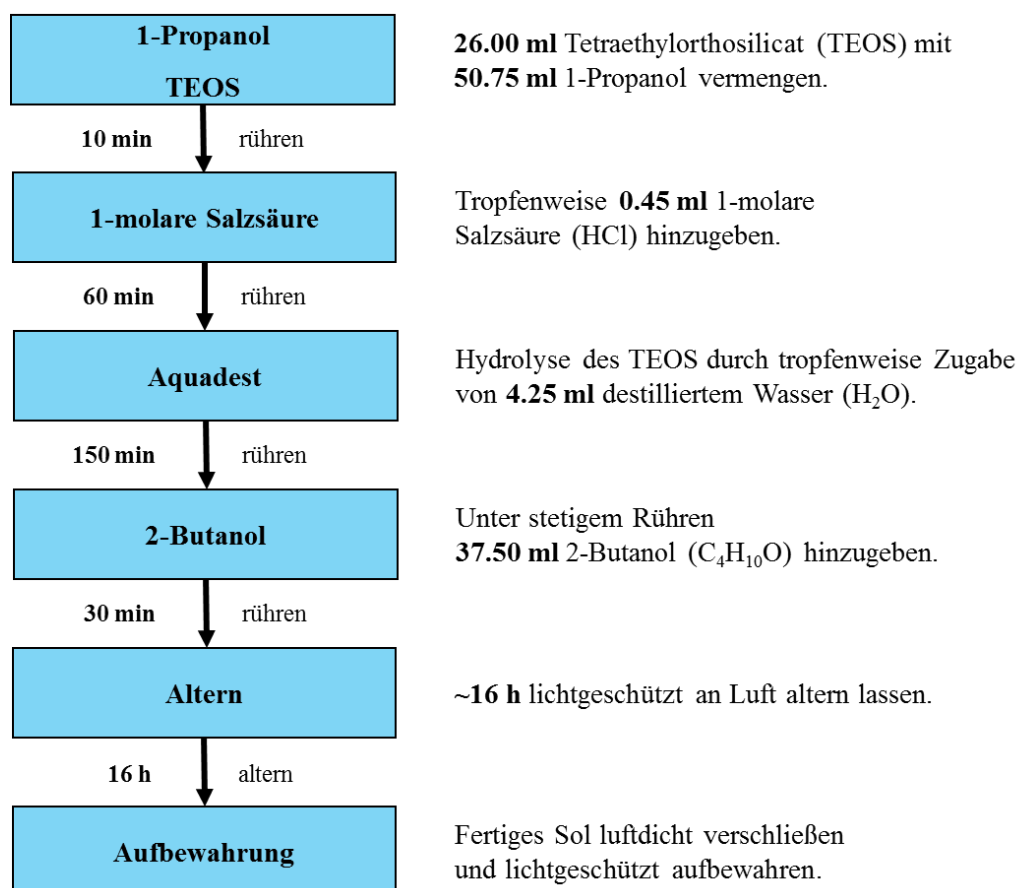


Abb. 4.2: Präparationsablauf zur Herstellung von 120 ml Silica-Sol.

Das fertige, gealterte Silica-Sol ist, sofern luftdicht verschlossen und lichtgeschützt aufbewahrt, über mehrere Monate stabil. Um jedoch den Einfluss einer fortschreitenden

Gelierung in der Suspension ausschließen zu können, wurde spätestens nach dreimonatiger Verwendung ein neues Silica-Sol nach dem vorstehenden Rezept hergestellt.

4.3.2 ITO-Sol

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Präparationsablauf zur Herstellung der ITO-Sole wurde auf Grundlage von [35] erarbeitet. Es sind jedoch zahlreiche Optimierungen hinsichtlich Lösungsmittelzugabe, Wahl geeigneter Stabilisatoren bzw. Komplexbildner, Konzentration, Dotierverhältnis und Prozessablauf vorgenommen worden.

Abb. 4.3 zeigt exemplarisch die Abfolge zur Herstellung eines ITO-Sols mit einer Gewichtskonzentration von 10 wt% und einem Dotierverhältnis In : Sn von 80 : 20 zusammen mit den verwendeten Chemikalien. Diese Rezeptur bildet die Grundlage zur Präparation der ITO-Funktionsschichten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Sol- und Dotier-Konzentration variiert, um deren Einfluss auf die IR-optischen Eigenschaften zu quantifizieren.

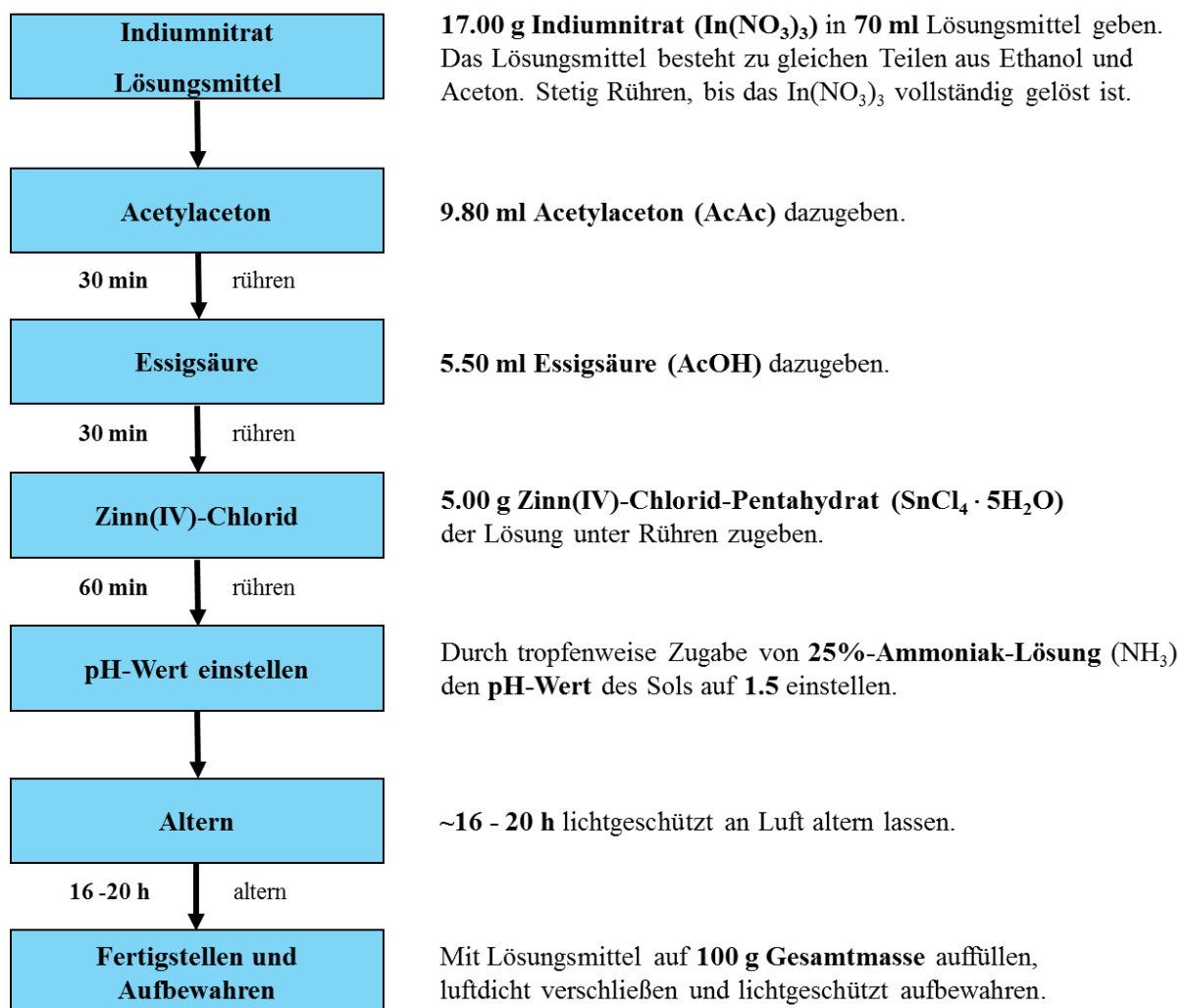


Abb. 4.3: Präparationsablauf zur Herstellung von 100 g ITO-Sol mit einer Gewichtskonzentration von 10 wt% und einem Dotierverhältnis In : Sn von 80 : 20. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus Ethanol und Aceton in einem Volumenverhältnis von 1:1 verwendet.

Als Lösungsmittel dient eine volumengleiche Mischung aus Ethanol und Aceton. Die Verwendung eines Solvens-Gemisches hat sich als vorteilhaft erwiesen, da auf Grund der unterschiedlichen Siedepunkte der beiden Substanzen ein gleichmäßigeres Verdichten der Funktionsschicht während der Verflüchtigung des Lösungsmittels nach dem Beschichtungsvorgang ermöglicht wird. Acetylaceton und Essigsäure werden der Suspension als Stabilisator, bzw. Komplexbildner hinzugegeben.

Das wie vorstehend beschrieben zubereitete ITO-Sol ist für mehrere Monate stabil. Dennoch wurde spätestens nach dreimonatiger Verwendung ein neues Sol hergestellt, um den Einfluss einer fortschreitenden Gelierung in der Beschichtungslösung auszuschließen und eine bessere Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

4.3.3 AZO-Sol

Wie bereits erläutert sind auch für die Qualität und die optischen Eigenschaften der AZO-Funktionsschichten die Wahl geeigneter Vorstufenverbindungen, sowie deren Mischungsverhältnis und die Konzentration im Lösungsmittel von fundamentaler Bedeutung. Durch geeignete Variationen hinsichtlich des verwendeten Lösungsmittels, der Wahl geeigneter Stabilisatoren, sowie der Sol- und Dotierkonzentration wurde basierend auf [144] der in Abb. 4.4 gezeigte Präparationsablauf zur Herstellung der AZO-Sole erarbeitet.

Die gezeigte Rezeptur bildet wiederum die Grundlage zur Präparation sämtlicher AZO-Funktionsschichten im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Somit wurden auch hier lediglich die Sol- und Dotierkonzentration variiert, um den Einfluss dieser Parameter auf die Infrarot-optischen Eigenschaften zu quantifizieren.

Als Lösungsmittel wird für die Aluminium-dotierten Zinkoxid-Suspensionen Isopropylalkohol (auch 2-Propanol, bzw IPA genannt) verwendet. Ein Lösungsmittel-Gemisch, wie bei den ITO-Solen verwendet, hat sich nicht bewährt, da die Stabilität der Beschichtungslösung dadurch maßgeblich negativ beeinflusst wurde. Mit der Zugabe von Diethanolamin (DEA) wird die Löslichkeit des Zinkacetats begünstigt und das Gemisch aus Precursor und Lösungsmittel klart auf.

Anschließend wird dem Sol Aluminiumnitrat zum Dotieren hinzugegeben. Die Löslichkeit dieser Vorstufenverbindung hängt, wie sich gezeigt hat, von der Wahl des Lösungsmittels ab und wird im Falle des verwendeten Aluminiumnitrat-Nonahydrat stark durch die anschließend gewählte Wärmebehandlung begünstigt.

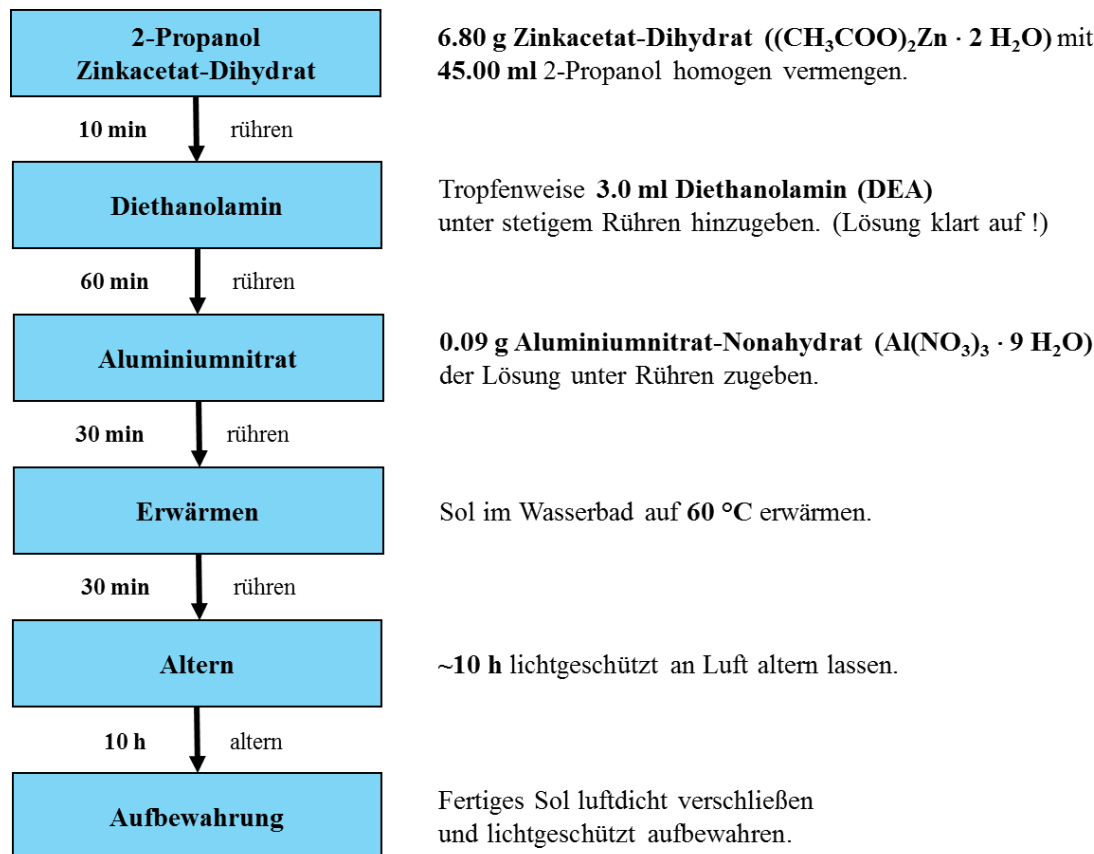


Abb. 4.4: Präparationsablauf zur Herstellung von 50 ml AZO-Sol mit einer Aluminium-Dotierkonzentration von 0.75 at%.

Das wie vorstehend beschrieben zubereitete Sol weist, wie auch die Silica- und ITO-Sole, eine Stabilität von mehreren Monaten auf. Gelegentlich wurde dennoch bei verschiedenen AZO-Solen ein Ausfallen der Salzkristalle in der Beschichtungslösung festgestellt. Diese Kristallbildung ist jedoch reversibel und durch eine Erwärmung im Wasserbad auf rund 60 °C wieder auflösbar. Auch bei den AZO-Solen wurde spätestens nach dreimonatiger Verwendung ein neues Sol hergestellt, so dass die bereits erwähnte Reproduzierbarkeit gewährleistet ist und etwaige Einflussparameter einer fortschreitenden Gelierung ausgeschlossen werden können.

4.4 Beschichtungszyklen und Ausheizverfahren

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten spektralselektiven Funktionsschichten auf der Basis dotierter Metalloxidhalbleiter sind mehrere Beschichtungszyklen und Ausheizverfahren notwendig. Nach der Reinigung der Substrate werden die Glasobjektträger zunächst mit einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht versehen. Anschließend folgt eine Anzahl n_x an aufeinanderfolgenden TCO-Schichten mit dem jeweiligen dotierten Metalloxid, wobei die Probe nach jeder einzelnen Funktionsschicht ausgeheizt wird, um eine Kristallisation der einzelnen Metalloxid-Schichten zu erreichen. Dieser Prozessschritt wird im Folgenden als Zwischenheizen („*interstage heating*“) bezeichnet.

bezeichnet. Nachdem die letzte TCO-Schicht aufgetragen ist, wird die Probe nochmals einem Ausheizprozess unterworfen. Dieser Prozessschritt, im Folgenden als Endheizen bezeichnet, dient der Anpassung bzw. Optimierung der IR-optischen, sowie elektrischen Schichteigenschaften und wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch ausführlich dargestellt.

Für das Beschichten der Substrate wurde ein eigens konstruierter Dip-Coater verwendet. Über einen computergesteuerten Schrittmotor kann der auf einem Schlitten befestigte Probenhalter an zwei Führungsschienen mit definierter und konstanter Geschwindigkeit auf und ab bewegt werden. Über den PC lassen sich Eintauchtiefe, Verweildauer in der jeweiligen Beschichtungslösung, sowie die Ziehgeschwindigkeit aus dem Sol heraus einstellen. Die realisierbaren Ziehgeschwindigkeiten des Dip-Coaters liegen zwischen 5 und 40 cm/min.

Zum Ausheizen der Proben wurde ein Rohrofen der Firma Nabertherm mit der Modellbezeichnung R50/5/S verwendet. Über eine Computersteuerung können hierbei auch komplexere Temperaturprofile durchlaufen werden. Zudem besteht die Möglichkeit, über ein an den Rohrofen angeschlossenes Gas-Misch-Panel verschiedene Gas-Atmosphären (wie beispielsweise Luft, Argon, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Formiergas) mit einstellbarer Durchflussrate zu erzeugen. Eine Übersicht, die den gesamten Präparationsprozess spektralselektiver Funktionsschichten auf der Basis dotierter Metalloxidhalbleiter aufzeigt, ist in Abb. 4.5 gezeigt.

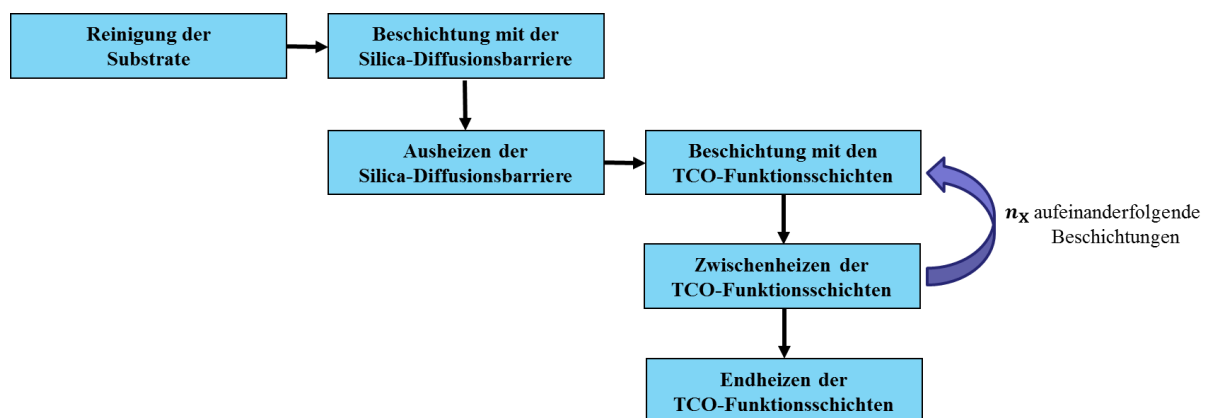


Abb. 4.5: Präparationsprozess zur Herstellung der spektralselektiven Funktionsschichten auf der Basis dotierter Metalloxidhalbleiter.

Im Folgenden sollen nun die Beschichtungs- und Ausheizverfahren der Silica-Diffusionsbarriere, sowie der TCO-Funktionsschichten genauer erläutert werden.

4.4.1 Silica-Diffusionsbarriere

Die Beschichtung der Substrate mit der Silica-Diffusionsbarriere erfolgt bei einer Ziehgeschwindigkeit von 14 cm/min. Anschließend werden die Proben mit einer Heizrate von 200 °C/h auf 500 °C erhitzt und nach einer Haltezeit von 30 Minuten wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Abkühlrate des Ofens beträgt durchschnittlich rund 100 °C/h. Der detaillierte Ablauf des Ausheizverfahrens ist in Tab. 4.1 dargestellt.

Tab. 4.1: Verfahren zum Ausheizen der Silica-Diffusionsbarriere auf den Glassubstraten.

Heizintervall	Starttemperatur $T/^\circ\text{C}$	Zieltemperatur $T/^\circ\text{C}$	Dauer t/min	Gas- atmosphäre
1	Raumtemp.	500	150	Luft
2	500	500	30	Luft
3	500	Raumtemp.	~ 300	Luft

Zu Beginn des Ausheizverfahrens wird der Gelierungsvorgang weiter vorangetrieben und die verbliebenen Lösungsmittelrückstände entfernt. Bei Temperaturen ab rund 250°C verdichtet bzw. verfestigt sich die Schicht und die Porosität wird verringert. Bei der Zieltemperatur von 500°C ist die Kristallisation vollständig abgeschlossen.

4.4.2 TCO-Funktionsschichten

Beim Aufbringen der TCO-Funktionsschichten auf die Substrate und dem darauffolgenden Ausheizverfahren kann über verschiedene Parameter Einfluss auf die Eigenschaften der dotierten Metalloxid-Beschichtungen genommen werden. Deshalb wurden zusätzlich zu den Untersuchungen zur optimalen Zusammensetzung der Beschichtungslösungen auch parametrische Studien zu den einzelnen Schritten des Beschichtungs- und Ausheizverfahrens durchgeführt. Neben der Ziehgeschwindigkeit beim Dip-Coating und der Anzahl der aufgetragenen Einzelschichten wurden die Temperaturen im Zwischen- und Endheizprozess variiert.

Für die Zinn-dotierten Indiumoxid-Beschichtungen liegt die optimale Ziehgeschwindigkeit bei 20 cm/min und für die Aluminium-dotierten Zinkoxid-Schichten bei 6 cm/min . Diese empirisch ermittelten Werte liefern homogene, rissfreie Beschichtungen mit den gewünschten optischen Werten.

Das Zwischenheizen der einzelnen Schichten erfolgte an Luft. Zur Untersuchung der Auswirkungen der maximalen Zwischenheiztemperatur (ZwH T_{max}) auf die Eigenschaften der Funktionsschicht, wurde diese bei den ITO- und AZO-Schichten in einer Messreihe variiert und die IR-optischen, sowie strukturellen Eigenschaften analysiert (vgl. Kap. 5.1.2.2).

Zudem wurden thermogravimetrische Untersuchungen an den unterschiedlichen Metalloxid-Beschichtungslösungen vorgenommen, um die genaue Kristallisationstemperatur der Sole zu bestimmen (vgl. Kap. 5.1.2.1).

Für die ITO-Schichten hat sich dabei eine maximale Zwischenheiztemperatur von 480°C ergeben, während die optimalen Werte für die AZO-Funktionsschichten bei 500°C liegen [145]. Der detaillierte Ablauf des Zwischenheizverfahrens der ITO-Funktionsschichten ist in Tab. 4.2, der der AZO-Funktionsschichten in Tab. 4.3 gezeigt.

Tab. 4.2: Optimiertes Verfahren zum Zwischenheizen der ITO-Funktionsschichten.

Heizintervall	Starttemperatur $T / ^\circ\text{C}$	Zieltemperatur $T / ^\circ\text{C}$	Dauer t / min	Gas- atmosphäre
1	150	150	20	Luft
2	150	480	60	Luft
3	480	480	30	Luft
4	480	Raumtemp.	~300	Luft

Tab. 4.3: Optimiertes Verfahren zum Zwischenheizen der AZO-Funktionsschichten.

Heizintervall	Starttemperatur $T / ^\circ\text{C}$	Zieltemperatur $T / ^\circ\text{C}$	Dauer t / min	Gas- atmosphäre
1	Raumtemp.	500	150	Luft
2	500	500	30	Luft
3	500	Raumtemp.	~300	Luft

Die Starttemperatur von $150\text{ }^\circ\text{C}$, sowie die zugehörige Haltedauer von rund 20 Minuten beim Zwischenheizen der ITO-Schichten dienen zur Unterstützung des Gelationsvorgangs und zur besseren Entfernung des verwendeten Lösungsmittelgemisches. Dieser Effekt des bereits vorgeheizten Ofens hat beim Zwischenheizen der AZO-Schichten keinen Vorteil gezeigt, weshalb die AZO-beschichteten Proben, ebenso wie die Silica-beschichteten Glasobjektträger bereits bei Raumtemperatur in den Rohrofen gegeben wurden. Der Abkühl-Vorgang des Zwischenheizens der TCO-beschichteten Proben muss relativ langsam ablaufen, da bei plötzlichen, größeren Temperaturschwankungen mechanische Spannungen auftreten, die zu unerwünschten Rissen in der Beschichtung führen.

Der abschließende Endheiz-Vorgang der TCO-Funktionsschichten, welcher nach dem Aufbringen der gewünschten Anzahl an Einzelschichten erfolgt, setzt sich aus mehreren Phasen, die auf die verschiedenen Metalloxide abgestimmt sind, zusammen.

Für die Zinn-dotierten Indiumoxid-Funktionsschichten ist der optimierte Endheizvorgang in Tab. 4.4 gezeigt.

Tab. 4.4: *Optimiertes Verfahren zum Endheizen der ITO-Funktionsschichten.*

Heizintervall	Starttemperatur $T / ^\circ\text{C}$	Zieltemperatur $T / ^\circ\text{C}$	Dauer t / min	Gas- atmosphäre
1	Raumtemp.	300	60	Sauerstoff
2	300	300	2-3	Argon
3	300	480	45	Formiergas
4	480	480	30	Formiergas
5	480	480	2-3	Argon
6	480	Raumtemp.	~ 300	Kohlenstoffdioxid

Die kurzen Zwischenschritte (Heizintervall 2 und 5), in denen mit einem Inertgas (hier: Argon) gespült wird, sollen verhindern, dass sich die reaktiven Gase Sauerstoff, sowie der Wasserstoff aus dem Formiergas miteinander vermischen und ungewollte Reaktionen ausgelöst werden. Die Verwendung von reinem Sauerstoff, anstelle der bisher verwendeten Druckluft, während des ersten Heizintervalls soll die restlose Entfernung organischer Rückstände im Schichtsystem begünstigen und zudem eine verbesserte kristallographische Verbindung zwischen den aufgebrachtten Einzelschichten ermöglichen. Vermutlich findet durch das Überangebot an Sauerstoff sogar ein Auffüllen der freien Gitterplätze in der Seltene-Erden-Kristallstruktur statt, wodurch das Indium auch von mehr als den sechs üblichen Sauerstoffatomen koordiniert sein kann. Um Sauerstoff-Atome aus der Funktionsschicht zu entfernen, welche als neutrale Störstellen die Halbleiter-Eigenschaften beeinträchtigen, wird im 3. und 4. Heizintervall Formiergas über die Proben geleitet. Das verwendete Formiergas ist ein Gemisch aus 5% Wasserstoff und 95% Stickstoff, wodurch die reduzierenden Eigenschaften des Gases zu Tragen kommen. Der vorhandene Wasserstoff bindet einerseits die überzähligen Sauerstoff-Atome und erzeugt andererseits auch die gewünschten Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter, welche die elektrische Leitfähigkeit des Materialsystems erhöhen. Die Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Prozessgas während des Abkühlvorgangs hat sich als positiv herausgestellt, da das CO_2 ein restloses Entfernen redundanter Sauerstoffatome innerhalb des Funktionsschichtsystems begünstigt.

Für die Aluminium-dotierten Zinkoxid-Funktionsschichten ist der optimierte Endheizvorgang in Tab. 4.5 dargestellt.

Tab. 4.5: Optimiertes Verfahren zum Endheizen der AZO-Funktionsschichten.

Heizintervall	Starttemperatur $T / ^\circ\text{C}$	Zieltemperatur $T / ^\circ\text{C}$	Dauer t / min	Gas- atmosphäre
1	Raumtemp.	500	120	Sauerstoff
2	500	500	60	Sauerstoff
3	500	450	30	Argon
4	450	450	60	Formiergas
5	450	Raumtemp.	~ 300	Formiergas

Auch bei den AZO-Funktionsschichten soll die Verwendung von reinem Sauerstoff, anstelle der bisher verwendeten Druckluft, während der ersten beiden Intervalle die restlose Entfernung organischer Rückstände im Schichtsystem begünstigen und zudem eine verbesserte kristallographische Verbindung zwischen den aufgetragenen Einzelschichten ermöglichen. Das anschließende Absenken der Prozesstemperatur ist notwendig, da die AZO-Schichten unter Verwendung von Formiergas bei Temperaturen oberhalb von $450\text{ }^\circ\text{C}$ die gewünschten IR-optischen Schichteigenschaften verlieren (vgl. Kap. 5.1.2.3). Hierbei wird der Ofen mit Inertgas gespült um zu verhindern, dass sich die reaktiven Gase Sauerstoff, sowie der Wasserstoff aus dem Formiergas miteinander vermischen und ungewollte Reaktionen ausgelöst werden.

In Anlehnung an das ITO-System wird auch beim AZO-System am Ende des Endheizens Formiergas zugeschaltet, um Sauerstoff-Atome aus der Funktionsschicht zu entfernen, welche als neutrale Störstellen die Halbleiter-Eigenschaften beeinträchtigen. Die Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Prozessgas während des Abkühlvorgangs hat bei AZO keinerlei Auswirkungen gezeigt. Demgegenüber hat sich der Einsatz von Formiergas während des Abkühlens als Positiv herausgestellt, wobei unter Verwendung eines Inertgases (z.B. Argon) im letzten Prozessintervall nahezu dieselben Probeneigenschaften erreicht wurden.

Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass die Kombination aller in diesem Kapitel vorgestellten Prozessparameter zur Präparation spektralselektiver Funktionsschichten mit den gewünschten IR-optischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften geeignet ist. Im folgenden Kapitel sollen jetzt die Ergebnisse der Analyse der infrarot-optischen, elektrischen und strukturellen Charakteristika spektralselektiver Funktionsschichten auf der Basis dotierter Metalloxid-Halbleiter ausführlich vorgestellt und diskutiert werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche Studien hinsichtlich der Charakteristika spektralselektiver Funktionsschichten durchgeführt. Die Prämisse war hierbei, dass die Funktionsschichten einen möglichst hohen Reflexionsgrad, d.h. einen geringen thermischen Emissionsgrad im infraroten Spektralbereich aufweisen. Eine solch umfassende Charakterisierung der infrarot-optischen Eigenschaften von Beschichtungen auf Basis transparenter und elektrisch leitfähiger Metalloxide ist in der Literatur nicht bekannt.

Parallel zu den Merkmalen im infraroten Wellenlängenbereich wurde für die Verwendung der dotierten Metalloxide als spektralselektive Beschichtung zudem stets die Transparenz der hergestellten Proben im sichtbaren Spektralbereich gemessen. Wie eingangs bereits erläutert, hat sich gezeigt, dass Funktionsschichten auf Basis von Zinn-dotiertem Indiumoxid, sowie Aluminium-dotiertem Zinkoxid für die gewünschten infrarot-optischen Eigenschaften am besten geeignet sind.

Nach einer ausführlichen Charakterisierung der Einflüsse der Sol-Parameter und der Probenpräparation auf die infrarot-optischen Schichteigenschaften wurden die optimierten Proben hinsichtlich ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften analysiert. Im Rahmen der strukturellen Charakterisierung waren die Oberflächeneigenschaften, sowie eine Untersuchung der Homogenität der Funktionsschichten von besonderem Interesse.

Die Bestimmung der elektronischen Schichteigenschaften an ausgewählten Proben soll den physikalischen Zusammenhang der elektrischen und infrarot-optischen Eigenschaften über die Hagen-Rubens-Relation verdeutlichen. Darüber hinaus ist die Kenntnis von elektronischen Funktionsschichteigenschaften wie der Bandlückenenergie, der Ladungsträgerdichte und Ladungsträgermobilität, sowie der Plasmawellenlänge speziell für eine Korrelation der infrarot-optischen und elektrischen Schichteigenschaften notwendig. Dies geschieht anhand markanter Punkte im spektralen Verlauf der Funktionsschichten.

Mit Hilfe einer mathematischen Modellierung der physikalischen Zusammenhänge wurde der theoretische Verlauf des spektralen Reflexionsgrades im Infraroten mit dem tatsächlich gemessenen Verhalten einer infrarot-optisch optimierten ITO- und AZO-Probe verglichen.

Alle wesentlichen Ergebnisse und Erkenntnisse zu den verwendeten Materialsystemen werden in den folgenden Kapiteln detailliert diskutiert. Dabei wurden, wenn möglich, die dotierten Metalloxide ITO und AZO direkt miteinander verglichen, um so die Unterschiede der beiden vorrangig verwendeten Systeme herauszuarbeiten.

5.1 Charakterisierung der IR-optischen Schichteigenschaften

In der vorliegenden Dissertation hat sich gezeigt, dass es verschiedene Möglichkeiten gibt, die Eigenschaften Sol-Gel basierter Funktionsschichten im infraroten Spektralbereich maßgeblich zu beeinflussen. Dies kann einerseits bereits bei der Herstellung der Beschichtungslösungen über eine Variation von Parametern wie dem Grad der Dotierung bzw. der Konzentration des Sols erfolgen. Andererseits lassen sich gewünschte infrarot-optische Eigenschaften direkt über eine Optimierung der verwendeten Zwischen- und Endheiztemperaturen einstellen. Im Folgenden werden diese Einflüsse anhand der gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade im infraroten Spektralbereich diskutiert. Die aus diesen spektralen Daten nach Gleichung (3.1) berechneten thermischen Gesamtemissionsgrade der jeweiligen Proben sind in den entsprechenden Graphen verzeichnet. Die berechneten thermischen Gesamtemissionsgrade, sowie die gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade können hierbei generell mit einer erweiterten Unsicherheit von 2 % angegeben werden.

Im Verlauf der Arbeit hat sich zudem gezeigt, dass eine Anpassung der Funktionsschichtdicken mittels Variation der Schichtanzahl maßgeblichen Einfluss auf die Qualität der Metalloxidschichten hat. In Kap. 5.1.2.5 wird erarbeitet, dass erst ab einer genügend hohen Anzahl von Einzelschichten das infrarot-optische Verhalten der Funktionsschicht voll ausgeprägt ist. Dieser Punkt liegt für ITO bei einer 3-fachen Funktionsschicht. Beim AZO-System liegt die Anzahl im Bereich zwischen 6- und 8 Einzelschichten. Im Rahmen der Auswertung der Einflüsse auf die IR-optischen Schichteigenschaften werden demnach vorwiegend 3-fach beschichtete ITO-Proben und 6- 8-fach beschichtete AZO-Proben miteinander verglichen, da sich hier ein guter Kompromiss zwischen dem Aufwand in der Probenpräparation und der Aussagekraft der Kurvenverläufe im infraroten Spektralbereich ergibt.

5.1.1 Variation der Sol-Parameter

5.1.1.1 Dotierungsgrad

In Kap. 2.4 wurde ausführlich dargestellt, wie mittels extrinsischer Dotierung über Fremdatome im Wirtsgitter die Ladungsträgerdichte, sowie die elektrische Leitfähigkeit und damit auch der gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrad der Funktionsschichten im infraroten Spektralbereich beeinflusst werden kann. In mehreren Messreihen wurde deshalb der Einfluss des Grades der Dotierung quantitativ untersucht.

Für die Untersuchung der Zinn-dotierten Indiumoxid Systeme wurden Sole mit Dotierungsgraden zwischen 5 at% und 30 at% angefertigt und anschließend Substrate mit jeweils 3 Einzelschichten beschichtet. Das Ausheizen der Proben erfolgte bei maximalen Heiztemperaturen von 480 °C. Im Bereich der Aluminium-dotierten Zinkoxid Schichten wurden Sole mit Dotierungsgraden zwischen 0.25 at% und 3 at% angefertigt und anschließend Substrate mit jeweils 6 Einzelschichten beschichtet. Das Ausheizen der Proben erfolgte bei maximalen Heiztemperaturen von 500 °C.

Im linken Teil der Abb. 5.1 ist der gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrad der ITO-Beschichtungen als Funktion der Wellenlänge für unterschiedliche Dotierungsgrade gezeigt. Der rechte Plot zeigt die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der unterschiedlich dotierten AZO-Funktionsschichten. Die aus den spektralen Daten berechneten thermischen Gesamtemissionsgrade ε_{ges} sind für die jeweilige Kurve der Legende zu entnehmen.

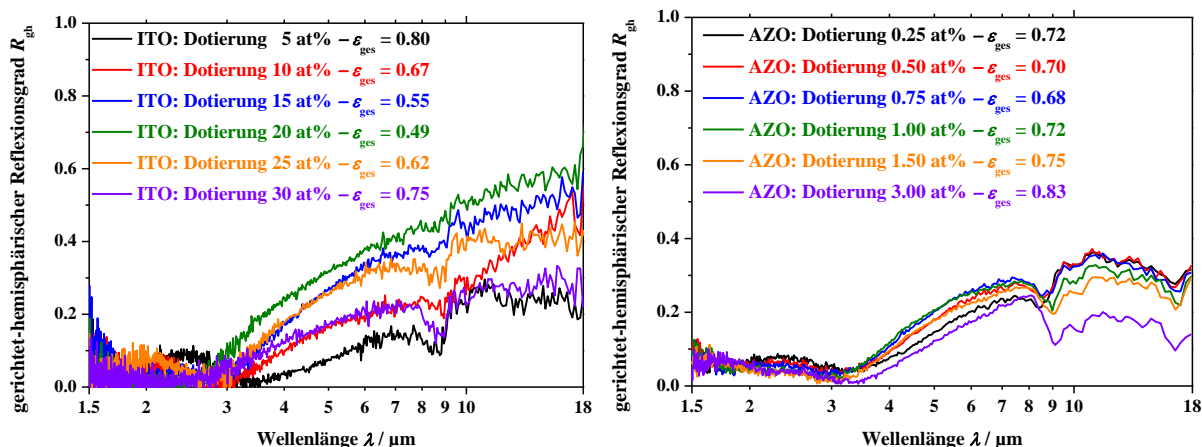


Abb. 5.1: Einflüsse der Variation der Dotierkonzentration bei ITO- und AZO-Beschichtungen auf den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad der Funktionsschicht im infraroten Spektralbereich zwischen 1.5 und 18 μm . Die ITO-Proben (linker Graph) wurden jeweils mit 3 Funktionsschichten, die AZO-Proben (rechter Graph) mit jeweils 6 Einzelschichten versehen.

Bereits im Kurvenverlauf sind unterschiedliche Charakteristika zu erkennen. Die Dotierungsgrade von ITO mit 20 at%, sowie von AZO mit 0.75 at% liefern jeweils den höchsten Reflexionsgrad. Bis zu diesem Sättigungswert steigt die Anzahl und somit die Dichte der freien Ladungsträger mit zunehmendem Grad der Dotierung an. Eine weitere Steigerung der Dotierkonzentration führt in beiden Materialsystemen zur Bildung von geladenen Störstellen durch Dotieratome auf Zwischengitterplätzen, die den Ladungstransport behindern und damit die elektrische Leitfähigkeit verringern. Deshalb sinkt der Reflexionsgrad für höhere Dotierungskonzentrationen wieder, und der thermische Gesamtemissionsgrad der Funktionsschichten steigt an.

Bei Zinn-dotiertem Indiumoxid ist es auf Grund der Kristallstruktur, sowie des nur geringfügig kleineren Ionenradius des Dotanden ($r_{\text{Sn}} = 0.071 \text{ nm}$) im Vergleich zum Substituent ($r_{\text{In}} = 0.081 \text{ nm}$) möglich, sehr hohe Dotierkonzentrationen zu realisieren, so dass häufig eine Bandbreite im Bereich von 1 at% bis 20 at% angegeben wird [146].

Für Aluminium-dotiertes Zinkoxid wird dagegen beobachtet, dass die Kristallitgröße mit steigender Aluminium-Dotierung sehr schnell abfällt. Das Aluminium wirkt bereits in geringer Konzentration als Wachstumshemmer für Zinkoxid-Kristallite, entweder als im Gel-Film vorhandene Keime oder als Hülle um die Kristallite, die ein weiteres Aufwachsen des Zinkoxids verhindern [83]. Zudem setzen sich, wie bereits beschrieben, Aluminium-Atome auf Grund der rund 28 % geringeren Größe des Ionenradius im Vergleich zu Zink bereits bei geringen Dotierkonzentrationen auf Zwischengitterplätze, wo sie als geladene Störstellen den Ladungstransport einschränken.

Bei Aluminium-dotiertem Zinkoxid spielt demnach der Grad der Dotierung nur eine untergeordnete Rolle [147]. Dies zeigt sich auch im sehr ähnlichen Kurvenverlauf der unterschiedlich dotierten AZO-Proben. Dieser unterscheidet sich für die Dotierkonzentrationen von 0.25 at% bis 0.75 at% lediglich im Spektralbereich zwischen rund 3 und 8 μm .

Bei ITO zeigen sich demgegenüber wesentlich deutlichere Unterschiede im Kurvenverlauf der verschieden dotierten Proben. Neben einer merklichen Erhöhung des Reflexionsgrades bis hin zum optimalen Dotierungsgrad von 20 at% und dem ebenso beachtlichen Rückgang oberhalb dieser Dotierkonzentration zeigt sich die zunehmende Anzahl der freien Ladungsträger in einer Änderung der Steigung des Anstiegs des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades, sowie der spektralen Lage desselben. Der Punkt, ab dem der gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrad sprunghaft ansteigt verschiebt sich mit zunehmender Dotierungskonzentration zu kürzeren Wellenlängen hin. Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Precursoren stellt sich demnach ein Verhältnis In : Sn von 80 : 20 als bester Dotierungsgrad heraus.

Wie bereits beschrieben, können Zinkoxide im Allgemeinen am besten mit Hilfe der Substitution eines zweiwertigen Zink-Atoms durch ein höherwertiges Metall-Ion aus der dritten Hauptgruppe dotiert werden. Betrachtet man ausschließlich die Ionenradien der Dotieratome im Vergleich zu dem des zu substituierenden Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}} = 0.074 \text{ nm}$) so zeigt sich, dass Ga^{3+} ($r_{\text{Ga}} = 0.062 \text{ nm}$) einen rechnerischen Vorteil gegenüber Al^{3+} ($r_{\text{Al}} = 0.050 \text{ nm}$) als Dotant aufweist und In^{3+} ($r_{\text{In}} = 0.081 \text{ nm}$) sogar die meisten Vorteile auf Grund der vergleichbaren Ionenradien haben müsste.

Tatsächlich gibt es Berichte über Indium-dotiertes Zinkoxid (IZO) in einzelnen Veröffentlichungen [148], [149], [150]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es jedoch nicht möglich, beschichtungsfähige Sole dieses Stoffsystems in Anlehnung an die hier verwendeten dotierten Metalloxid-Systeme herzustellen.

Mit Gallium als Dotand war es hingegen möglich, eine Reihe von Funktionsschichten mit unterschiedlicher Dotierungskonzentration herzustellen, um diese in ihrem infrarot-optischen Verhalten mit den AZO-Funktionsschichten zu vergleichen. Für die Untersuchung der Gallium-dotierten Zinkoxid Schichten (GZO) wurden Sole mit Dotierungsgraden zwischen 0.25 at% und 3 at% angefertigt und anschließend Substrate mit jeweils 6 Einzelschichten beschichtet. Das Ausheizen der Proben erfolgte in Anlehnung an die AZO-Funktionsschichten bei maximalen Heiztemperaturen von 500 °C.

Abb. 5.2 zeigt den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad der GZO-Beschichtungen als Funktion der Wellenlänge für unterschiedliche Dotierungsgrade. Die aus den spektralen Daten berechneten thermischen Gesamtemissionsgrade sind wiederum der Legende zu entnehmen.

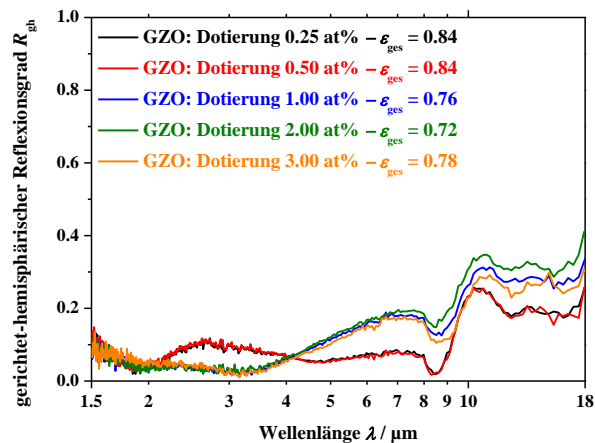


Abb. 5.2: Einflüsse der Variation der Dotierungskonzentration bei GZO-Beschichtungen auf den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad der Funktionsschicht im infraroten Spektralbereich zwischen 1.5 und 18 μm . Die GZO-Proben wurden jeweils mit 6 Funktionsschichten versehen.

Bei den Gallium-dotierten Zinkoxid Funktionsschichten liefert ein Dotierungsgrad von 2 at% den höchsten Reflexionsgrad. Für die Dotierungskonzentrationen 0.25 at% und 0.5 at% zeigt sich eine nur unvollständige Ausbildung der Funktionsschicht. Diese äußert sich in der vorliegenden Semitransparenz im infraroten Spektralbereich bei der der Einfluss des Glassubstrats auf das infrarot-optisch Verhalten im Wellenlängenbereich um 10 μm deutlich erkennbar ist. Dieser Einfluss wird in Kap. 5.1.2.5 anhand der dort gezeigten Spektren zur Variation der Funktionsschichtanzahl näher erläutert.

Erst ab einer Dotierungskonzentration von 1 at% kommt es zur Ausbildung einer IR-aktiven Funktionsschicht. Jedoch zeigt sich auch hier eine Sättigung bei dem Wert von 2 at%. Es kann demnach wiederum davon ausgegangen werden, dass die Anzahl der freien Ladungsträger im System bis zu diesem Dotierungsgrad ansteigt und die weitere Steigerung der Dotierkonzentration auch hier zur Bildung von geladenen Störstellen führt.

Im direkten Vergleich der Kurvenverläufe der besten GZO- und AZO-Proben fällt die unterschiedliche Steigung des Anstiegs des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades auf (Abb. 5.3).

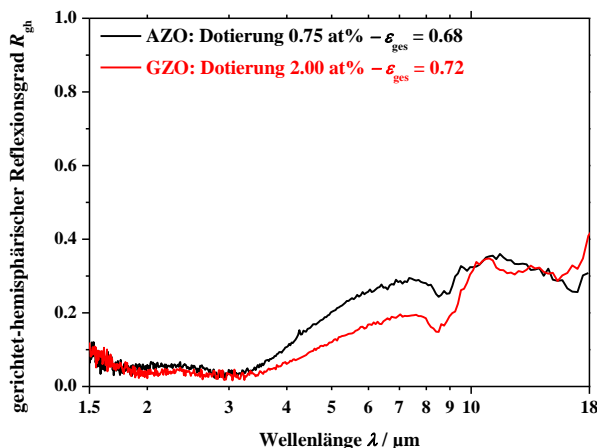


Abb. 5.3: Vergleich der Kurvenverläufe der besten AZO- Probe mit einer Dotierungskonzentration von 0.75 at%, sowie der besten GZO-Probe mit einer Dotierungskonzentration von 2 at%. Aufgetragen sind die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade in Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen 1.5 und 18 μm .

Da die Wellenlänge, ab der der gerichtet-hemisphärische Reflexionsgrad ansteigt, für die beiden Materialsysteme bei einem vergleichbaren Wert von $\lambda \approx 3.2 \mu\text{m}$ liegt, ist davon auszugehen, dass im Aluminium-dotierten System mehr freie Ladungsträger zur Verfügung stehen. Dies spiegelt sich auch im höheren Reflexionsgrad, bzw. im geringeren thermischen Emissionsgrad der AZO-Funktionsschichten im Vergleich zu den GZO-Beschichtungen wider.

Da die AZO-Proben jedoch insgesamt bessere infrarot-optische Eigenschaften zeigten und auch die Stabilität der AZO-Beschichtungssole deutliche Vorteile gegenüber dem Gallium-dotierten System aufwies, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit ausschließlich mit Zinn-dotiertem Indiumoxid und Aluminium-dotiertem Zinkoxid gearbeitet.

5.1.1.2 Sol-Konzentration und Ziehgeschwindigkeit

Sowohl die Konzentration der Beschichtungslösung, als auch die Ziehgeschwindigkeit beim Tauchziehen sind Parameter, die die Dicke der Einzelschichten maßgeblich beeinflussen. Aus der Landau-Levich-Gleichung (4.1) geht hervor, dass die Dicke des Nassfilms der Einzelschicht mit steigender Ziehgeschwindigkeit und mit steigender Viskosität zunimmt.

Die Viskosität lässt sich hierbei über den Feststoffgehalt in der Beschichtungslösung variieren [151]. Mit steigender Partikelkonzentration im Sol steigt auch die Viskosität der Beschichtungslösung [38]. Im Folgenden werden deshalb die Einflüsse der Sol-Konzentration, sowie der Ziehgeschwindigkeit beim Tauchziehverfahren auf die Schichteigenschaften im infraroten Spektralbereich in jeweils gemeinsamen Messreihen für die ITO- und AZO-Systeme untersucht.

Durch eine Erhöhung der Gesamtschichtdicke der Funktionsschicht d_{ges} lässt sich deren elektrische Leitfähigkeit verbessern. Infolgedessen steigt der Reflexionsgrad, während der Gesamtemissionsgrad abnimmt.

Eine große Gesamtschichtdicke kann durch eine große Einzelschichtdicke und / oder durch eine größere Anzahl von Mehrfachschichten n_x erreicht werden. Aus ökonomischen Gesichtspunkten ist es sinnvoll, die Funktionsschichten durch wenige, dafür entsprechend dicke Einzelschichten zu erzeugen. Strukturbedingte Effekte limitieren jedoch eine beliebige Steigerung der Einzelschichtdicken. Für sehr dünne Einzelschichten (im Bereich zwischen rund 20 und 100 nm) lagern sich die Primärpartikel, wie angestrebt, zu einem nahezu zweidimensionalen Netzwerk zusammen, wobei sich die Größe der Kristallite, sowie die resultierende Schichtdicke gegenseitig begrenzen. Für Einzelschichten, die deutlich größer als 100 nm sind, wächst die Partikelgröße nicht weiter an, stattdessen bilden die Partikel ein zufällig angeordnetes dreidimensionales Netzwerk. Diese Struktur führt bei steigender Schichtdicke zu einer Erhöhung der Korngrenzen-Streuung und damit zu einer sinkenden elektrischen Leitfähigkeit der Schicht [152].

Für eine Optimierung der infrarot-optischen Eigenschaften ist demnach ein, auf das jeweilige System angepasstes Verhältnis aus mehreren Einzelschichten mit einer entsprechenden Gesamtfunktionsschichtdicke sinnvoll. Im Folgenden wird deshalb zunächst das optimale Zusammenspiel aus Sol-Konzentration und Ziehgeschwindigkeit erarbeitet.

Zu diesem Zweck wurden für ITO und AZO jeweils Kombinationen aus verschiedenen Sol-Konzentrationen und verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten beschichtet. Die Zinn-dotierten Indiumoxid Proben wurden mit jeweils 3 Einzelschichten versehen und bei maximalen Temperaturen von 480°C ausgeheizt. Die Aluminium-dotierten Zinkoxid-Proben wurden mit jeweils 8 Einzelschichten versehen und bei maximalen Temperaturen von 500°C ausgeheizt.

In den Graphen in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 sind exemplarisch aus der Versuchsreihe herausgegriffene Messungen gezeigt, welche die vorstehend beschriebenen Effekte verdeutlichen. Bei den Sol-Konzentrationen (Abb. 5.4) wird hierbei die optimierte Ziehgeschwindigkeit konstant gehalten, wobei jeweils die Kurve eines zu niedrigen (schwarz), mit dem optimalen Feststoffgehalt (rot) verglichen, und zudem die Auswirkung einer weiteren, geringfügigen Erhöhung über das Optimum hinaus (blaue Kurve) gezeigt wird.

Bei den Ziehgeschwindigkeiten (Abb. 5.5) wird die optimierte Sol-Konzentration konstant gehalten, wobei jeweils die optimalen Werte der Ziehgeschwindigkeiten (rote Kurven) mit symmetrisch höher und niedriger liegenden Werten verglichen werden. Da bei AZO das Optimum am unteren Ende der realisierbaren Ziehgeschwindigkeiten des Dip-Coaters liegt, können hier nur höher-liegende Werte (blaue und grüne Kurve) gezeigt werden.

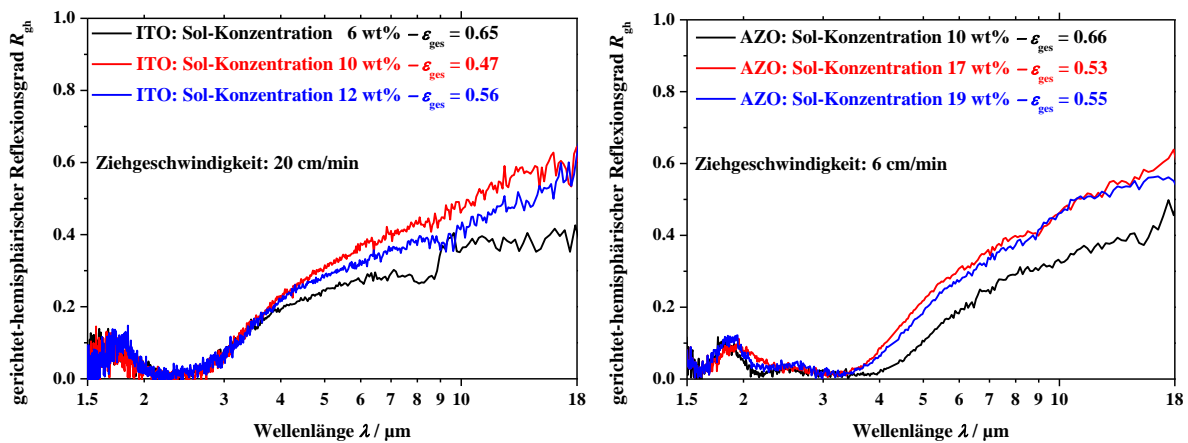


Abb. 5.4: Einflüsse der Sol-Konzentration bei ITO- und AZO-Beschichtungen auf den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich zwischen 1.5 und 18 μm . Die ITO-Proben (linker Graph) bestehen jeweils aus 3, die AZO-Proben (rechter Graph) aus 8 Funktionsschichten.

Für die ITO-Funktionsschichten lässt sich bei einer konstanten Ziehgeschwindigkeit von 20 cm/min der höchste Reflexionsgrad mit einer Sol-Konzentration von 10 wt% erzielen. Bei einer Konzentration von 6 wt% ist die Dicke der erzeugten Einzelschicht geringer. Auf Grund der geringeren Anzahl an freien Ladungsträgern sind demnach auch die elektrische Leitfähigkeit und damit der Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich niedriger. Für höhere Konzentrationen als 10 wt% gewinnt der negative Effekt der Korngrenzen-Streuung zunehmend an Einfluss. Dies zeigt sich bereits am Kurvenverlauf der Probe mit einer Konzentration von 12 wt%, deren Reflexionsgrad ab etwa 4 μm wieder unter dem der 10 wt%-Probe liegt.

Bei den AZO-Funktionsschichten ist derselbe Effekt erkennbar. Hier lässt sich bei einer konstanten Ziehgeschwindigkeit von 6 cm/min der höchste Reflexionsgrad mit einer Sol-Konzentration von 17 wt% erzielen. Bei einer Konzentration von 10 wt% ist die Dicke der erzeugten Einzelschicht deutlich geringer und damit der Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich niedriger. Für höhere Konzentrationen als 17 wt% zeigt sich auch hier der negative Effekt der Korngrenzen-Streuung bereits am Kurvenverlauf der Probe mit einer Konzentration von 19 wt%, deren Reflexionsgrad ab etwa 3.5 μm wieder unter dem der 17 wt%-Probe liegt.

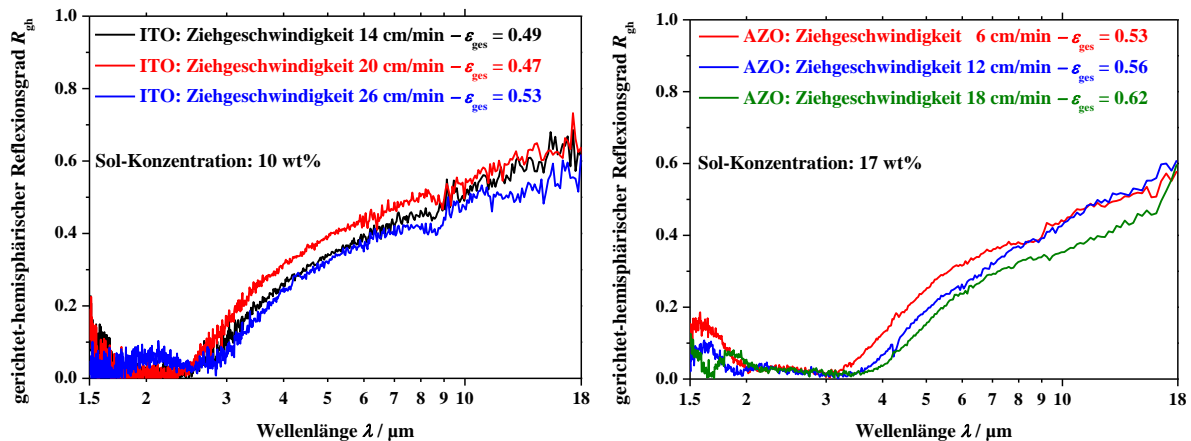


Abb. 5.5: Einflüsse der verwendeten Ziehgeschwindigkeit beim Dip Coating der ITO- und AZO-Beschichtungen auf den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich zwischen 1.5 und 18 μm . Die ITO-Proben (linker Graph) bestehen hierbei jeweils aus 3, die AZO-Proben (rechter Graph) aus jeweils 8 Funktionsschichten.

Bei konstanter Sol-Konzentration von 10 wt% kann für das ITO-System mit einer Ziehgeschwindigkeit von 20 cm/min der höchste Reflexionsgrad erreicht werden. Für das AZO-System kann bei konstanter Konzentration von 17 wt% mit einer Ziehgeschwindigkeit von 6 cm/min der maximale Reflexionsgrad erreicht werden (vgl. Abb. 5.5). Es zeigen sich bei den beiden Metalloxidsystemen mit abweichenden Ziehgeschwindigkeiten dieselben Effekte, wie sie bereits anhand der abweichenden Sol-Konzentrationen beschrieben wurden. Für höhere Ziehgeschwindigkeiten nimmt zusammen mit der Einzelschichtdicke auch die Korngrenzen-Streuung zu, woraufhin der Reflexionsgrad sinkt. Demgegenüber ist für niedrigere Ziehgeschwindigkeiten die Dicke der erzeugten Einzelschicht geringer. Hierbei sind im System auch entsprechend weniger freie Ladungsträger verfügbar, was sich wiederum in einem niedrigeren Reflexionsgrad widerspiegelt.

Der niedrigste Gesamtemissionsgrad $\epsilon_{ges} = 0.47$ konnte für die 3-fach beschichteten ITO-Proben durch eine Kombination der Sol-Konzentration von 10 wt% zusammen mit der Ziehgeschwindigkeit von 20 cm/min erzielt werden. Bei den 8-fach beschichteten AZO-Proben liegen die optimierten Werte bei einer Sol-Konzentration von 17 wt% in Verbindung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 6 cm/min und einem resultierenden Gesamtemissionsgrad von $\epsilon_{ges} = 0.53$.

5.1.2 Optimierung der Probenpräparation

5.1.2.1 Thermogravimetrische Untersuchung und chemische Zusammensetzung der Beschichtungslösungen

Durch eine gezielte Probenpräparation lassen sich gewünschte infrarot-optische Eigenschaften direkt über eine Optimierung der Ausheizverfahren, sowie eine Anpassung der Funktionsschichtdicken mittels Variation der Schichtanzahl einstellen. Zu diesem Zweck wurden für die ITO- und AZO-Sole zunächst der Reaktionsverlauf, sowie charakteristische Reaktionstemperaturen mit Hilfe einer simultanen Thermoanalyse (STA) aus dynamischer

Differenzkalorimetrie (DDK) und Thermogravimetrie (TG) bestimmt. Abb. 5.6 zeigt die jeweiligen Messkurven der beiden, hinsichtlich der Dotierung und Sol-Konzentration optimierten ITO- und AZO-Beschichtungslösungen. Hierbei wurde sowohl für das ITO-, als auch für das AZO-Sol eine Temperaturrampe von 2 K/min gewählt. Dieser relativ langsame Temperaturanstieg ist notwendig um sicher zu stellen, dass die charakteristischen Reaktionsabläufe mit ihren entsprechenden Peaks voll ausgeprägt sind und keine Verschleppung auf Grund zu schneller Heizraten stattfindet.

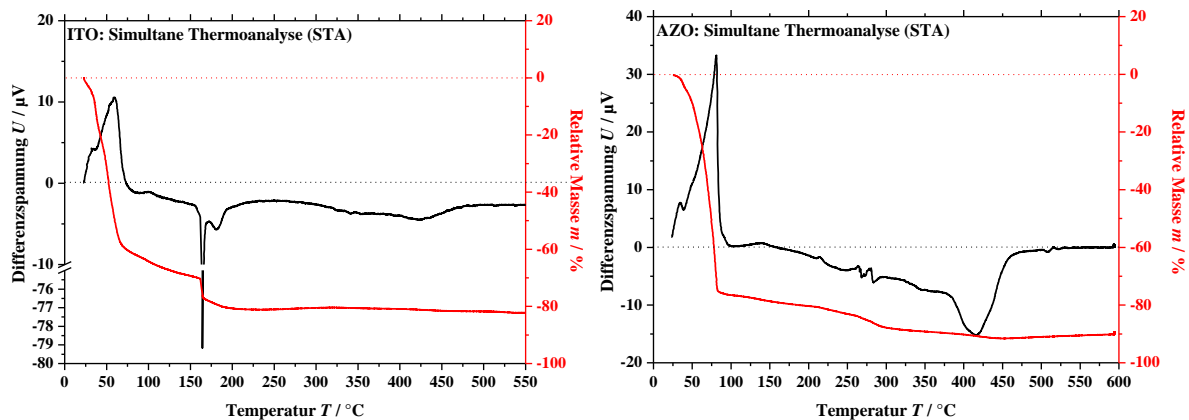


Abb. 5.6: Simultane Thermoanalyse der hinsichtlich Sol-Konzentration und Dotierungsverhältnis optimierten ITO- (links) und AZO- (rechts) Beschichtungslösungen. Die schwarze Kurve zeigt in beiden Plots die Differenzspannung der kalorimetrischen Messung, wobei positive Peaks für einen endothermen und negative Peaks für einen exothermen Reaktionsprozess stehen. Die rote Kurve gibt die Änderung der relativen Probenmasse während der Messung an.

Für das ITO-Sol (linker Teil in Abb. 5.6) zeigt sich im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Acetons ($T_S(\text{Aceton}) = 59\text{ °C}$) im verwendeten Lösungsmittelgemisch eine starke Abnahme der Probenmasse um rund 60 % (Verlauf der roten Kurve – linker Graph). Dieser Masseverlust wird durch den etwas höheren Siedepunkt des Ethanol ($T_S(\text{Ethanol}) = 81\text{ °C}$) im Solvens-Gemisch abgeschwächt, wobei die relative Probenmasse bis rund 160 °C weiterhin stetig abnimmt. Die kalorimetrische Messung (schwarze Kurve – linker Graph) durchläuft in diesem Temperaturbereich (von 20 °C bis rund 160 °C) zunächst einen ausgeprägten endothermen Peak. Dieser Verlauf ist das Resultat des schnell verdampfenden Lösungsmittels. Oberhalb der Siedepunkt-Temperatur von Ethanol zeigt sich die langsam beginnende Kristallisation des Indiumoxids im exothermen Verlauf der kalorimetrischen Messung.

Bei einer Temperatur von $\geq 160\text{ °C}$ kristallisiert das Zinn-dotierte Indiumoxid-Sol. Dies zeigt sich in einem sehr starken, exothermen Peak im Verlauf der Differenzspannung, der von einem sprunghaften Verlust der Masse um etwas mehr als 5 % begleitet wird. Hierbei dehnt sich das kristallisierende Gemisch sehr stark aus, wobei sich ein geringer Teil des Metalloxids am Rand des Probenriegels absetzt. Die Kristallisationsphase des Indiumoxids hält bis etwa 200 °C an und ein zweiter, deutlich kleinerer exothermer Kristallisations-Peak ist bei rund 180 °C erkennbar. In diesem Temperaturbereich sinkt auch die relative Probenmasse um weitere 5 %. Ab einer Temperatur von ca. 250 °C ist die Kristallisation des Zinn-dotierten

Indiumoxids nahezu vollständig abgeschlossen. Diese Feststellung deckt sich mit verschiedenen Veröffentlichungen zu dieser Thematik, wie beispielsweise [153], [116].

Im Bereich zwischen 280 °C und 400 °C liegen einige kleine endotherme Peaks, die auf das Entfernen organischer Rückstände zurückzuführen sind. Zwischen rund 400 °C und 480 °C vollzieht sich das restliche Abbrennen verbliebener organischer Rückstände begleitet von einem langgezogenen exothermen Peak im Verlauf der kalorimetrischen Messung. In diesem Bereich nimmt die relative Probenmasse nochmals leicht um etwa 2.5 % ab. Bei einer Temperatur von 480 °C sind schließlich alle energetisch wirksamen Reaktionen abgeschlossen.

Der Grund, weshalb die kalorimetrische Messkurve des Zinn-dotierten Indiumoxids bei dieser Temperatur nicht auf die anfängliche Differenzspannung zurückgegangen ist, kann wie folgt begründet werden. Durch die beschriebene starke Ausdehnung des ITO-Sols während der schlagartigen Kristallisation bewegt sich der Proben Tiegel während der Messung. Bereits eine geringe Änderung der Tiegel-Position kann ein Driften des Differenzspannungs-Signals verursachen. Zudem setzt sich, wie bereits erwähnt, unabhängig von der eingesetzten Probenmenge, stets ein geringer Teil des Metalloxids am Rand des Proben Tiegels ab. Auch eine derartige Änderung des Tiegels führt bereits zu einer Abweichung des Argon-Stroms während der Messung, worauf die Anlage sehr empfindlich reagiert. Dieses Verhalten ist jedoch reproduzierbar und tritt auf Grund der beschriebenen, deutlichen Veränderungen während des Kristallisationsprozesses bei jeder Messung auf.

Für das AZO-Sol (rechter Plot in Abb. 5.6) zeigt sich im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels Isopropylalkohol ($T_S(\text{IPA}) = 82 \text{ °C}$) eine Abnahme der Probenmasse um nahezu 80 %. Zeitgleich durchläuft die kalorimetrische Messung einen stark ausgeprägten endothermen Peak. Dieser Verlauf ist das Resultat des schnell verdampfenden Lösungsmittels. Bedingt durch die weitere Temperaturerhöhung nimmt die Masse weiter ab, jedoch mit einer deutlich geringeren Rate. Das Aufschmelzen der nichtwässrigen chemischen Verbindungen, was die Bildung von ZnO begünstigt, sowie die langsam beginnende Kristallisation zeigen sich in dem exothermen Verlauf der kalorimetrischen Messkurve. Der endotherme Peak bei rund 130 °C lässt sich auf das Verdampfen von Kristallwasser, die weiteren endothermen Peaks zwischen rund 250 °C und 300 °C auf das Entfernen organischer Rückstände zurückführen [154], [155]. Im Bereich zwischen 380 °C und 450 °C vollziehen sich die vollständige Auskristallisierung des Aluminium-dotierten Zinkoxids und das restliche Abbrennen der verbliebenen organischen Rückstände. Infolge dessen zeigt sich ein stark exothermer Peak um etwa 420 °C. Ab einer Temperatur von ca. 500 °C treten keine weiteren energetisch wirksamen Reaktionen auf und die Masse bleibt konstant [145].

Zur Charakterisierung der beiden, hinsichtlich der Dotierung und Sol-Konzentration optimierten Metalloxid-Systeme in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung, sowie Kristallstruktur wurden XRD-Messungen angefertigt. Für die Durchführung sind Funktionsschichten aus den nach Abb. 4.3 und Abb. 4.4 hergestellten ITO- und AZO-Beschichtungslösungen auf einem Glasobjektträger kristallisiert worden. Die verwendeten

Temperaturen ergaben sich in Anlehnung an die vorstehend beschriebenen STA-Messungen mit $T = 480\text{ °C}$ für das ITO- und $T = 500\text{ °C}$ für das AZO-System. In Abb. 5.7 sind die resultierenden XRD-Spektren in einem Winkelbereich von $20 - 70^\circ$ gezeigt. Für beide Proben ist ein geringer Einfluss des amorphen Glassubstrats im Kurvenverlauf zu erkennen. Dieses „Durchschimmern“ des Untergrunds zeigt sich in dem leichten Anstieg der beiden Kurven im Winkelbereich zwischen rund 20° und 40° [156]. Alle Peaks im detektierten Bereich sind entsprechend der Vorgaben des ICDD (International Centre for Diffraction Data, ehemals Joint Committee on Powder Diffraction Standards) benannt [157].

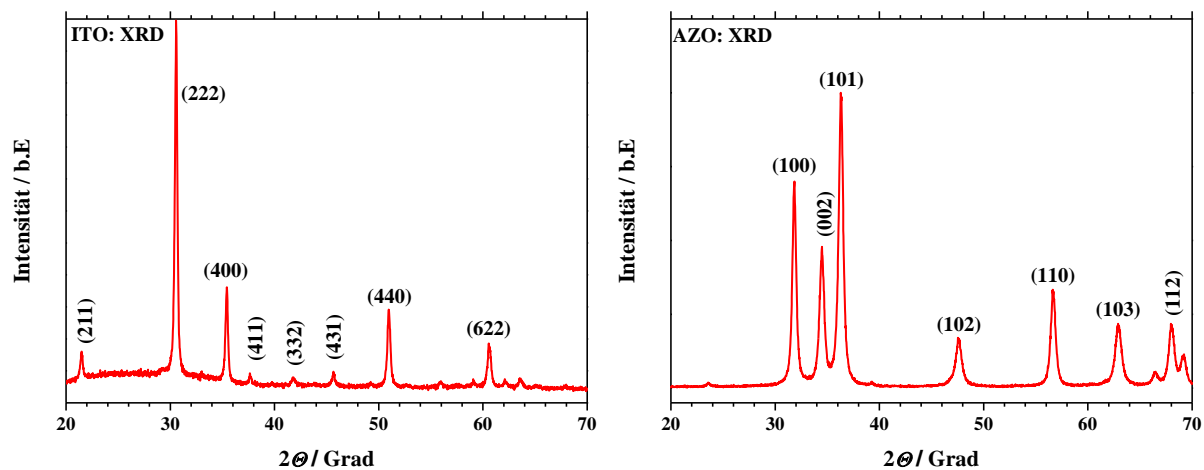


Abb. 5.7: XRD-Spektren der hinsichtlich Sol-Konzentration und Dotierungsverhältnis optimierten ITO- (links) und AZO- (rechts) Metalloxid-Systeme. Beide Funktionsschichten weisen eine polykristalline Struktur mit entsprechenden materialspezifischen Vorzugsorientierungen im Kristallgitter auf. Durch Phasenseparation hervorgerufene Nebenpeaks sind in den jeweiligen Spektren nicht ersichtlich. Alle Peaks im detektierten Bereich sind entsprechend der Vorgaben des ICDD benannt.

Anhand des detektierten XRD-Spektrums für das ITO-System (linker Plot in Abb. 5.7) zeigt sich, dass die kristallinen Partikel ausschließlich in einer kubisch ausgeprägten Indiumoxid-Phase (In_2O_3) vorliegen, wobei durch eine chemische Phasenseparation hervorgerufene Nebenpeaks nicht erkennbar sind. Die mittels Sol-Gel-Verfahren aufgetragenen ITO-Funktionsschichten zeigen eine polykristalline Struktur mit einer Vorzugsorientierung im Kristallgitter in der (222)-Orientierung, welche anhand der Millerschen Indizes festgelegt ist [158]. Im Gegensatz dazu zeigen ITO-Filme, welche über ein Vakuum-Verfahren abgeschieden sind, eine vorwiegend monokristalline Ausprägung, die außer der (222)-Orientierung nahezu keine Nebenpeaks aufweist [114]. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (3.19) kann die Größe der ITO-Kristallite aus dem Beugungsspektrum ermittelt werden. Diese liegt, je nachdem welcher Peak für die Berechnung zu Grunde gelegt wird, im Bereich von 22.7 bis 25.3 nm.

Im rechten Teil der Abb. 5.7 ist das XRD-Spektrum einer Zinkoxid-Beschichtung dargestellt, die mit 0.75 at% Aluminium dotiert ist. Auch hier zeigt sich eine polykristalline Struktur, wie für Schichten, die über ein Sol-Gel-Verfahren abgeschieden sind zu erwarten. Die Kristallite liegen dabei ausschließlich in einer hexagonalen Wurtzit-Struktur vor, wobei auch hier keine chemische Phasenseparation erkennbar ist. Die Vorzugsorientierung im Kristallgitter ist in drei Orientierungen deutlich stärker ausgeprägt. Diese Orientierungen liegen nach der Miller-

Notation in (100)-, (002)- und (101)-Richtung [145]. Auch hier kann die Größe der AZO-Kristallite aus dem Beugungsspektrum abgeschätzt werden. Es ergibt sich, je nach verwendetem Beugungspeak, eine Kristallitgröße zwischen 39.5 und 41.8 nm

5.1.2.2 Modifikation der Zwischenheizverfahren

Neben einer optimierten Zusammensetzung der Sole, sowie einer Anpassung des Beschichtungsvorgangs kann über eine Modifikation der Ausheizverfahren großer Einfluss auf die elektrischen und infrarot-optischen Eigenschaften der Funktionsschichten genommen werden.

Zur Untersuchung der Auswirkung des Zwischenheizvorgangs, der nach der Applikation jeder einzelnen Funktionsschicht erfolgt, wurden für das ITO- und AZO-System jeweils Proben mit unterschiedlichen maximalen Zwischenheiztemperaturen ($ZwH T_{max}$) hergestellt. Die Glassubstrate wurden hierbei mit jeweils 3 ITO-Einzelschichten versehen. Das zugrundeliegende Zwischenheizschema für die ITO-Funktionsschichten ist in Tab. 4.2 abgebildet, wobei für diese Versuchsreihe die maximale Heiztemperatur variiert wurde. Die AZO-Proben wurden mit jeweils 8 Funktionsschichten versehen und das zugrundeliegende Zwischenheizschema ist in Tab. 4.3 gezeigt. Auch hier wurde die maximale Temperatur entsprechend variiert. Die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade der Proben sind in Abb. 5.8 als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Die daraus berechneten thermischen Gesamtemissionsgrade sind in der Legende gezeigt.

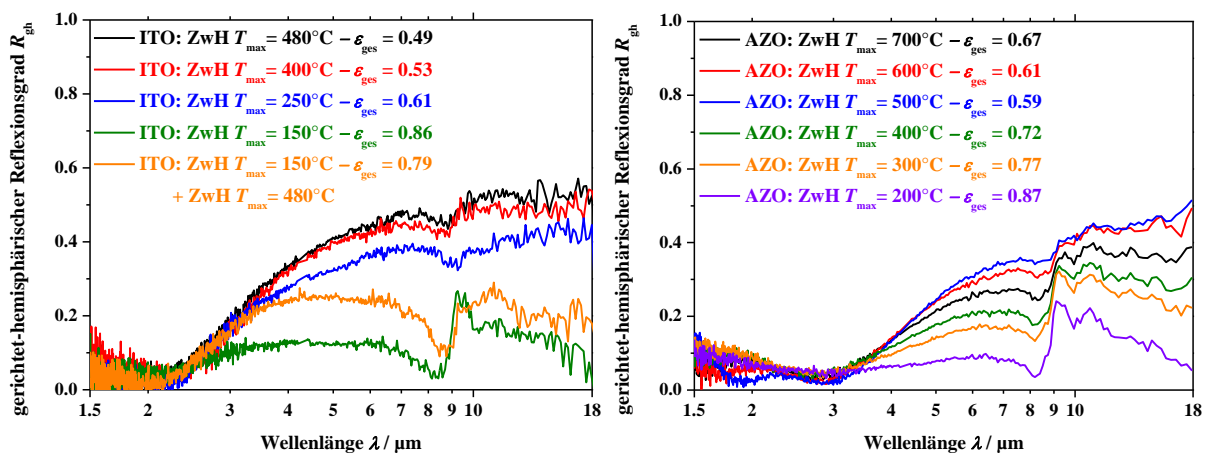


Abb. 5.8: Einflüsse der maximalen Zwischenheiztemperaturen ($ZwH T_{max}$) bei ITO- und AZO-Beschichtungen auf den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich zwischen 1.5 und 18 μm . Die ITO-Proben (linker Graph) bestehen jeweils aus 3, die AZO-Proben (rechter Graph) aus jeweils 8 Funktionsschichten.

Bei beiden Metalloxid-Systemen zeigt sich, dass mit zunehmender maximaler Zwischenheiztemperatur zunächst höhere Reflexionsgrade und damit niedrigere Gesamtemissionsgrade erzielt werden können.

Für die ITO-Proben (Abb. 5.8 – links) erkennt man sehr deutlich, dass bei einer maximalen Zwischenheiztemperatur von $T_{max} = 150^\circ\text{C}$ noch keine vollständige Ausbildung der Funktionsschicht erfolgt. Dies äußert sich in der bereits beschriebenen Semitransparenz im

infraroten Spektralbereich bei der der Einfluss des Glassubstrats auf das infrarot-optisch Verhalten ersichtlich ist. Bereits ab einer maximalen Zwischenheiztemperatur von $T_{\max} = 250\text{ °C}$ kommt es zur vollständigen Ausbildung einer IR-aktiven Funktionsschicht. Wie sich bereits bei den Messungen mittels simultaner Thermoanalyse am ITO-Sol gezeigt hat, liegt die Kristallisationstemperatur des Zinn-dotierten Indiumoxids in diesem Temperaturbereich, so dass oberhalb von rund 250 °C nur noch wenige, energetisch wirksame Reaktionen auftreten. Der Reflexionsgrad steigt deshalb für maximale Zwischenheiztemperaturen im Bereich von $T_{\max} = 400\text{ °C}$ bis $T_{\max} = 480\text{ °C}$ nur noch geringfügig an, da bei diesen Temperaturen die organischen Rückstände bereits nahezu restlos entfernt sind. Ab einer Zwischenheiztemperatur von $T_{\max} = 480\text{ °C}$ ist keine weitere Verbesserung des Reflexionsgrades mehr erreichbar. Hier liegt demnach die optimale maximale Zwischenheiztemperatur der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ITO-Funktionsschichten [114].

In den ITO-Graphen (Abb. 5.8 – links) ist zudem der Kurvenverlauf einer dreifach beschichteten Probe eingezeichnet, die nach den ersten beiden Beschichtungsvorgängen mit einer maximalen Zwischenheiztemperatur von jeweils $T_{\max} = 150\text{ °C}$ und nur abschließend nach dem letzten Beschichtungsvorgang mit einer maximalen Zwischenheiztemperatur von $T_{\max} = 480\text{ °C}$ behandelt wurde. Hierbei zeigt sich zwar eine Steigerung des gerichtethemisphärischen Reflexionsgrades, speziell im Wellenlängenbereich zwischen 2 und $7\text{ }\mu\text{m}$, gegenüber der Probe die ausschließlich mit einer maximalen Zwischenheiztemperatur von $T_{\max} = 150\text{ °C}$ behandelt wurde. Insgesamt weist die Probe jedoch einen deutlich höheren Gesamtemissionsgrad ($\epsilon_{\text{ges}} = 0.79$) als die vergleichbare, ausschließlich mit einer maximalen Zwischenheiztemperatur von $T_{\max} = 480\text{ °C}$ behandelte Probe auf ($\epsilon_{\text{ges}} = 0.49$). Die Erklärung hierfür liegt in einer Abkapselung der tieferliegenden Schichten begründet. Durch das Zwischenheizen mit rund 150 °C wird ein Großteil des Lösungsmittels entfernt und der Gel-Film beginnt zu kristallisieren. Hierdurch wird ein erneutes Beschichten, ohne dass sich die zuvor aufgebrauchte Schicht wieder ablöst, möglich. Bei dem endgültigen Zwischenheizen der drei Funktionsschichten bei einer Temperatur von rund 480 °C kristallisiert jedoch zunächst nur der oberflächennahe Bereich der Gesamtfunktionsschicht, der bis maximal in die mittlere Funktionsschicht hineinreicht. Das „Abkapseln“ der tieferliegenden Teile der Funktionsschicht verhindert das ungestörte Entweichen des restlichen Lösungsmittels, sowie der organischen Rückstände aus den substratnahen Bereichen. Durch den höheren Grad an Verunreinigungen in der gesamten Funktionsschicht ist somit der ungehinderte Ladungstransport eingeschränkt, was sich in dem geringeren Reflexionsgrad dieser Schicht (orange Kurve – linker Graph) widerspiegelt.

Für die AZO-Proben (Abb. 5.8 – rechts) zeigt sich ein stetiges Ansteigen des Reflexionsgrades bis zu einer maximalen Zwischenheiztemperatur von $T_{\max} = 500\text{ °C}$. Hierbei fallen im Kurvenverlauf der Proben mit den verwendeten Temperaturen von $T_{\max} = 200\text{ °C}$ und $T_{\max} = 300\text{ °C}$, sowie $T_{\max} = 400\text{ °C}$ und $T_{\max} = 500\text{ °C}$ größere Abstände zwischen den spektralen Reflexionsgraden auf, die sich auch im berechneten thermischen Gesamtemissionsgrad zeigen. Diese stimmen genau mit den zuvor mittels simultaner Thermoanalyse ermittelten ablaufenden Reaktionen in diesen Temperaturbereichen überein.

Im Bereich zwischen rund 250 °C und 300 °C findet das Entfernen organischer Rückstände statt, weshalb hier eine deutliche Verbesserung des Reflexionsgrades zu erkennen ist. Im Bereich zwischen 380 °C und 450 °C vollziehen sich die vollständige Auskristallisierung des Aluminium-dotierten Zinkoxids und das restliche Abbrennen der verbliebenen organischen Rückstände, was sich erneut in einer deutlichen Verbesserung des Reflexionsgrades zeigt.

Ab der maximalen Zwischenheiztemperatur von $T_{\max} = 500$ °C kommt es bei den Aluminium-dotierten Zinkoxid-Proben wieder zu einer Abnahme des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades, respektive zu einer Zunahme des Gesamtemissionsgrades. Um diesen Effekt der vor allem bei AZO so ausgeprägt ist, genauer zu erfassen, wurden die Funktionsschichten, welche einer maximalen Zwischenheiztemperatur von 400 °C, 500 °C, 600 °C und 700 °C ausgesetzt waren, hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, Kristallitgröße und Oberflächenmorphologie untersucht [145]. Bei der XRD-Analyse der Proben wurde lediglich der Winkelbereich zwischen 30° und 38° betrachtet, da in diesem Bereich die Vorzugsorientierungen des polykristallinen, hexagonalen Zinkoxid-Gitters liegen (vgl. Abb. 5.7 – rechts). Die Verläufe der XRD-Spektren sind in Abb. 5.9 gezeigt.

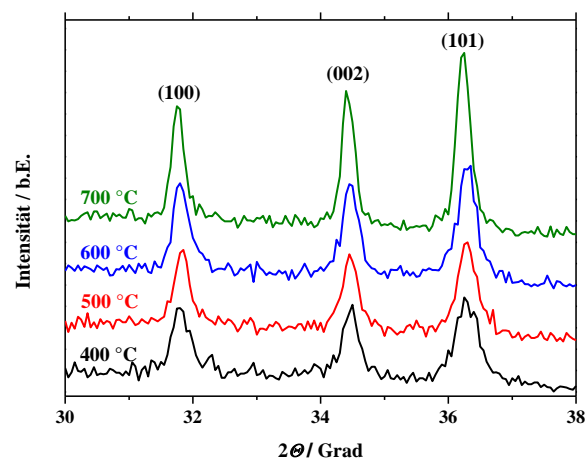


Abb. 5.9: XRD-Spektren der AZO-Proben, die mit unterschiedlichen maximalen Zwischenheiztemperaturen kristallisiert wurden. Der gezeigte Winkelbereich umfasst die Vorzugsorientierungen des polykristallinen, hexagonalen Zinkoxid-Gitters. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Kurven auf der Ordinatenachse gegeneinander verschoben.

Mit ansteigender maximaler Zwischenheiztemperatur werden die Peaks im Spektrum höher und schärfer, was auf einen zunehmenden Kristallisationsgrad hindeutet [95]. Die Scherrer-Gleichung (3.19) erlaubt eine Abschätzung der durchschnittlichen Kristallitgröße über die Halbwertsbreite der Beugungspeaks im vorliegenden XRD-Spektrum. Hieraus ist ersichtlich, dass sich der Durchmesser der kristallinen Partikel mit steigender Temperatur von rund 30 nm auf ca. 60 nm verdoppelt. Dies ist auch anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probenoberflächen erkennbar (Abb. 5.10).

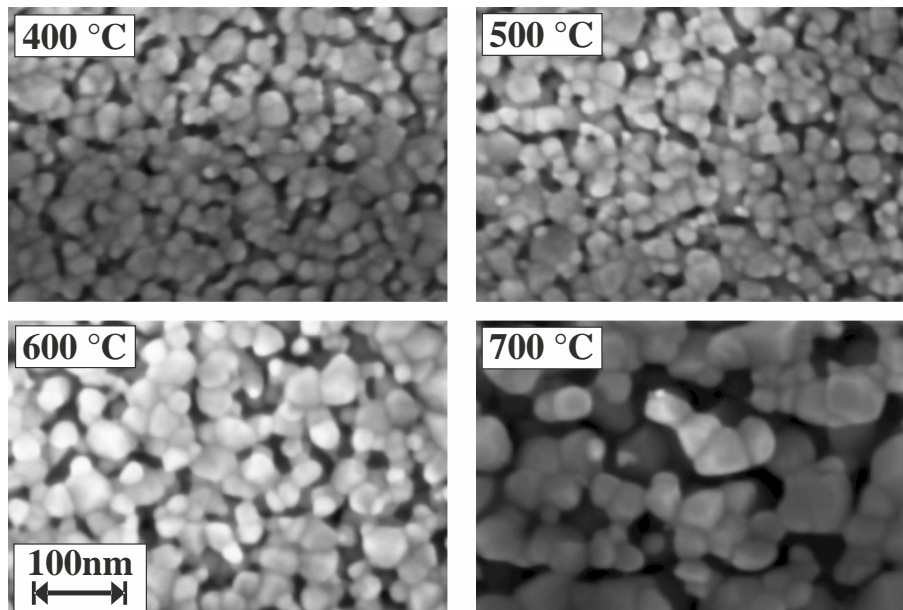


Abb. 5.10: Die REM-Bilder zeigen Ausschnitte der AZO-Proben, die mit unterschiedlichen maximalen Zwischenheiztemperaturen kristallisiert wurden.

Der steigende Kristallisationsgrad, sowie der wachsende Partikeldurchmesser führen mit zunehmender Zwischenheiztemperatur ($T = 400\text{ °C}$ bzw. $T = 500\text{ °C}$) zunächst zu einem Anstieg der Leitfähigkeit [99] und damit zu dem beobachteten Anstieg des Reflexionsgrades. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Proben zeigen sich dicht aneinandergelagerte Kristallite die homogen über die Oberfläche verteilt sind. Eine solche Anordnung begünstigt den Ladungstransport innerhalb der Funktionsschicht [159].

Die Verringerung des Reflexionsgrades für Temperaturen oberhalb von 500 °C lässt sich durch die steigende Korngrenzen-Streuung erklären. Die Lücken zwischen den einzelnen kristallinen Partikeln vergrößern sich. Gleichzeitig kommt es nach [160] bei höheren Temperaturen zu einer Ablagerung des Dotanden (Aluminium) an den Partikelgrenzen, was zusätzlich den Ladungstransport erschwert. Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten AZO-Funktionsschichten liegt die optimale Zwischenheiztemperatur demnach bei $T_{\text{max}} = 500\text{ °C}$ [114].

5.1.2.3 Modifikation der Endheizverfahren

Der abschließende Endheiz-Vorgang der TCO-Funktionsschichten, welcher nach dem Aufbringen der gewünschten Anzahl an Einzelschichten erfolgt, setzt sich aus mehreren Phasen zusammen, die auf die verschiedenen Metalloxide abgestimmt sind. Auch hier hat die maximale Heiztemperatur, speziell in Verbindung mit dem während des Endheizprozesses verwendeten reduzierenden Gases, einen maßgeblichen Einfluss auf die Qualität der infrarot-optischen Schichteigenschaften.

Um die Auswirkungen der Endheiztemperatur untersuchen zu können, wurden für das jeweilige Metalloxid-System äquivalent präparierte Proben mit unterschiedlichen maximalen Endheiztemperaturen (EndH T_{max}) ausgeheizt.

Die ITO-Proben wurden mit jeweils 3 Funktionsschichten versehen und nach dem in Tab. 4.2 gezeigten Zwischenheizschema kristallisiert. Das zugrundeliegende Endheizschema ist in Tab. 4.4 abgebildet, wobei für diese Versuchsreihe die maximale Heiztemperatur variiert wurde. Die AZO-Proben wurden mit jeweils 8 Funktionsschichten versehen und nach dem in Tab. 4.3 gezeigten Ablauf zwischengeheizt. Das zugrundeliegende Endheizschema ist in Tab. 4.5 zu sehen, wobei auch hier die maximale Temperatur entsprechend variiert wurde. Die Graphen der Kurvenverläufe für die verschiedenen maximalen Endheiztemperaturen der beiden Metalloxid-Systeme sind in Abb. 5.11 gezeigt. Die berechneten thermischen Gesamtemissionsgrade der Proben sind der Legende im Graphen zu entnehmen.

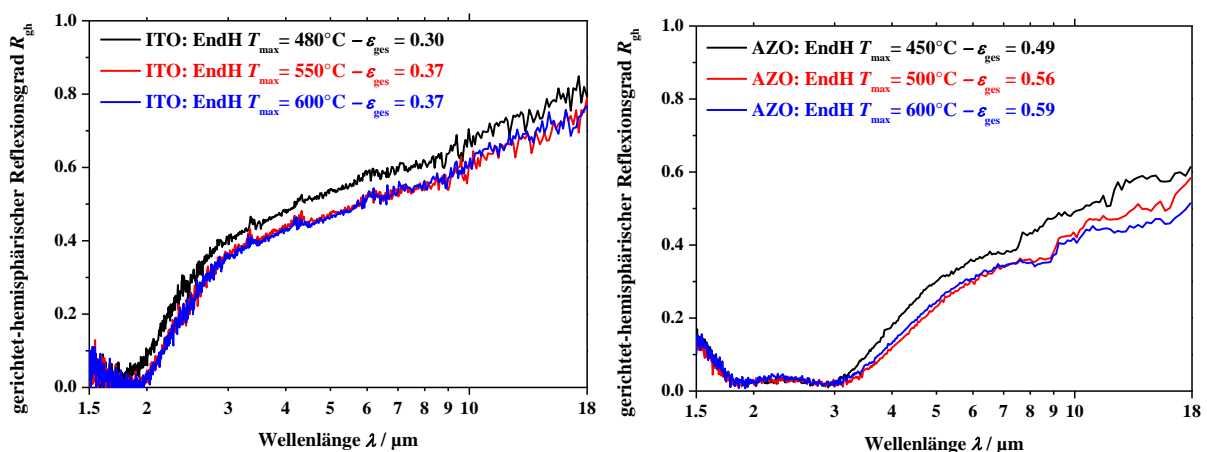


Abb. 5.11: Einflüsse der maximalen Endheiztemperaturen (EndH T_{max}) bei ITO- und AZO-Beschichtungen auf den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich zwischen 1.5 und 18 μm . Die ITO-Proben (linker Graph) wurden jeweils mit 3, die AZO-Proben (rechter Graph) jeweils mit 8 Funktionsschichten versehen.

Für das ITO-System zeigt sich die optimale Endheiztemperatur bei $T_{max} = 480^\circ\text{C}$. Eine Temperaturerhöhung über diesen Wert, der auch beim Zwischenheizen der ITO-Schichten die besten IR-optischen Eigenschaften geliefert hat, ist nicht sinnvoll. Auf Grund des verwendeten reduzierenden Prozessgases beim Endheizvorgang kommt es bei höheren Temperaturen als 480°C zu einer Überreduzierung der ITO-Funktionsschicht, die mit einer Schwarzfärbung derselben einhergeht. Diese Schwarzfärbung der ITO-Funktionsschicht gestaltet sich reversibel und kann durch ein Aufoxidieren der Funktionsschicht in Sauerstoffatmosphäre wieder rückgängig gemacht werden.

Beim AZO-System zeigt sich ein vergleichbares Verhalten. Hier liegt die optimale Endheiztemperatur bei $T_{max} = 450^\circ\text{C}$. Bei Temperaturen oberhalb dieses Wertes kommt es auch hier durch das reduzierende Prozessgas beim Endheizvorgang zu einer Überreduzierung der Funktionsschicht die sich in vergleichbarer Weise reversibel gestaltet.

Durch die Verwendung einer reduzierenden Atmosphäre (in der vorliegenden Arbeit: Formiergas) während des Endheizens werden dem Kristall mit Hilfe chemischer Reaktionen bewusst Sauerstoff-Atome entzogen. Für jedes reduzierte Sauerstoff-Atom können, wie bereits erläutert, zwei Elektronen in das Leitungsband gelangen und zum Ladungstransport beitragen, wodurch die intrinsische Leitfähigkeit und somit der Reflexionsgrad der Probe

erhöht wird. Dieses Potential des Endheizprozesses soll in einer Gegenüberstellung der Kurvenverläufe der besten Proben aus der vorstehend beschriebenen Optimierung der Zwischen- und Endheizverfahren anschaulich gezeigt werden (Abb. 5.12).

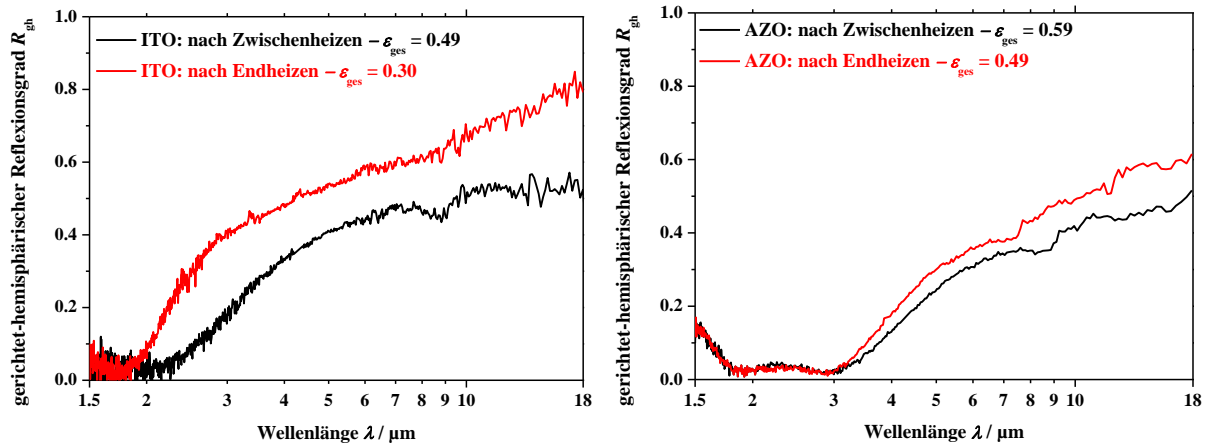


Abb. 5.12: Gegenüberstellung der Kurvenverläufe des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades der besten Proben aus der Optimierung der Zwischen- und Endheizverfahren für ITO- und AZO-Funktionsschichten. Die ITO-Proben (linker Graph) sind 3-fach, die AZO-Proben (rechter Graph) 8-fach beschichtet.

Beide Graphen zeigen das Potential der Steigerung des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades durch die Anwendung eines optimierten Endheizprozesses. Auf Grund der erzeugten Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter kann die elektrische Leitfähigkeit der dotierten Metalloxidsysteme nochmals deutlich erhöht werden, was sich in dem steileren Anstieg, sowie in der maximalen Höhe des Reflexionsgrades widerspiegelt. Dies fällt beim ITO-System mit einer Verringerung des Gesamtemissionsgrades um ca. 20 % stärker aus als beim AZO-System. Der Grund hierfür liegt in der stöchiometrischen Zusammensetzung der beiden verwendeten Metalloxide begründet. Im kubischen Indiumoxid-Kristall (In_2O_3) sind vergleichsweise mehr Sauerstoff-Atome vorhanden, die durch eine reduzierende Behandlung entfernt werden können, als im hexagonalen Zinkoxid-Gitter (ZnO). Da der Effekt der Sauerstofffehlstellen beim ITO-System vergleichsweise stark ausfällt, können hohe Reflexionsgrade auch mit geringerer Dotierung erreicht werden. Die für Zinn-dotiertes Indiumoxid häufig verwendeten Konzentrationen liegen hierbei im Bereich von 95 : 5 bis 90 : 10 (In : Sn) [13], [30], [36]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die besten infrarot-optischen und elektrischen Eigenschaften jedoch mit einer Dotierkonzentration von 20 at% in Verbindung mit den beschriebenen Ausheiz- und Nachbehandlungsschritten erreicht werden.

5.1.2.4 Einflüsse der Silica Diffusionsbarriere

Durch das Aufbringen einer Silica-Sperrschicht zwischen Substrat und Metalloxid-Funktionsschicht soll verhindert werden, dass beim Ausheiz- bzw. Kristallisationsprozess der dotierten Metalloxid-Systeme Kationen (z.B. Na^+ - und K^+ -Ionen) aus dem Substrat in die Funktionsschicht diffundieren und dort als geladene Störstellen die elektrischen Eigenschaften des Halbleitermaterials beeinträchtigen. Da diese Diffusionsprozesse speziell

bei höheren Prozesstemperaturen, also beim zuvor beschriebenen Zwischen- und Endheizen der Funktionsschichten stattfinden, soll im Folgenden der Einfluss der Silica Diffusionsbarriere auf die infrarot-optischen Eigenschaften quantifiziert werden.

Hierfür wurden ITO-Proben mit jeweils 3 Funktionsschichten, sowie AZO-Proben mit jeweils 6 Funktionsschichten hergestellt und nach den, wie im vorstehenden Kapitel beschrieben, optimierten Zwischen- und Endheiztemperaturen für das jeweilige Metalloxid-System ausgeheizt. Dabei wurde für beide Metalloxid-Systeme beim Endheizprozess auf die verschiedenen oxidierenden und reduzierenden Prozessgase verzichtet und nur unter Druckluft ausgeheizt, um eine Verfälschung durch einen unterschiedlichen Einbau von Sauerstofffehlstellen in das Kristallgitter auszuschließen. Die jeweiligen ITO- und AZO-Proben wurden demnach untereinander exakt gleich prozessiert und unterscheiden sich neben der chemischen Zusammensetzung nur im Vorhandensein der Silica-Diffusionsbarriere-Schicht. Die zugehörigen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad-Spektren sind in Abb. 5.13 in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt. Die aus den spektralen Daten berechneten thermischen Gesamtemissionsgrade sind der Legende zu entnehmen.

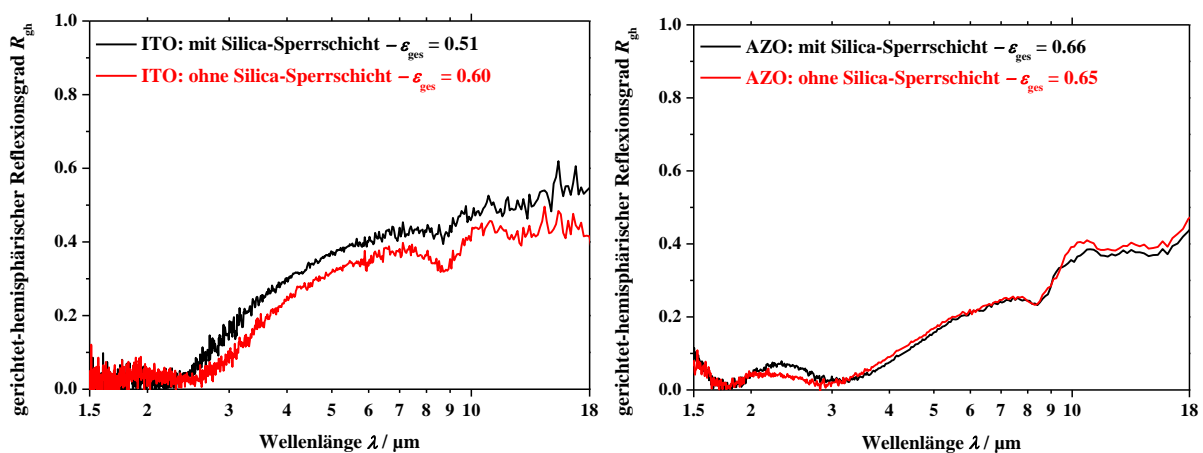


Abb. 5.13: Einflüsse des Vorhandenseins einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht bei ITO- und AZO-Proben auf den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich zwischen 1.5 und 18 μm . Die ITO-Proben (linker Graph) bestehen jeweils aus 3 Funktionsschichten, die AZO-Proben (rechter Graph) aus jeweils 6 Funktionsschichten, wobei beim Endheizprozess auf die oxidierenden und reduzierenden Prozessgase verzichtet wurde.

Bei den ITO-Funktionsschichten ist erkennbar, dass die Proben mit Silica-Grundierung einen höheren Reflexionsgrad als diejenigen ohne Silica-Diffusionsbarriere-Schicht aufweisen. Durch die steigende Anzahl von Kationen in der nicht diffusionsgeschützten Funktionsschicht verschlechtert sich die elektrische Leitfähigkeit durch die Zunahme an ionisierten Störstellen innerhalb des Kristallgitters, welche ein Hindernis für den Ladungsträgertransport darstellen. Damit einher geht eine Verringerung des Reflexionsgrades. Da die Diffusion ein kontinuierlicher Prozess ist, kann davon ausgegangen werden, dass auch bei Raumtemperatur ein geringer Anteil an beispielsweise Na^+ - und K^+ -Ionen in die Funktionsschicht übergeht. Für die ITO-Funktionsschichten ist das Vorhandensein einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht demnach unerlässlich, um dauerhaft die guten infrarot-optischen Eigenschaften aufrecht zu erhalten.

Demgegenüber wirkt sich das Vorhandensein einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht beim AZO-System nicht so gravierend aus. Hier zeigt sich nahezu kein Unterschied im spektralen Reflexionsgrad für die Proben, die mit und ohne Silica-Sperrschicht präpariert wurden.

Der Grund für diese Auswirkung liegt in der unterschiedlichen Dotierungskonzentration, sowie der unterschiedlichen elektrischen Ladung der relevanten Elemente in den beiden Metalloxid-Systemen begründet. Im Falle der Dotierung wird bei ITO ein dreiwertiges Indium-Atom durch ein vierwertiges Zinn-Atom ersetzt, wobei ein freier Ladungsträger erzeugt wird. Setzt sich nun anstelle des dreiwertigen Indium-Atoms ein lediglich einwertiges Natrium- oder Kalium-Ion auf diese Position, so werden hier 2 Ladungsträger gebunden, was energetisch begünstigt ist. Bei AZO dagegen wird im Falle der Dotierung ein zweiwertiges Zink-Atom durch ein dreiwertiges Aluminium-Atom ersetzt, wobei auch hier ein freier Ladungsträger generiert wird. Setzt sich hier ein lediglich einwertiges Natrium- oder Kalium-Ion auf die Position des zweiwertigen Zink-Atoms so wird in diesem Fall auch nur ein Ladungsträger gebunden. Der Effekt kommt demnach bei ITO deutlich stärker zum Tragen, da hier die elektrische Leitfähigkeit zu großen Teilen über die hohe Dotierung von 20 at% realisiert wird. Bei AZO hingegen ist der Effekt auf Grund der geringen Dotierung mit 0.75 at% kaum ausgeprägt. Dennoch empfiehlt sich auch hier die Verwendung einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht, um den Einbau der Kationen (Na^+ - und K^+ -Ionen) auf Zwischengitterplätze ausschließen zu können und somit eine Langzeitstabilität der Funktionsschicht zu gewährleisten.

5.1.2.5 Variation der Funktionsschichtanzahl

Im folgenden Abschnitt wird schließlich noch der Einfluss einer Erhöhung der Schichtanzahl und somit einer Steigerung der Schichtdicke auf den gerichtet-hemisphärischen Reflexions- und Transmissionsgrad analysiert. In der Sol-Gel-Literatur bevorzugt man zur Erhöhung der Schichtdicke häufig eine größere Anzahl an Einzelbeschichtungen [38], [161], [162]. Als Grund wird meist angeführt, dass bei hohen Ziehgeschwindigkeiten sehr dicke Einzelschichten entstehen, die praktisch nicht mehr ohne Rissbildung gesintert werden können. Hierbei gilt als Richtwert, dass Einzelschichten unterhalb von rund 300 nm Schichtdicke in der Regel keine Probleme bereiten. Ab einer Dicke von ca. 1 μm kann die Rissbildung innerhalb der Einzelschicht während des Ausheizverfahrens nahezu nicht mehr verhindert werden [111].

Um die Auswirkungen der Erhöhung der Schichtanzahl untersuchen zu können, wurden für das jeweilige Metalloxid-System äquivalent präparierte Proben mit unterschiedlicher Anzahl an Funktionsschichten hergestellt. Die ITO- und AZO Proben wurden aus den, wie vorstehend erarbeitet, optimierten Solen hergestellt und nach den, auf das entsprechende Metalloxid-System angepassten Zwischen- und Endheiztemperaturen ausgeheizt.

Zur Charakterisierung des ITO-Systems wurden Proben mit jeweils 1, 2, 3 und 4 Funktionsschichten hergestellt, im Bereich des AZO-Systems wurden die Proben 1- bis 11-fach beschichtet. In Abb. 5.14 ist der gerichtet hemisphärische Reflexionsgrad der Proben in Abhängigkeit von der Wellenlänge von 1.5 μm bis in den Bereich des mittleren Infrarots

(35 μm) gezeigt. Abb. 5.15 zeigt den gerichtet-hemisphärischen Transmissionsgrad dieser Proben im Spektralbereich von 0.25 – 6 μm . Die berechneten thermischen Gesamtemissionsgrade und visuellen Transmissionsgrade sind der Legende im jeweiligen Graphen zu entnehmen. Zudem ist in den Reflexions- und Transmissionsgraphen der ITO- und AZO-Systeme jeweils der Kurvenverlauf eines unbeschichteten Glassubstrats als Referenz eingezeichnet.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist im rechten Graphen der beiden Abbildungen jeweils nur eine Auswahl von 4 AZO-Proben mit unterschiedlicher Funktionsschichtanzahl (1, 4, 8 und 11 Einzelschichten) gezeigt.

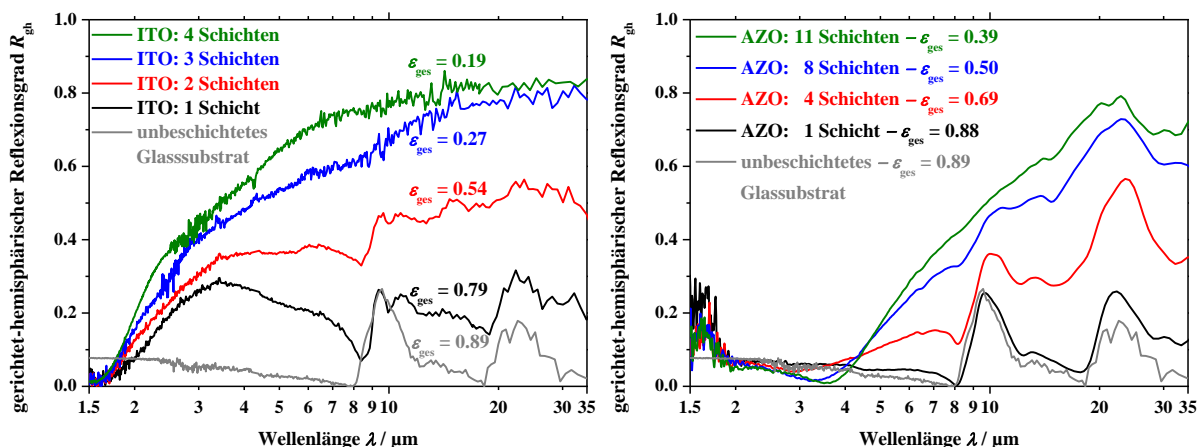


Abb. 5.14: Einfluss einer Erhöhung der Schichtanzahl und somit einer Steigerung der Gesamtschichtdicke auf den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad von ITO- (linker Graph) und AZO-Proben (rechter Graph) in Abhängigkeit von der Wellenlänge von 1.5 bis 35 μm .

Beim ITO-System zeigt sich eine deutliche Steigerung des Reflexionsgrades bei einer Erhöhung der Schichtanzahl von einer auf zwei, bzw. drei Einzelschichten. Dies wird auch anhand der großen Sprünge in den Werten des thermischen Gesamtemissionsgrads bestätigt. Die 1-fach beschichtete ITO-Probe zeigt, speziell im Bereich der charakteristischen Glas-Peaks zwischen 8 – 10 μm , sowie zwischen 20 – 30 μm die bereits mehrfach erwähnte Semitransparenz, durch die der Einfluss des Glas-Substrats im Kurvenverlauf ersichtlich wird. Dieser Einfluss ist auch bei der zweifach beschichteten ITO-Probe noch geringfügig zu erkennen. Die charakteristischen Glas-Peaks (vgl. graue Kurve des unbeschichteten Glassubstrats) sind hierbei auf Streckschwingungen der (Si-O-Si)-Molekülverbände innerhalb des Substrats zurückzuführen. Die Bande mit dem Maximum bei rund 9.5 μm wird mit Si-O-Streckschwingungen in Verbindung gebracht, bei denen die Si- und die O-Atome in entgegengesetzte Richtungen, näherungsweise in Richtung der Si-Si-Verbindungsline, verschoben werden. Die zweite Bande mit dem Maximum bei rund 22 μm wird als eine Schwingung interpretiert, bei der sich die Sauerstoffatome senkrecht zu der Si-Si-Verbindungsline in der Ebene der Si-O-Si-Verknüpfungen bewegen [163].

Zwischen drei und vier ITO-Funktionsschichten fällt die Steigerung des Reflexionsgrades bereits geringer aus. Eine Erhöhung über 4 ITO-Einzelschichten hinaus führt zu keiner weiteren Verbesserung, da die Inhomogenitäten innerhalb der Schicht, sowie Randeffekte

stark zunehmen. Für das ITO-System ist demnach ein Optimum bei 4 Einzelschichten mit einer Gesamtschichtdicke von ca. 450 nm gegeben [124].

Beim AZO-System zeigt sich für die ausgewählten Kurven eine vergleichbare deutliche Steigerung des Reflexionsgrades bei einer Erhöhung der Schichtanzahl von einer auf vier, bzw. acht Einzelschichten. Die 1-fach beschichtete AZO-Probe spiegelt nahezu den Verlauf des unbeschichteten Glassubstrats wider, was sich durch den vergleichbaren Gesamtemissionsgrad verdeutlicht. Die Ausprägung einer Funktionsschicht ist hier noch nicht ersichtlich. Die 4-fach beschichtete AZO-Probe zeigt noch immer eine Semitransparenz, bei der sich die charakteristischen Glas-Peaks im Kurvenverlauf zeigen. Bei 8 Funktionsschichten ist das infrarot-optische Reflexions-Verhalten schließlich ausgeprägt. Zwischen 8 und 11 AZO-Funktionsschichten fällt die Steigerung des Reflexionsgrades wiederum geringer aus. Für das AZO-System konnte ein Optimum bei 11 Einzelschichten mit einer Gesamtschichtdicke von ca. 1050 nm gefunden werden [145].

Der Grund, weshalb sich ein infrarot-optisches Maximum der Reflexion bei einer, auf das jeweilige Metalloxid-System angepassten Zahl an Einzelschichten ergibt, kann wie folgt erklärt werden. Dickere Funktionsschichten weisen eine höhere Porosität innerhalb der Gesamtschicht auf, wodurch die elektrische Leitfähigkeit beeinträchtigt wird. Diese Beobachtung und Interpretation korreliert mit [164]. Dort wird dieses Verhalten anhand der elektrischen Schichteigenschaften diskutiert. Zudem konnte im Rahmen der Arbeit beobachtet werden, dass die während des Endheiz-Vorgangs zugeschalteten oxidierenden und reduzierenden Prozessgase ab einer entsprechenden Anzahl von Einzelschichten nicht mehr die komplette Schicht durchdringen können und deshalb die notwendigen Prozessschritte zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch den gezielten Einbau von Sauerstofffehlstellen nur noch begrenzt ablaufen.

Darüber hinaus führt eine Erhöhung der Anzahl von Einzelschichten stets zu einer Einschränkung der Schicht-Homogenität, verbunden mit Einbußen in der visuellen Güte. Um diese Veränderungen der visuellen Eigenschaften zu verifizieren, sind in Abb. 5.15 die spektralen Verläufe der gerichtet-hemisphärischen Transmissionsgrade dieser Proben gezeigt.

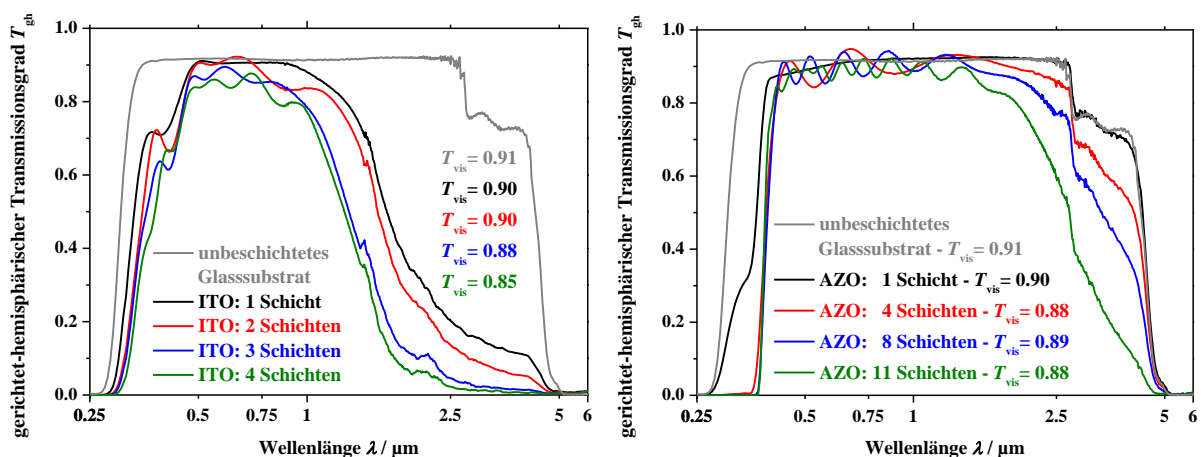


Abb. 5.15: Einfluss einer Erhöhung der Schichtanzahl und somit einer Steigerung der Gesamtschichtdicke auf den gerichtet-hemisphärischen Transmissionsgrad von ITO- und AZO-Proben in Abhängigkeit von der Wellenlänge von 0.25 bis 6 μm .

Beim ITO-System ist eine hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich ersichtlich, wobei nur die 1- und 2-fach beschichteten Proben in diesem Wellenlängenbereich an die Transmissionswerte eines unbeschichteten Glassubstrats heranreichen. Bereits für die 1-fach beschichtete Probe zeigt sich eine Abnahme des Transmissionsgrades oberhalb einer Wellenlänge von rund 900 nm. Demgegenüber zeigt das AZO-System eine sehr hohe Transmission im gesamten solaren Spektralbereich. Für die 1-fach beschichtete AZO-Probe ist, speziell im Spektralbereich zwischen 500 nm und 5 μm nahezu kein Unterschied zur unbeschichteten Referenzprobe festzustellen. Selbst die 11-fach beschichtete AZO-Probe zeigt im visuellen Spektralbereich eine mit Glas vergleichbare Transmission. Betrachtet man die berechneten visuellen Transmissionsgrade der Proben so zeigt sich, dass im Vergleich zu einem unbeschichteten Glassubstrat ($T_{\text{vis}} = 0.91$) beim ITO-System durch eine Erhöhung der Schichtanzahl maximale Transmissionsverluste von rund 6 % entstehen, die zu einer Verringerung des visuellen Transmissionsgrads auf 0.85 führen. Beim AZO-System fallen diese mit rund 3 % sogar noch deutlich geringer aus. Hier kommt es durch die, an den verschieden-zahligen dünnen Funktionsschichten hervorgerufenen Mehrfach-Interferenzen zu Oszillationen im Kurvenverlauf des Transmissionsgrades.

5.1.2.6 Infrarot-optisch optimierte spektralselektive Funktionsschichten

In den vorstehenden Unterkapiteln konnte gezeigt werden, wie für das jeweilige Metalloxid-System durch eine gezielte Variation der Parameter in der Beschichtungslösung, sowie in der Probenpräparation spektralselektive Funktionsschichten mit den gewünschten optimierten infrarot-optischen Eigenschaften hergestellt werden können. Im Folgenden soll nun das spektralselektive Verhalten anhand der optimierten Proben im gesamten Wellenlängenbereich vom UV über den visuellen, bis in den infraroten Spektralbereich diskutiert werden. Diese Ergebnisse sind unter anderem in [114] veröffentlicht.

Hierfür wurden nach den in Kap. 4 gezeigten Präparationsabläufen ITO- und AZO-Funktionsschichten hergestellt. Die ITO-Proben sind 4-fach beschichtet, die AZO-Proben 11-fach. Beide Metalloxid-Systeme sind auf einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht, und auf Grund der Verwendung des Tauchziehverfahrens, symmetrisch auf beiden Seiten des Glassubstrats appliziert. In Abb. 5.16 sind die gerichtet-hemisphärischen Transmissions- (blaue, durchgezogene Linien) und Reflexionsgrade (rote, durchgezogene Linien) dieser Proben in Abhängigkeit von der Wellenlänge in einem Spektralbereich von 0.25 μm bis 35 μm gezeigt. Zudem sind in beiden Graphen jeweils die Kurvenverläufe eines unbeschichteten Glassubstrats (Strich-Punkt-Linien) als Referenz, sowie die Intensitätsverläufe eines normierten Planckschen Strahlungsspektrums für $T = 300 \text{ K}$ (graue Linien) zur Veranschaulichung der Gewichtung des thermischen Gesamtmissionsgrades eingezeichnet.

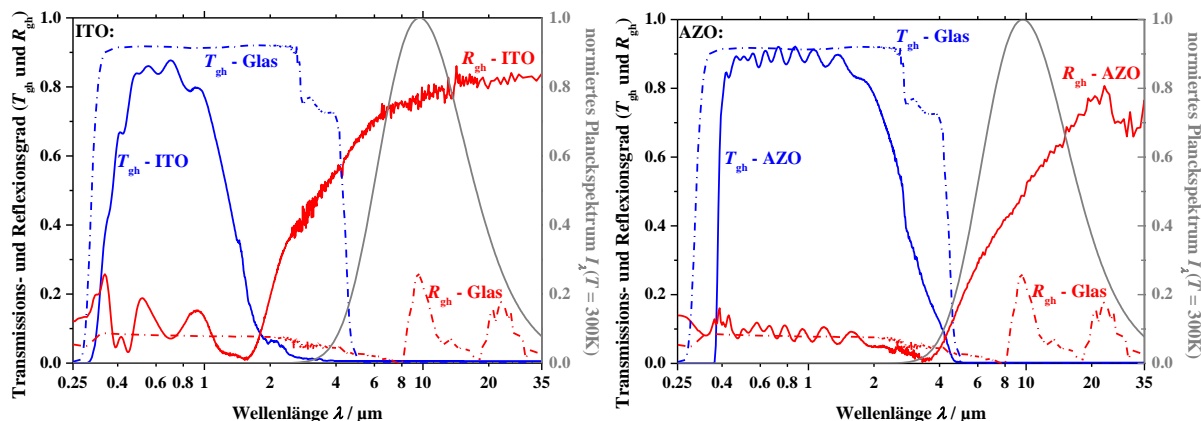


Abb. 5.16: Gerichtet-hemisphärische Transmissions- (blaue, durchgezogene Linien) und Reflexionsgrade (rote, durchgezogene Linien) einer 4-fach beschichteten ITO-Probe (linker Graph), sowie einer 11-fach beschichteten AZO-Probe (rechter Graph) in Abhängigkeit von der Wellenlänge von 0,25 μm bis 35 μm . Zudem sind in beiden Graphen jeweils die Kurvenverläufe eines unbeschichteten Glassubstrats (Strich-Punkt-Linien) als Referenz, sowie die Intensitätsverläufe eines normierten Planckschen Strahlungsspektrums bei $T = 300\text{K}$ (graue Linien) zur Veranschaulichung der Gewichtung des thermischen Gesamtemissionsgrades eingezeichnet.

Die 4-fach beschichtete ITO-Probe zeigt einen hohen visuellen Transmissionsgrad von 0,85. Der Wert der 11-fach beschichteten AZO-Probe ist mit 0,88 sehr hoch und liegt nur knapp unter dem Wert des unbeschichteten Glassubstrats. Wie zu erwarten, ist die Reflexion beider Metalloxid-Systeme im solaren Spektralbereich, d.h. unterhalb 2 μm , sehr niedrig. Die Oszillationen im Verlauf der Reflexions- und Transmissionsgrade beider Proben im Wellenlängenbereich zwischen rund 400 nm und 2 μm sind auf die bereits beschriebenen Interferenz-Effekte im Mehrschichtsystem zurückzuführen.

Die beschichteten Glassubstrate sind im infraroten Spektralbereich opak, d.h. für Wellenlängen größer 5 μm ist der gerichtet-hemisphärische Transmissionsgrad Null, so dass der spektrale Emissionsgrad der Probe direkt aus der Formel:

$$\varepsilon_{\lambda} = 1 - R_{\text{gh}}(\lambda) \quad (5.1)$$

bestimmt werden kann. Die gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrade beginnen im Bereich der Plasmawellenlänge sprunghaft zu steigen. Für die 4-fach beschichtete ITO-Probe liegt dieser Punkt des Anstiegs bei etwa 1,6 μm , wobei der Reflexionsgrad im Infraroten auf über 0,80 ansteigt. Bei der 11-fach beschichteten AZO-Probe liegt die Wellenlänge des sprunghaften Anstiegs bei rund 3,5 μm und der Reflexionsgrad erreicht maximale Werte im infraroten Wellenlängenbereich, die deutlich über 0,70 liegen.

Durch das Aufbringen einer 4-fachen ITO-Beschichtung kann somit der thermische Gesamtemissionsgrad der Funktionsschicht-Oberfläche bei Raumtemperatur auf unter 0,20 gesenkt werden. Das Aufbringen einer 11-fachen AZO-Beschichtung senkt den thermischen Gesamtemissionsgrad bei Raumtemperatur auf unter 0,40. Diese Werte sind deutlich niedriger als der Wert des thermischen Gesamtemissionsgrads eines unbeschichteten Glassubstrats, der sich bei Raumtemperatur zu 0,89 ergibt.

Vergleichbare Werte anderer Arbeitsgruppen, die sich mit dem Beschichten von ITO- und AZO-Systemen über den Sol-Gel-Prozess beschäftigen, sind nicht bekannt. Ein wie vorstehend diskutiertes, zusammenhängendes Spektrum vom ultravioletten, über den sichtbaren bis hin zum infraroten Spektralbereich ist in den gängigen Veröffentlichungen zu Metalloxid-Beschichtungen über ein Sol-Gel-Verfahren nicht zu finden. Die Charakterisierung der Funktionsschichteigenschaften im Infraroten reicht meist nur bis zu einer Wellenlänge von maximal 2.5 μm .

In den bisherigen Auswertungen der vorliegenden Arbeit konnte bereits gezeigt werden, dass es mit der beschriebenen Optimierung der Prozessparameter und über die gezeigten Präparationsabläufe möglich ist, niedrigemittierende, spektralselektive Funktionsschichten auch über ein Sol-Gel-Verfahren herzustellen. Ein derartiges spektralselektives Verhalten mit entsprechend geringen thermischen Gesamtemissionsgraden von TCO-Beschichtungen auf Basis von Zinn-dotiertem Indiumoxid und Aluminium-dotiertem Zinkoxid ist bislang nur mit aufwendigeren Beschichtungsverfahren (wie z.B. chemischer und physikalischer Gasphasenabscheidung, Magnetron sputtern, o.ä.) erreicht worden [165], [166], [167], [168].

Um ein vertieftes Verständnis für die Zusammenhänge zwischen den infrarot-optischen, sowie strukturellen und elektronischen Schichteigenschaften zu erarbeiten, wird im Folgenden eine umfassende Charakterisierung an Beispielen der, hinsichtlich der Eigenschaften im infraroten Spektralbereich optimierten Proben gezeigt.

5.2 Strukturelle Charakterisierung

Die Kenntnis der strukturellen Charakteristika der hergestellten Funktionsschichten ist ein wichtiger Faktor für das Verständnis der infrarot-optischen Eigenschaften der dotierten Metalloxid-Systeme. Hierbei spielt neben einer präzisen Bestimmung der Schichtdicke vor allem die Analyse der Oberflächenbeschaffenheit, sowie der Homogenität der Funktionsschichten eine besondere Rolle.

5.2.1 Bestimmung der Schichtdicke

Eine genaue Quantifizierung der Funktionsschichtdicke ist von großem Interesse, um die Qualität der spektralselektiven Metalloxid-Beschichtungen anhand der vorstehend gezeigten infrarot-optischen Messungen einschätzen zu können. Darüber hinaus geht die Funktionsschichtdicke im Rahmen der elektronischen Charakterisierung in die Berechnung des spezifischen Schichtwiderstands, sowie der Ladungsträgerdichte ein und wird zudem für die Auswertung der Hall-Messungen und die Ermittlung der Bandlückenenergie benötigt.

Für eine möglichst exakte Bestimmung der Dicke der Funktionsschichten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben Profilometer-Messungen stets eine Verifizierung mittels rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchkante durchgeführt. Das Prinzip der Profilometer-Messung beruht darauf, dass eine Diamant-Spitze elektromechanisch über die zu vermessende Probe bewegt wird. Dabei werden Änderungen der Oberflächentopographie

erfasst und in eine Vertikalbewegung übersetzt. Um eine definierte Kante zu erhalten, wurde für diese Art der Schichtdickenbestimmung die Funktionsschicht in der Mitte der Probenfläche bis zum Glasobjektträger weggeätzt. Man erhält somit einen sauber abgegrenzten Rand in einem Probenbereich, der nicht von Randeffekten und Inhomogenitäten, beispielsweise durch Überstände aus dem Tauchziehverfahren, betroffen ist. Bei der Schichtdickenbestimmung mittels REM-Aufnahmen muss demnach auch darauf geachtet werden, einen Bereich aus der Probenmitte zu untersuchen. Hierfür wurden die beschichteten Glassubstrate mit einer Diamantnadel quer über die Oberfläche hinweg angeritzt und die Proben anschließend über diese Kante gebrochen. Die Substrate können nun senkrecht in das Rasterelektronenmikroskop eingebaut, und die entstandene Bruchkante direkt von oben betrachtet werden. Über eine exakt senkrechte Probenpositionierung im Elektronenstrahl-Mikroskop kann ein Fehler bei der Schichtdickenbestimmung, der durch eine Verkipfung des Substrats gegenüber der Probennormalen (um 90° gekippte Funktionsschichtebene) entsteht, minimiert werden.

Die Auswertung dieser beiden Verfahren zur Schichtdickenbestimmung soll im Folgenden am Beispiel einer AZO-Probe mit 11 Funktionsschichten, die ohne Silica-Diffusionsbarriere direkt auf das Glassubstrat abgeschieden wurden, näher erläutert werden. In der linken Hälfte der Abb. 5.17 ist hierfür der Verlauf mehrerer Profilometer-Messungen an unterschiedlichen Punkten der geätzten Funktionsschichtkante gezeigt. Demgegenüber ist in der rechten Hälfte eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante derselben Probe zu sehen.

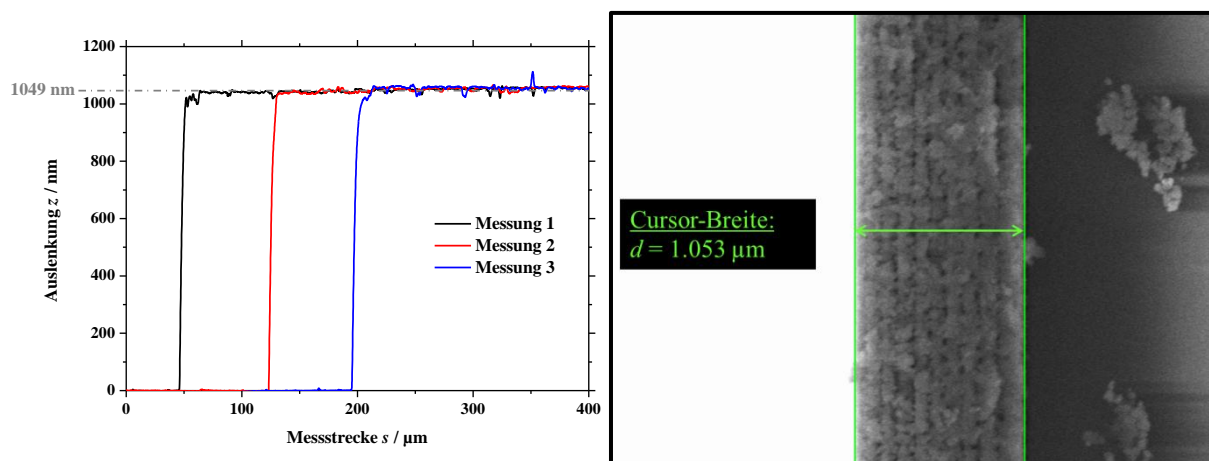


Abb. 5.17: Quantifizierung der Funktionsschichtdicke am Beispiel einer 11-fachen AZO-Beschichtung auf einem Glassubstrat (ohne Silica-Diffusionsbarriere-Schicht). Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mittels Profilometer-Messung an einer Ätz-Kante der Funktionsschicht (links), sowie mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen der Bruchkante derselben Probe (rechts).

In den Profilometer-Messungen zeigt sich die definiert geätzte Funktionsschichtkante sehr deutlich als steiler Anstieg in der Auslenkung der Prüfspitze. Aus der Mittelung der Plateauhöhe der drei Messungen an den unterschiedlichen Punkten der geätzten Kanten ergibt sich die Gesamtschichtdicke. Für die 11-fach beschichtete AZO-Probe ohne Silica-Diffusionsbarriere-Schicht kann diese somit zu rund 1050 nm ermittelt werden.

Dasselbe Ergebnis erhält man über die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante. Die vom Gerät ermittelte Breite zwischen den beiden Cursor-Linien stimmt mit

den über die Profilometer-Messungen ermittelten Schichtdicken überein. Betrachtet man die REM-Aufnahme genauer, so kann man die 11 Funktionsschichten der AZO-Probe erkennen. Die Schichten liegen dicht gepackt übereinander und weisen, wie für das Sol-Gel-Verfahren zu erwarten, eine nahezu gleiche Einzelschichtdicke auf.

Über diese beiden Verfahren lassen sich die Schichtdicken demnach sehr exakt bestimmen. Die Genauigkeit der Profilometer-Messungen ist hierbei abhängig von der Kraft, mit der die Nadel auf das Substrat aufgedrückt wurde. Nach den Herstellerangaben ergibt sich eine Messunsicherheit in der Größenordnung von rund 2 nm. Bei der Schichtdickenbestimmung mittels Rasterelektronenmikroskop liegt die Unsicherheit in der geometrischen Abschätzung, sowie in der Sauberkeit der Bruchkante, so dass die Schichtdicke mit einer Unsicherheit von ca. 5 % angegeben werden kann. Wie bereits erwähnt, spielt die Verkippung des Substrats gegenüber der Probenormalen bei der Vermessung über die Software des Herstellers eine entscheidende Rolle. Zudem kann sich die Schicht beim Brechen des Substrats aufwerfen, so dass ein Spalt zwischen Glassubstrat und Funktionsschicht entsteht. Da dieses Verfahren jedoch nur zur Verifizierung der Profilometer-Messungen verwendet wurde, spielt die Messgenauigkeit hier nur eine untergeordnete Rolle.

Auf Grund der guten Reproduzierbarkeit der Funktionsschichten über das Sol-Gel-Verfahren weisen Proben, die aus derselben Beschichtungslösung mit unterschiedlicher Anzahl an Funktionsschichten nach vergleichbaren Parametern hergestellt wurden, eine hervorragende Übereinstimmung in der Einzelschichtdicke, bzw. der resultierenden Gesamtschichtdicke auf.

Tab. 5.1 zeigt die aus Profilometer-Messungen und REM-Aufnahmen bestimmten Schichtdicken der ITO- und AZO-Proben, die in Kap. 5.1.2.5 anhand der Variation der Funktionsschichtdicke diskutiert wurden. Diese 1- 4-fach beschichteten ITO-, sowie 1- 11-fach beschichteten AZO-Proben sind jeweils auf einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht appliziert. Auf Grund des Messprinzips an der, bis auf das Glassubstrat geätzten Kante wird die Gesamtschichtdicke der Metalloxid-Funktionsschichten inklusive der Silica-Sperrschicht detektiert. Die gezeigten Messwerte der Schichtdicken der ITO- und AZO-Proben beinhalten demnach immer eine Silica-Diffusionsbarriere-Schicht.

Tab. 5.1: Schichtdicken der Silica-Diffusionsbarriere, sowie der ITO- und AZO-Schichtsysteme die mittels Profilometer-Messungen ermittelt, und mit Hilfe von REM-Aufnahmen verifiziert wurden. Die angegebenen Werte der Gesamtschichtdicken der ITO- und AZO-Systeme beinhalten auf Grund der Probenpräparation immer eine Silica-Diffusionsbarriere-Schicht.

Schichtsystem	Anzahl der Funktions-schichten	Messmethode	
		<u>Profilometer</u> $d_{\text{Prof}} / \text{nm}$	<u>REM</u> $d_{\text{REM}} / \text{nm}$
Silica-Diffusionsbarriere	1	198	205
<u>Gesamtschichtdicke:</u>	1	308	315
Silica-Diffusionsbarriere	2	426	421
+	3	539	542
ITO-Schichten	4	652	660
<u>Gesamtschichtdicke:</u> Silica-Diffusionsbarriere + AZO-Schichten	1	298	293
	2	386	379
	3	479	485
	4	582	586
	5	671	665
	6	765	772
	7	859	863
	8	953	972
	9	1057	1049
	10	1148	1153
	11	1253	1267

Nach Abzug der Schichtdicke der Silica-Diffusionsbarriere-Schicht ergibt sich für die jeweiligen ITO-Funktionsschichten somit eine Einzelschichtdicke von ca. 115 nm. Dieser Wert konnte aus Referenzmessungen an weiteren Proben die vergleichbar prozessiert, jedoch nicht auf einer Silica-Sperrschicht, sondern direkt auf das Glassubstrat appliziert wurden, verifiziert werden. Die Gesamtschichtdicke einer infrarot-optisch optimierten ITO-Probe mit 4 Funktionsschichten auf einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht liegt somit bei ca. 650 nm. Beim AZO-System sind die einzelnen Funktionsschichten etwas dünner. Sie liegen nach Abzug der Schichtdicke der Silica-Sperrschicht bei einem Wert von knapp unter 100 nm. Auch diese Werte konnten an AZO-Funktionsschichten, die direkt auf das Glassubstrat abgeschieden wurden, verifiziert werden. Die Gesamtdicke einer infrarot-optisch optimierten AZO-Probe aus 11 Funktionsschichten auf einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht liegt demnach bei etwa 1250 nm.

5.2.2 Schichtstruktur und Oberflächenbeschaffenheit

Die Charakterisierung der Morphologie der Funktionsschichten ist von großer Bedeutung, da raue Oberflächen auf eine geringere Homogenität der Schicht zurückschließen lassen, welche wiederum die elektrische Leitfähigkeit und damit auch die infrarot-optischen Eigenschaften beeinträchtigt. Des Weiteren setzt sich in Funktionsschichtsystemen, die sukzessiv durch mehrmaliges Beschichten hergestellt wurden, die Rauheit in die nächste Schicht fort. Dadurch können aus der Oberfläche herausragende Agglomerate und Schichtdefekte Unebenheiten in der folgenden Schicht verursachen, die die Leitfähigkeit beeinflussen [169].

Zur Charakterisierung der infrarot-optisch optimierten ITO- und AZO-Funktionsschichtsysteme hinsichtlich ihrer Schichtstruktur und Oberflächenbeschaffenheit wurden rasterelektronen- und rasterkraftmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Im Folgenden sollen die Eigenschaften der im Rahmen der vorliegenden Arbeit optimierten, über ein Sol-Gel-Verfahren hergestellten Metalloxid-Funktionsschichten anhand einer Auswahl von Schichtaufnahmen diskutiert werden.

Abb. 5.18 zeigt REM-Bilder der Bruchkanten einer 4-fach beschichteten ITO-, sowie einer 11-fach beschichteten AZO-Probe, die bereits in Kap. 5.1.2.6 hinsichtlich des spektralen Verhaltens im Wellenlängenbereich von 0,25 bis 35 μm charakterisiert wurden. Beide Metalloxid-Mehrschichtsysteme sind auf einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht appliziert.

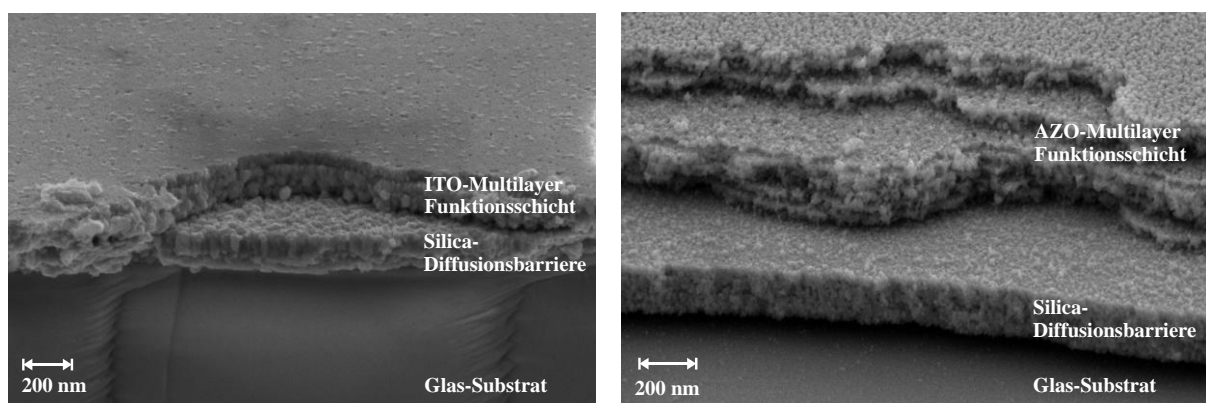


Abb. 5.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchkanten einer 4-fach beschichteten ITO- (linkes Bild), sowie einer 11-fach beschichteten AZO-Probe (rechtes Bild). Die Metalloxid-Mehrschichtsysteme sind hierbei auf einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht abgeschieden.

Die Morphologie beider Funktionsschichten ist auf Grund des vergleichbaren Herstellungsprozesses der dotierten Metalloxide über das Sol-Gel-Verfahren sehr ähnlich. Die REM-Bilder zeigen einen mikrostrukturierten Schichtaufbau mit jeweils dicht aneinander gepackten Kristalliten [114]. Man erkennt eine geringe Porosität der ITO- und AZO-Proben, wodurch eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit innerhalb des Funktionsschichtsystems gewährleistet ist. In [36] und [170] ist für ITO-Schichtsysteme, die über ein vergleichbares Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden beschrieben, dass Porositäten im Bereich von ca. 28 % erreicht werden. Diese Einschätzung deckt sich mit den Untersuchungen über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten beider Metalloxid-Systeme im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Generell lässt sich feststellen, dass eine geringe Porosität,

sowie dicht beieinanderliegende Partikel für eine hohe elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Funktionsschicht sorgen [171], [159]. Dies ist auch der Grund, weshalb gesputterte, sowie mittels physikalischer und chemischer Gasphasenabscheidung aufgebrachte Metalloxid-Funktionsschichten vergleichsweise höhere elektrische Leitfähigkeiten zeigen [38], [37].

Bei genauem Betrachten der beiden REM-Aufnahmen kann man sehr gut die 4 ITO bzw. 11 AZO Einzelschichten erkennen, wobei die Aufnahme der AZO-Schicht auf einen etwas größeren Partikelabstand innerhalb der Funktionsschicht schließen lässt. Zudem fallen Unterschiede in der Homogenität der Oberfläche der Funktionsschichten auf. Im direkten Vergleich der beiden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, die in einer komparablen Auflösung gefertigt wurden, zeigt das AZO-System eine größere Oberflächenrauheit, während beim REM-Bild der ITO-Probe eine nahezu glatte und homogene Schichtoberfläche erkennbar ist.

Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurden von beiden Metalloxidsystemen rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Funktionsschichtoberflächen gefertigt. In Abb. 5.19 sind die Aufnahmen der Oberflächenanalyse der ITO- und AZO-Proben jeweils in zwei unterschiedlichen Maßstäben gezeigt. Die AFM-Scans wurden hierfür in der Probenmitte durchgeführt und durch weitere Messungen oberhalb und unterhalb dieser Fläche bestätigt. Die ITO- und AZO-Proben, die in Abb. 5.19 im Hintergrund mit einem Maßstab von 500 nm gezeigt sind, spiegeln eine Probenoberfläche von $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ wider. Diejenigen Aufnahmen im Vordergrund mit einem Maßstab von 200 nm sind nochmals Ausschnitte des vorherigen Bereichs und zeigen einen Bruchteil der Probenoberfläche von $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

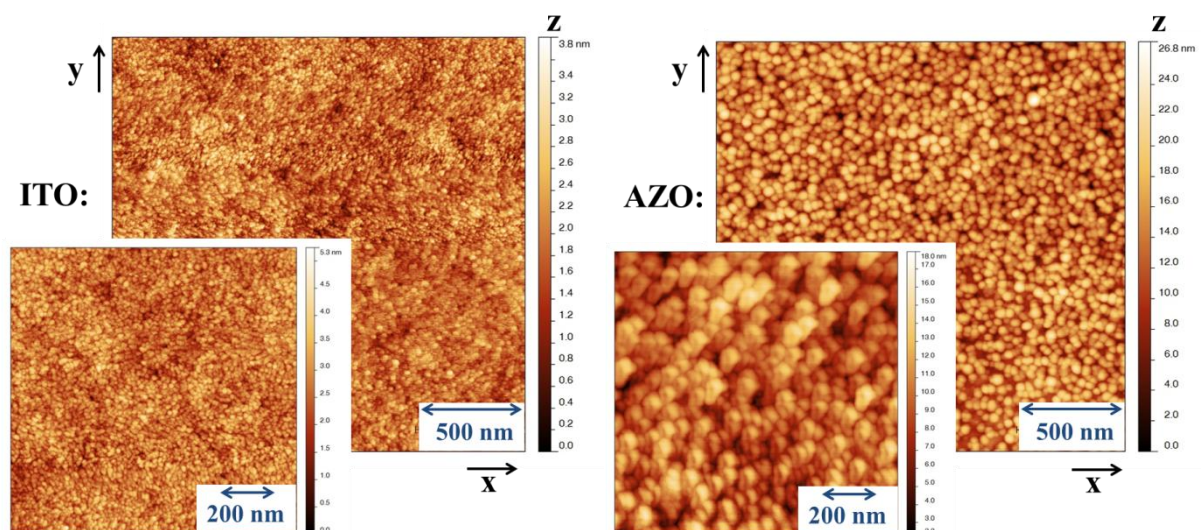


Abb. 5.19: AFM-Aufnahmen der Oberflächenanalyse einer ITO- (links) und AZO-Probe (rechts). Die Bilder im Hintergrund (Maßstab – 500 nm) zeigen einen $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der Probenoberfläche. Die Aufnahmen im Vordergrund (Maßstab – 200 nm) sind nochmals Ausschnitte des vorherigen Bereichs und zeigen einen Bruchteil der Probenoberfläche von $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

Beim Betrachten der Oberflächen-Scans zeigt sich, dass die ITO-Funktionsschicht wesentlich dichter ist, so dass nahezu keine Lücken zwischen den Partikeln ersichtlich sind. Basierend auf der unterschiedlichen Kristallstruktur ist die Anordnung des ITO-Kristalls in einer

kubisch dichtesten Packung, wohingegen der AZO-Kristall in der hexagonal dichtesten Packung vorliegt. Hierüber lässt sich die geschlossenere Anordnung des Zinn-dotierten Indiumoxids im Vergleich zu der des Aluminium-dotierten Zinkoxids erklären.

Das ITO-System weist zudem im Vergleich zum AZO-System eine kleinere Partikelgröße auf, was bereits bei den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich war. Anhand der AFM-Aufnahmen wird deutlich, dass beim AZO-System die Partikel von der mittels Scherrer-Gleichung ermittelten Primärpartikel, bzw. Kristallitgröße (39.5 – 41.8 nm - vgl. Kap. 5.1.2.1) zu etwas größeren Strukturen agglomerieren, wobei sphärische Körner mit einem charakteristischen Durchmesser von ca. 50 bis 70 nm ersichtlich sind. Bei ITO liegen die detektierten Partikel im Bereich der mittels Scherrer-Gleichung ermittelten Kristallitgröße (22.7 – 25.3 nm), so dass hier keine Agglomerationen beobachtet werden können. Durch die Aushärtung beider Schichtsysteme auf gleichen Kalk-Natron-Gläsern und die Verwendung einer, für beide Metalloxid-Systeme jeweils exakt gleich prozessierten Silica-Sperrschicht, kann ein Einfluss des Substrats und der Diffusionsbarriere-Schicht auf den beobachteten Unterschied in der Oberflächengestalt ausgeschlossen werden.

Insgesamt zeigen beide Metalloxid-Systeme in Folge der, relativ zur Schichtdicke geringen Kristallit-Größe eine homogene Oberflächenstruktur mit gleichmäßig angeordneten Partikeln, ohne dass Ungleichmäßigkeiten oder Defekte im Schichtaufbau erkennbar sind. Durch die größeren und etwas ausgeprägteren Kristallit-Agglomerationen zeigt AZO eine vergleichsweise rauere Oberfläche, was durch ein 3D-Höhenprofil der beiden Systeme verdeutlicht werden kann (Abb. 5.20).

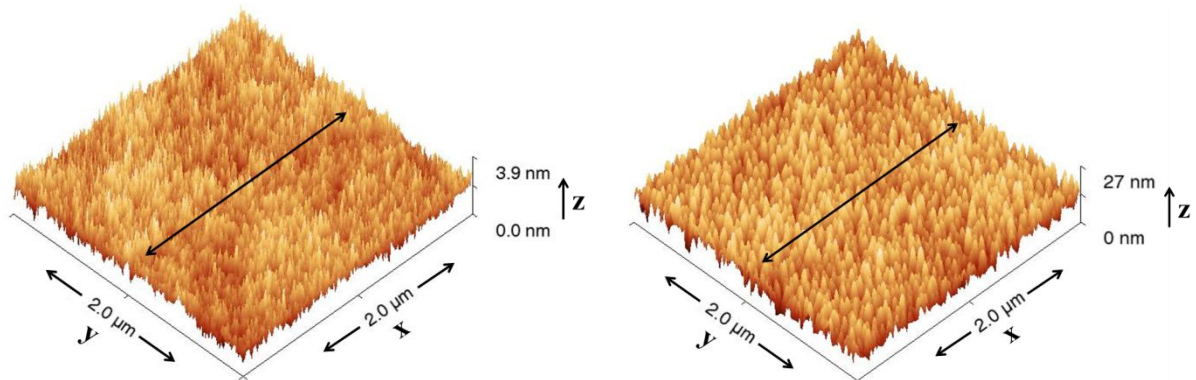


Abb. 5.20: 3-dimensionales Höhenprofil der ITO- (links) und AZO-Probe (rechts), welches aus den $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitten der in Abb. 5.19 gezeigten Oberflächen erstellt wurde. Der Pfeil kennzeichnet in beiden Grafiken eine zur weiteren Auswertung abgerasterte Strecke.

Die Fläche des gewählten Ausschnitts des 3D-Höhenprofils ist für die ITO- und AZO-Oberfläche gleich ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Anhand des Maßstabs der z-Achse zeigen sich die deutlichen Unterschiede im Höhenprofil. Während beim ITO-System dünne, nadelförmige Spitzen mit einer maximalen Höhe von rund 3 nm ersichtlich sind, zeigt das AZO-System offensichtlich ausgeprägtere Erhebungen, die sich in einem Auslenkungsbereich von bis zu 22 nm erstrecken. Ein Abrastern der beiden Oberflächen entlang der, in das jeweilige Höhenprofil eingezeichneten Achse liefert die in Abb. 5.21 gezeigten Diagramme. Hier ist für

die ITO- und AZO-Probe das zweidimensionale Höhenprofil als Auslenkung in Abhängigkeit von der Position des Cantilevers auf dieser Achse gezeigt.

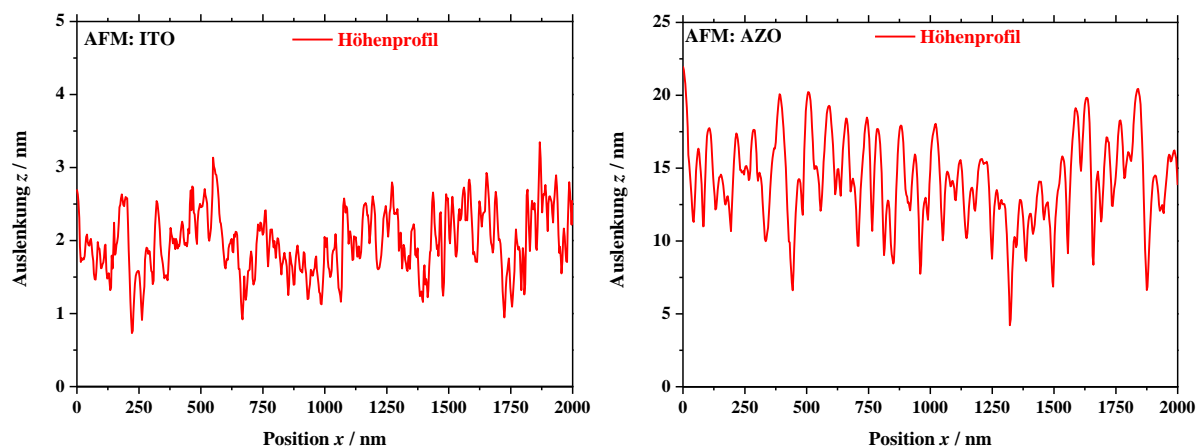


Abb. 5.21: Die Diagramme zeigen das 2-dimensionale Höhenprofil der ITO-Probe (linker Graph), sowie der AZO-Probe (rechter Graph) als Auslenkung in Abhängigkeit von der Position des Cantilevers auf der Probe für den in Abb. 5.20 gekennzeichneten Bereich.

Das gezeigte Höhenprofil liefert eine Aussage über die maximalen Auslenkungen der Prüfspitze beim Abrastern des Bereichs der jeweiligen Probenoberfläche. Daraus lässt sich die mittlere Profilhöhe („*average profile height*“ - aph) als Mittelwert der Auslenkungen in z -Richtung berechnen. Für die ITO-Probe liegt dieser Wert bei $z_{aph/ITO} = 2.1$ nm. Die AZO-Probe zeigt eine mittlere Profilhöhe von $z_{aph/AZO} = 13.8$ nm.

Ein Abrastern des gesamten Ausschnitts der gezeigten Probenoberfläche liefert die maximale Profilhöhe („*maximum profile height*“ - mph), also die höchste Erhebung im detektierten Probenbereich, die aus der Schichtoberfläche herausragt. Diese kann für die gezeigte ITO-Probe mit einem Wert von $z_{mph/ITO} = 3.2$ nm und für die gezeigte AZO-Probe mit einem Wert von $z_{mph/AZO} = 22.0$ nm ermittelt werden.

Der aussagekräftigste Wert der AFM-Auswertungen, speziell im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Arbeitsgruppen im Bereich Sol-Gel beschichteter TCO-Funktionsschichten ist jedoch die sogenannte RMS-Rauheit der Oberfläche. RMS („*root mean square*“) steht hierbei für die quadratischen Mittelwerte der Rauheit. Die RMS-Rauheit ist demnach als Standardabweichung von $z(x, y)$, also bezogen auf die zweidimensionale Oberfläche, definiert und berechnet sich nach der Formel:

$$\text{rms} = \sqrt{\frac{1}{nm} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (z(x_i, y_j) - \langle z(x_i, y_j) \rangle)^2} . \quad (5.2)$$

Für die infrarot-optisch optimierte 4-fach beschichtete ITO-Probe konnte eine RMS-Rauheit von $\text{rms}_{ITO} = 0.3$ nm ermittelt werden. Dieser Wert liegt deutlich unter dem der berechneten mittleren Oberflächenrauheit der 11-fach beschichteten AZO-Probe. Hier ergibt sich der

RMS-Wert zu $\text{rms}_{\text{AZO}} = 2.4 \text{ nm}$. Die berechneten Werte bestätigen demzufolge die Annahmen aus den zuvor gezeigten AFM-Aufnahmen.

In [172] wird beschrieben, wie die RMS-Rauheit Sol-Gel beschichteter AZO-Funktionsschichten mit zunehmender Schichtanzahl abnimmt. Dieser Effekt konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur bedingt festgestellt werden. Die ermittelten RMS-Werte der untersuchten 2 bis 4-fach beschichteten ITO-, sowie der 4 bis 11-fach beschichteten AZO-Proben lagen alle in einem vergleichbaren Bereich, so dass eine Abweichung lediglich aus der Ungenauigkeit der Auswertung der Proben entsteht. Bei der 1-fach beschichteten ITO-Probe, sowie bei den 1 bis 3-fach beschichteten AZO-Proben konnte jeweils eine rund 10 % höhere mittlere RMS-Oberflächenrauheit festgestellt werden. Dies deckt sich mit der bereits erwähnten Annahme, dass sich die Partikel, auf Grund der relativ zur Schichtdicke geringen Kristallit-Größe ab einer gewissen Schichtdicke (für ITO im Bereich von 200 nm, für AZO im Bereich von 350 nm) möglichst dicht anordnen können, so dass sich eine geringe Oberflächenrauheit einstellt.

Ein Vergleich mit anderen Arbeitsgruppen, die Metalloxid-Funktionsschichten mittels Sol-Gel-Verfahren herstellen zeigt eine gute Übereinstimmung der ermittelten RMS-Werte für beide Metalloxid-Systeme [36], [173], [109], [174], [175], [176].

5.2.3 Homogenität der Funktionsschichten

Um einen Einblick in die Homogenität des Tiefenprofils der Funktionsschichten zu erhalten, wurden infrarot-optisch optimierte 4-fach beschichtete ITO-, sowie 11-fach beschichtete AZO-Proben mittels SNMS (Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie) an der TU Clausthal (Institut für Nichtmetallische Werkstoffe) charakterisiert. Die Probenoberfläche wird hierzu bei konstanter Intensität mit Edelgasionen beschossen (besputtert). Diese tragen dabei in einem Bereich von ca. 3 mm Durchmesser das Funktionsschichtmaterial lagenweise ab. Die austretenden zerstäubten Neutralteilchen sind zum großen Teil nicht geladen und werden deshalb im Anschluss mittels Plasma-Entladung ionisiert. Zeitgleich mit dem Abtragen der Schicht werden eine Reihe vorab definierter, materialspezifischer Massen durch ein Quadrupol-Massenspektrometer zeitaufgelöst detektiert. Die dabei gemessenen Intensitäten der jeweiligen Elemente sind, bezogen auf die gesamt vorkommenden Elemente an der Schichtposition, ein Maß für die Konzentration. Mit Kenntnis der materialspezifischen Sputterrate für Funktionsschicht und Substrat kann die Zeitachse, unter Annahme jeweils konstanter Abtragraten, in eine Ortsachse senkrecht zur Probenoberfläche abgebildet werden. Auf diese Weise ergibt sich ein elementabhängiges Tiefenprofil der jeweiligen Funktionsschicht.

Im Bereich des ITO-Systems wurden jeweils die Elemente Indium, Zinn, Sauerstoff, Natrium und Silizium detektiert. Beim AZO-System wurden die Elemente Aluminium, Zink, Sauerstoff, Natrium und Silizium erfasst. Anhand der Intensitätsverläufe der detektierten Elemente kann die Schichthomogenität beurteilt werden. Zudem können quantitative Aussagen bezüglich der Elementkonzentration in den verschiedenen Schichttiefen-Bereichen der Probe getroffen werden.

In Abb. 5.22 sind die Graphen der SNMS-Messungen an einer infrarot-optisch optimierten 4-fach beschichteten ITO-Probe, sowie einer 11-fach beschichteten AZO-Probe gezeigt. Beide Metalloxid-Mehrfachschichten sind hierbei ohne Silica-Diffusionsbarriere-Schicht direkt auf einen Glasobjektträger abgeschieden und mit den jeweiligen, in Kap. 4 gezeigten Ausheiz-Verfahren behandelt worden. Die Silica Diffusionsbarriere-Schicht wurde bei diesen Messungen bewusst nicht appliziert um durch das SiO₂ bzw. andere Molekülverbindungen aus der Sperrschicht hervorgerufene Abweichungen in der Detektion der Elemente ausschließen zu können.

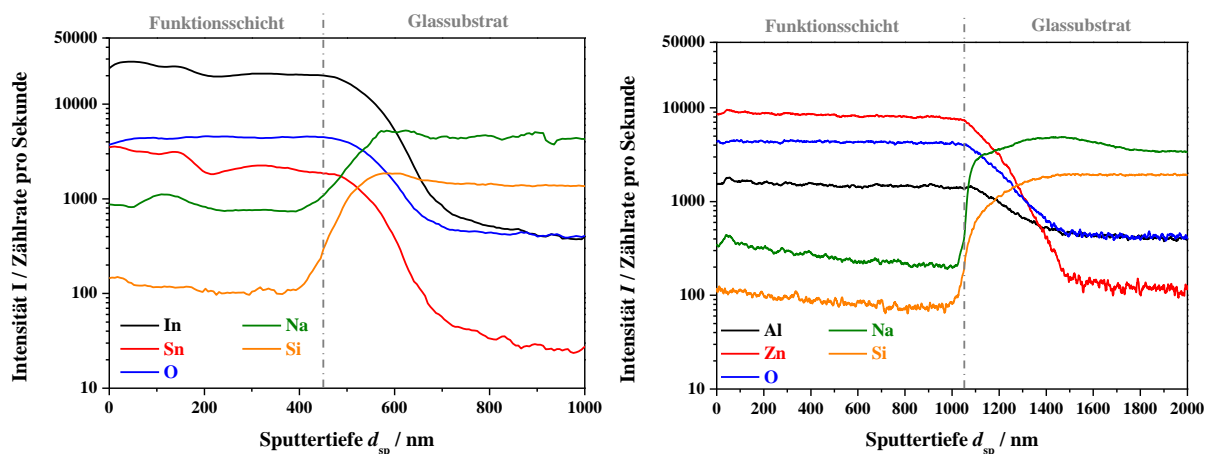


Abb. 5.22: Kurvenverläufe der SNMS-Messungen an einer infrarot-optisch optimierten 4-fach beschichteten ITO-Probe (linker Graph), sowie einer 11-fach beschichteten AZO-Probe (rechter Graph). Die Metalloxid-Funktionsschichten wurden hierbei ohne Silica-Diffusionsbarriere-Schicht direkt auf das Glassubstrat appliziert.

Am Beispiel der 4-fach beschichteten ITO-Probe (Abb. 5.22 - linker Graph) zeigt sich, dass die Metalloxid-bezogenen Elemente (In, Sn, O) homogen über die Funktionsschichttiefe verteilt sind. Der ausgewogene Abstand zwischen der Indium- und der Zinn-Kurve lässt auf eine gleichmäßige Dotierung schließen. Die Verteilung von Natrium und Silizium mit jeweils nahezu gleicher Intensität innerhalb der Funktionsschicht kann durch die bereits beschriebenen Diffusionsprozesse der Kationen aus dem Glasobjektträger in die Funktionsschicht begründet werden. Zudem kann es auf Grund der Probenpräparation zu Verunreinigungen mit Glasstaub auf der Funktionsschichtoberfläche kommen. Der Grund dafür, dass Reste von Indium und Zinn auch im Bereich des Glassubstrats nachweisbar sind, hängt mit dem Sputter-Prozess zusammen. Beim Abtragen der Schicht wird immer ein gewisser Anteil der Atome mit in die Tiefe gedrückt. Dennoch sind in der reinen Glasschicht deren charakteristische Elemente Natrium und Silizium dominierend.

Für die 11-fach beschichtete AZO-Probe (Abb. 5.22 - rechter Graph) zeigt sich ein vergleichbares Verhalten, bei dem wiederum die Metalloxid-bezogenen Elemente (Al, Zn, O) mit jeweils gleicher Intensität über die Funktionsschichttiefe verteilt sind. Innerhalb des Bereichs der dotierten Metalloxid Beschichtung zeigt sich auch hier ein gleichbleibender Abstand zwischen Dotand und Substituent. Der Grund für die vergleichsweise hohe Aluminiumkonzentration im Bereich des Substrates ist auf Rückstände dieses Elements im

Glas zurückzuführen. Laut Herstellerangaben sind rund 1.2 % Aluminiumoxid (Al_2O_3) im verwendeten Kalk-Natron-Glas enthalten [177].

Unter Beachtung der stöchiometrischen Zusammensetzung der beiden dotierten Metalloxide (In_2O_3 und ZnO), sowie der Verbindungen innerhalb des Glassubstrats (SiO_2 und Na_2O) fällt auf, dass Sauerstoff mit vergleichsweise geringeren Intensitäten detektiert wird, als erwartet. Im Bereich der Funktionsschichten sollte auf Grund des dominierenden Indiumoxids die Sauerstoff-Kurve über der des Indiums liegen. Gleiches gilt für das Zinkoxid. Auch hier sollte die Sauerstoffkurve über der detektierten Zink-Intensität liegen. Im Bereich des Glassubstrats wird auf Grund des dominierenden Siliziumdioxids wiederum ein höherer Sauerstoffgehalt erwartet. Der Grund für die Verfälschungen bei der Detektion des Sauerstoffs lässt sich über das vorstehend beschriebene Nachionisieren der zerstäubten Neutralteilchen erklären. Bei Sauerstoff werden vorwiegend bi-atomare Moleküle gebildet, da das bindende Molekülorbital auf einer niedrigeren Energiestufe als die beiden Atomorbitale liegt. Dadurch haben diese bi-atomaren Sauerstoffverbindungen (O_2) eine höhere Stabilität und können nicht so leicht nachionisiert und damit detektiert werden.

Der Bereich der Grenze zwischen Funktionsschicht und Substrat ist über die deutlichen Unterschiede im Kurvenverlauf erkennbar. Mit Hilfe der Sputter-Raten lässt sich über die Sputtertiefe (x-Achse der SNMS-Graphen) die Funktionsschichtdicke abschätzen. Diese korreliert für die 4-fach beschichtete ITO-Probe und die 11-fach beschichtete AZO-Probe sehr gut mit den vorstehend ermittelten Schichtdicken aus REM- und Profilometer-Messungen. Wie bereits beschrieben sind die gemessenen Intensitäten der jeweiligen Elemente in der Funktionsschicht und dem Substrat abhängig von den gesamt vorkommenden Elementen in dem entsprechenden Bereich des Tiefenprofils, so dass nur ein relativer Vergleich der Intensitäten übergreifend möglich ist.

Durch eine Erweiterung des verwendeten REM können die Funktionsschichten außerdem mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert werden, um eine Analyse der oberflächennahen Elemente im mikroskopischen Maßstab durchzuführen. Durch ein Abrastern der Oberfläche, dem sogenannten Mapping, kann ein Oberflächenprofil der Funktionsschicht erzeugt werden, welches Aufschluss über die Homogenität der Verteilung der Elemente liefert. Dieses Verfahren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergänzend zu der vorstehend beschriebenen Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie angewandt. Während bei den SNMS-Messungen ein elementbezogenes Tiefenprofil der hergestellten Funktionsschicht ermittelt wird, kann über das EDX-Verfahren ein adäquates, elementbezogenes Oberflächenprofil detektiert werden.

In Abb. 5.23 sind die EDX-Mapping-Bilder der charakteristischen Elemente einer 4-fach beschichteten ITO-Funktionsschicht gegenüber denjenigen, einer 11-fach beschichteten AZO-Probe gezeigt. Die ITO-Probe wurde hierbei nach den optimierten, in Kap. 4 gezeigten Parametern präpariert und beim Endheiz-Prozess einer reduzierenden Atmosphäre zur Erzeugung von Sauerstofffehlstellen ausgesetzt. Die AZO-Probe wurde ebenfalls nach den optimierten, in Kap. 4 gezeigten Parametern hergestellt. Hier wurde jedoch auf das reduzierende Gas beim Endheizprozess verzichtet.

Im Teilbild links oben ist jeweils die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der mittels EDX detektierten Fläche zu sehen. Das Teilbild links unten zeigt für beide Metalloxide die Verteilung der Substituenten, das Teilbild rechts oben die Verteilung der Dotanden. Rechts unten ist für beide Systeme die Anordnung der im oberen Funktionsschichtbereich vorhandenen Sauerstoffatome gezeigt.

Für die EDX-Elementverteilungsbilder gilt generell, dass ein weißer Punkt im jeweiligen Mapping-Bild die Position des detektierten Elements anzeigt. Die Helligkeit der einzelnen Element-Verteilungs-Bilder wurde dabei auf die maximale Intensität normiert, so dass der Weiß-Grad des Bildes mit der Elementhäufigkeit an der entsprechenden Position korreliert. Dadurch ist eine quantitative Aussage über die Verteilung anhand der im jeweiligen Teilbild detektierten Elemente möglich.

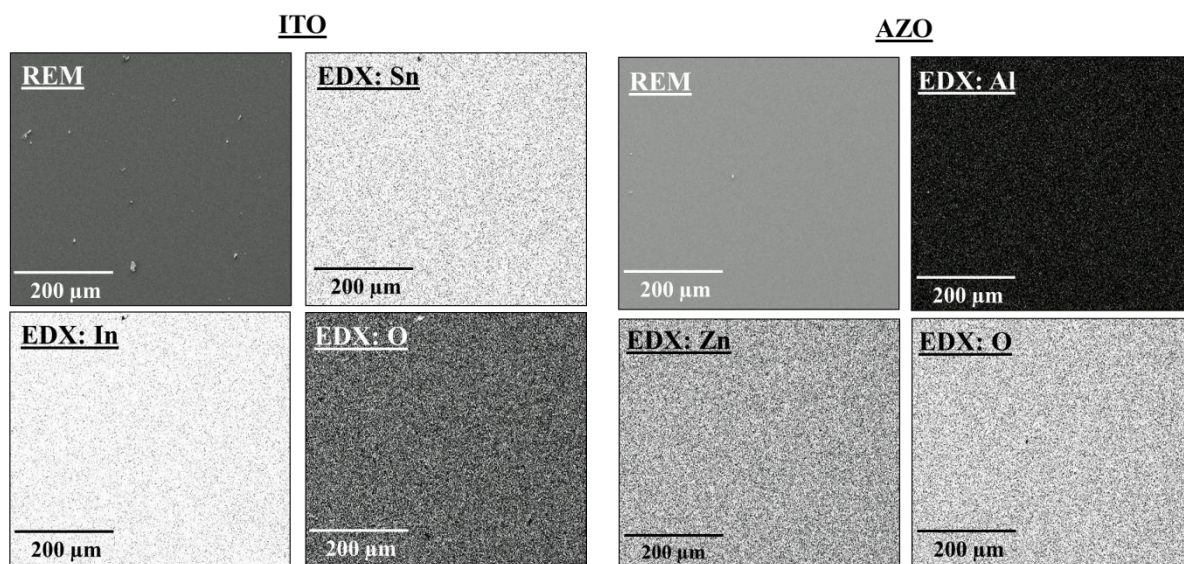


Abb. 5.23: EDX-Mapping-Bilder der charakteristischen Elemente (Indium, Zinn, und Sauerstoff für ITO, sowie Aluminium, Zink und Sauerstoff für AZO) einer 4-fach beschichteten ITO-Funktionsschicht gegenüber denjenigen, einer 11-fach beschichteten AZO-Probe. Die ITO-Probe (links) wurde beim Endheizen mit einem reduzierenden Gas zur Erhöhung der freien Ladungsträger behandelt. Die AZO-Probe (rechts) wurde ohne das reduzierende Gas ausgeheizt. Im Teilbild links oben ist jeweils das REM-Bild des detektierten Probenbereichs gezeigt.

Für beide Metalloxid-Proben zeigt sich eine homogene Verteilung der detektierten Elemente über den betrachteten Probenbereich, wobei jeweils keine größeren Ansammlungen der detektierten Materialien an einer bestimmten Probenposition gefunden werden konnten. Die Elementverteilungen der beiden dotierten Metalloxide sind homogen. Diese Aussagen bezüglich der Verteilung an der Oberfläche decken sich mit denjenigen des mittels SNMS-Messungen ermittelten Tiefenprofils.

Im Vergleich zwischen AZO (Abb. 5.23 - rechtes Teilbild) und ITO (Abb. 5.23 - linkes Teilbild) fallen bei Zinn-dotiertem Indiumoxid die vergleichsweise hohen Konzentrationen der Elemente Indium und Zinn auf. Wie bereits erwähnt ist, basierend auf der unterschiedlichen Kristallstruktur, die Anordnung der Indium-Atome in einer kubisch dichtesten Packung, wohingegen die Zinkatome in der hexagonal dichtesten Packung

vorliegen. Auf Grund der vergleichsweise hohen Dotierungskonzentration der ITO Probe (20 at%) ergibt sich folglich auch ein relativ hoher Zinngehalt (Sn) im entsprechenden Elementverteilungsbild. Da bei AZO lediglich eine Dotierungskonzentration von 0.75 at% verwendet wird, kann das Dotierelement Aluminium nur selten detektiert werden.

Auch der gezielte Einbau von Sauerstofffehlstellen in das Kristallgitter, welcher zur weiteren Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der dotierten Metalloxide eingesetzt wird, kann über ein solches Element-Mapping quantitativ überprüft werden [114]. Im direkten Vergleich der mittels Formiergas behandelten ITO-Probe, sowie der unbehandelten AZO-Probe zeigt sich dieser Unterschied anhand der im Probenbereich detektierten Sauerstoff-Atome. Auf Grund der bereits bei den SNMS-Messungen erwähnten Strukturformeln sollten bei Indium-Oxid (In_2O_3) mehr Sauerstoff- als Indium-Atome detektiert werden. Der Mangel an Sauerstoff ist hierbei auf die bewusst erzeugten Sauerstofffehlstellen zurückzuführen. Im rechten Teilbild der, nicht mittels reduzierendem Formiergas behandelten AZO-Probe wird eine vergleichbare Menge an Zink- und Sauerstoff-Atomen in den entsprechenden Mapping-Bildern der jeweiligen Elemente detektiert. Dies korreliert mit der Strukturformel des dotierten Zinkoxids (ZnO).

Die in diesem Kapitel gezeigten strukturellen Untersuchungen an den infrarot-optisch optimierten ITO- und AZO-Proben der vorliegenden Arbeit spiegeln das wider, was generell als Vorteil der Schichtsysteme, die über ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden, angeführt wird [38]. Hierzu gehört neben der guten Anhaftung zwischen den einzelnen Funktionsschichten eines Mehrschichtsystems, die hohe Gleichmäßigkeit der Dotierung, sowie der Oberflächenrauheit, die auch über große Substratflächen hinweg konstant bleibt. Zudem weisen Sol-Gel-beschichtete Proben eine geringe intrinsische Schichtspannung auf Grund der dicht gepackten, zumeist sphärischen Partikel auf. Durch diese Anordnung kann eine Rissbildung innerhalb der Schichten, hervorgerufen durch Verbiegungen und Verspannungen des Substrats, weitgehend unterbunden werden.

Nach Ermittlung der strukturellen und morphologischen Eigenschaften der infrarot-optisch optimierten, Sol-Gel basierten Funktionsschichten werden diese im Folgenden noch hinsichtlich der elektronischen Schichteigenschaften charakterisiert.

5.3 Elektronische Schichteigenschaften

Die Bestimmung der elektronischen Schichteigenschaften an ausgewählten Proben der vorliegenden Arbeit soll einerseits den bereits in Kap. 2 theoretisch dargestellten physikalischen Zusammenhang der elektrischen und infrarot-optischen Eigenschaften dotierter Metalloxid-Schichten über die Hagen-Rubens-Relation verdeutlichen. Andererseits ist die Kenntnis von elektronischen Parametern, wie der Bandlückenenergie, dem spezifischen Schichtwiderstand, sowie der Ladungsträgerdichte und Ladungsträgermobilität speziell für eine technische Verwendung der optimierten Funktionsschichten im Bereich optoelektronischer Bauteile oder dergleichen notwendig.

5.3.1 Bandlückenenergie

Im Bereich der Energielücke E_{gap} tritt bei den dotierten Metalloxid-Funktionsschichten eine Absorptionskante auf. Auf Grund der spektralen Lage dieses sprunghaften Anstiegs der Absorption ist es möglich, die Energie der optischen Bandlücke mit Hilfe eines Interpolationsverfahrens aus dem Transmissionsspektrum abzuschätzen. Im Folgenden soll dieses Auswerteverfahren am Beispiel der infrarot-optisch optimierten 4-fach beschichteten ITO-Probe, sowie der 11-fach beschichteten AZO-Probe (vgl. Abb. 5.16) veranschaulicht werden.

In Abb. 5.24 sind die Diagramme, die aus den Messungen des gerichtet-hemisphärischen Transmissionsgrades der beiden Proben im visuellen und ultravioletten Spektralbereich erstellt wurden, gezeigt. Der lineare Bereich des jeweiligen Plots wird extrapoliert. Am Schnittpunkt mit der Abszisse, bei verschwindender Absorption ($\alpha(\lambda) \cdot \hbar \cdot \omega = 0$), kann die Bandlückenenergie E_{gap} abgelesen werden.

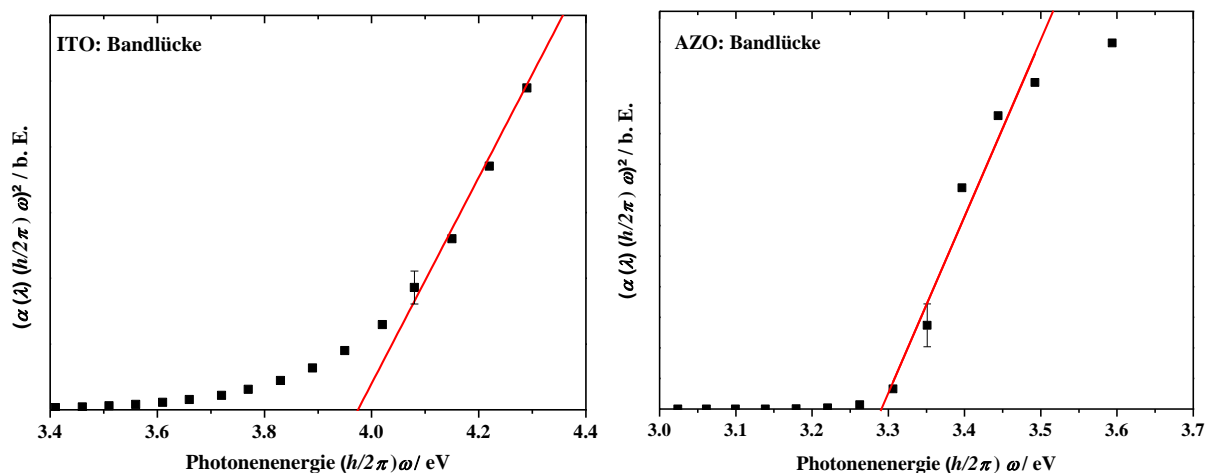


Abb. 5.24: Extrapolationsverfahren zur Bestimmung der Bandlückenenergie. Für die optimierte, 4-fach beschichtete ITO-Probe, sowie die 11-fach beschichtete AZO-Probe aus Kap. 5.1.2.6 ist $(\alpha(\lambda) \cdot \hbar \cdot \omega)^2$ als Funktion der Photonenergie $(\hbar \cdot \omega)$ aufgetragen, wobei $(\hbar = h/2\pi)$ ist.

Die ermittelte Bandlückenenergie der 4-fach beschichteten ITO-Probe liegt bei einem Wert von $E_{\text{gap}/\text{ITO}} = 3.97 \pm 0.12 \text{ eV}$, die der 11-fach beschichteten AZO-Probe wurde mit $E_{\text{gap}/\text{AZO}} = 3.29 \pm 0.10 \text{ eV}$ bestimmt [114]. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Bandlückenenergie kann mit rund 3% abgeschätzt werden. Dieser Wert ergibt sich aus der Auswertegenauigkeit des verwendeten Verfahrens, sowie der Genauigkeit der Daten aus den Transmissionsmessungen.

Vergleicht man die ermittelten Bandlückenenergien der beiden Proben mit Literaturangaben für die jeweiligen undotierten Metalloxide ($E_{\text{gap}/\text{In}_2\text{O}_3} = 3.75 \text{ eV}$, $E_{\text{gap}/\text{ZnO}} = 3.20 \text{ eV}$), so weist der gemessene Wert jeweils eine geringfügig höhere Anregungsenergie auf. Dieser Effekt lässt sich auf den in Kap. 2.3 beschriebenen Burstein-Moss-Effekt zurückführen.

Aus der Literatur sind für Zinn-dotiertes Indiumoxid Bandlückenenergien von 3.7 – 4.3 eV bekannt (z.B.: [93], [64]). Für Aluminium-dotiertes Zinkoxid werden Bandlücken zwischen

3.2 und 3.6 eV angegeben (z.B.: [83], [178]). Die Werte variieren jedoch stark. Dies liegt unter anderem an unterschiedlichen Mess- und Auswertemethoden. Neben dem gezeigten Verfahren, bei dem die Absorptionskante als Folge der Energielücke im Anregungsspektrum der Elektronen betrachtet wird, gibt es natürlich noch weitere Möglichkeiten die Bandlückenenergie zu bestimmen. Diese beruhen beispielsweise auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem die Spektren eine Abhängigkeit des elektrischen Stroms von der Energie des eingestrahlten Lichts zeigen. Eine noch exaktere Auswertegenauigkeit liefert die Photoelektronen Spektroskopie (PES), genauer die winkelaufgelöste PES („*angle resolved photoelectron spectroscopy*“, ARPES), bei der nicht nur die Energie der Photoelektronen, sondern auch der Winkel, unter dem diese die Probe verlassen, gemessen wird. Auf diese Weise ist eine Bestimmung der Energie-Impulsbeziehung des Elektrons im Festkörper, also die Darstellung der Bandstruktur möglich. Zu dem Aspekt der verschiedenen Auswerteverfahren müssen unterschiedliche Herstellungsverfahren der Proben, Variationen der Dotierungsgrade, sowie Abweichungen in relevanten Prozessparametern wie Ausheiztemperatur und Gasatmosphäre berücksichtigt werden, so dass ein direkter Vergleich mit anderen Arbeitsgruppen nahezu nicht möglich ist. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Bandlückenenergien der verwendeten dotierten Metalloxide lagen jedoch im Bereich der Literaturangaben und stimmen mit den theoretisch vorhergesagten Werten für entartete Halbleiter-Materialien überein.

5.3.2 Spezifischer Schichtwiderstand

Der Flächenwiderstand R_{sq} der dotierten Metalloxid-Funktionsschichten kann zerstörungsfrei mit Hilfe einer 4-Punkt-Messung bestimmt werden. Die Umrechnung des gemessenen Widerstands der Probenfläche in den spezifischen Schichtwiderstand erfolgt mit Kenntnis der Funktionsschichtdicke nach Gleichung (3.13). Da diese Messmethode keine spezielle Probenpräparation erfordert, wurden die spezifischen Schichtwiderstände überwiegend nach diesem Verfahren ermittelt.

Zur Verifizierung dieser Ergebnisse und für eine weitere Auswertung der elektrischen Schichteigenschaften der besten, infrarot-optisch optimierten Proben, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die elektrische Leitfähigkeit nach der van der Pauw-Methode an einer symmetrischen Kleeblatt-Struktur durchgeführt. Für dieses Verfahren mussten die Funktionsschichten speziell präpariert werden. Hierfür wurden die in Kap. 5.1.2.6 gezeigten, 4-fach beschichteten ITO- und 11-fach beschichteten AZO-Proben bis auf das Substrat weg geätzt, so dass nur noch die in Abb. 3.3 gezeigte Struktur stehenblieb. Für die Berechnung des spezifischen Schichtwiderstandes nach dieser Methode wird ebenfalls die Schichtdicke benötigt. Diese kann im Anschluss an die van der Pauw-Messung direkt an den geätzten Kanten der Probengeometrie mittels der bereits gezeigten Profilometer-Messung bestimmt werden.

In Tab. 5.2 sind die nach den beiden Methoden ermittelten Werte für die spezifischen Schichtwiderstände gezeigt. Die spezifischen Widerstände die mittels 4-Punkt-Messung bestimmt wurden, sind hierbei mit einer Unsicherheit von 2 % angegeben. Dieser Wert wird

vom Hersteller für das verwendete System aus Konstant-Stromquelle und Messgriffel angegeben, welches unter anderem auch in der Qualitätskontrolle, sowie für Kalibrierzwecke eingesetzt wird. Die Ungenauigkeiten der Messung nach der van der Pauw-Methode können mit rund 5 % abgeschätzt werden. Neben der Unsicherheit beim Bestimmen der Messgrößen Strom und Spannung kann es zu Inhomogenitäten beim Kontaktieren der Probe kommen. Zudem spielt die Genauigkeit beim Ätzprozess eine entscheidende Rolle. Neben der Exaktheit der Größe der Mess-, sowie der Kontaktflächen kann es durch die Ätzflüssigkeit zu einem Unterlaufen der Schicht kommen, was wiederum eine zusätzliche Unsicherheit einbringt.

Tab. 5.2: Ermittelte spezifische Widerstände der in Kap. 5.1.2.5 diskutierten ITO- und AZO-Proben, die nach verschiedenen Verfahren ermittelt wurden. Zudem sind die Schichtdicken (nur TCO), sowie die nach der Hagen-Rubens-Relation aus den spezifischen Schichtwiderständen ermittelten Reflexionsgrade im infraroten Spektralbereich eingetragen.

Schichtsystem	Anzahl der Funktions-schichten	Schichtdicke (nur TCO) d / nm	Messmethode		Hagen-Rubens-Relation: aus $\rho_{\text{sp}, 4\text{P}}$ berechneter IR-Reflexionsgrad
			4-Punkt-Messung $\rho_{\text{sp}, 4\text{P}} / \Omega \text{ cm}$	van der Pauw $\rho_{\text{sp}, \text{vdP}} / \Omega \text{ cm}$	
ITO	1	110	$3.2 \cdot 10^{-3}$	–	0.16
	2	228	$1.9 \cdot 10^{-3}$	–	0.48
	3	340	$9.6 \cdot 10^{-4}$	–	0.76
	4	451	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.82
AZO	4	384	$5.2 \cdot 10^{-3}$	–	0.34
	8	752	$4.0 \cdot 10^{-3}$	–	0.61
	11	1051	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.75

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten ITO- und AZO-Funktionsschichten erreichen die für das Aufbringungsverfahren typischen Größenordnungen des spezifischen Schichtwiderstands, der für das Sol-Gel-Verfahren bestenfalls in der Größenordnung von 10^{-3} bis $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ liegt [179], [92], [161], [180], [162].

Die Abnahme des spezifischen Schichtwiderstands mit zunehmender Schichtdicke ergibt sich für beide Materialsysteme auf Grund der steigenden Anzahl an freien Elektronen, die zum Ladungstransport beitragen. Vergleicht man die spezifischen Schichtwiderstände der besten, infrarot-optisch optimierten Proben, die nach der 4-Punkt-, sowie der van der Pauw-Methode bestimmt wurden, so zeigt sich auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen den nach beiden Methoden ermittelten Werten.

Insgesamt zeigen die AZO-Funktionsschichten, sowohl bei vergleichbarer Schichtdicke, als auch bei den besten, infrarot-optisch optimierten Proben einen höheren spezifischen Schichtwiderstand als die ITO-Funktionsschichten. Um dieses Verhalten genauer zu

untersuchen, wurde der Zusammenhang zwischen den elektrischen und den infrarot-optischen Eigenschaften, d.h. zwischen spezifischem Schichtwiderstand und der Höhe des Reflexionsgrades im infraroten Spektralbereich über die Hagen-Rubens-Relation erarbeitet. Aus den mittels 4-Punkt-Messung ermittelten Werten des spezifischen Schichtwiderstands kann die Höhe des Reflexionsgrades für Wellenlängen $\lambda > 10 \mu\text{m}$ angegeben werden. Diese nach Gleichung (3.12) berechneten Werte sind ebenfalls aus Tab. 5.2 zu entnehmen.

In Abb. 5.25 sind die bereits in Kap. 5.1.2.5 gezeigten Reflexionsspektren mehrfach beschichteter ITO- und AZO-Proben zu sehen, wobei zusätzlich die nach der Hagen-Rubens-Relation aus den gemessenen spezifischen Schichtwiderständen berechneten Reflexionsgrade im infraroten Wellenlängenbereich eingezeichnet wurden.

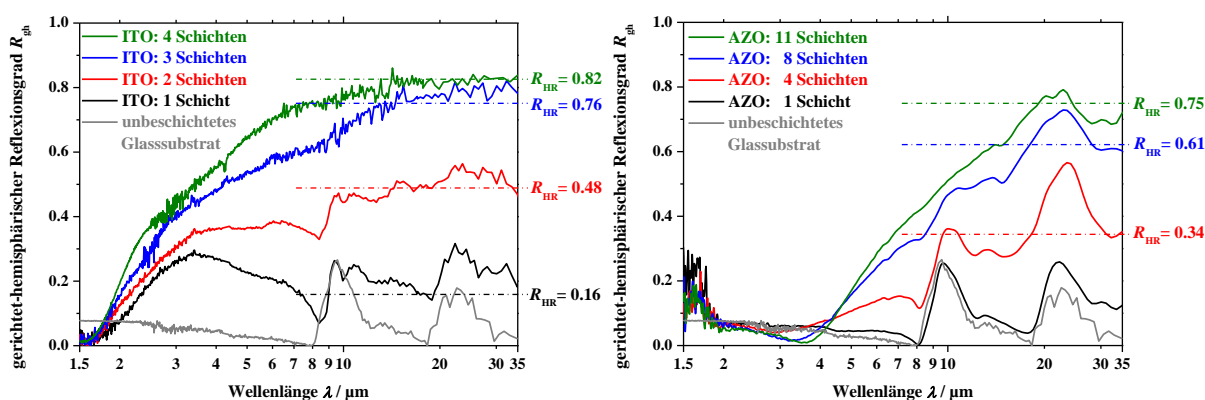


Abb. 5.25: Reflexionsspektren mehrfach beschichteter ITO- und AZO-Proben, die bereits in Kap. 5.1.2.5 diskutiert wurden. Hier wurden zusätzlich die nach Hagen-Rubens für den infraroten Spektralbereich berechneten Reflexionsgrade (vgl. Tab. 5.2) in den Graphen eingezeichnet.

Im Graphen für die ITO-Proben zeigt sich eine sehr gute Korrelation der infrarot-optischen und elektrischen Schichteigenschaften. Bei der 4-fach beschichteten ITO-Probe mit dem geringsten Schichtwiderstand wird der nach Hagen-Rubens berechnete Reflexionsgrad exakt erreicht. Auch bei der 2- und 3-fach beschichteten ITO-Probe stimmt der Verlauf des gemessenen Reflexionsgrads mit der aus dem spezifischen Schichtwiderstand berechneten Höhe für den infraroten Spektralbereich sehr gut überein. Lediglich die 1-fach beschichtete ITO-Probe weist größere Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem IR-Reflexionsgrad auf.

Bei den AZO-Proben lässt sich ebenfalls eine Korrelation der infrarot-optischen und elektrischen Schichteigenschaften erkennen. Hier stimmt die berechnete Höhe des IR-Reflexionsgrades für die 11-fach beschichtete AZO-Probe gut mit dem maximalen Wert des Reflexionsgrades im gemessenen Verlauf überein. Bei der 4- und 8-fach beschichteten AZO-Probe liegt der mittlere Wert des gemessenen Reflexionsgrades in etwa auf der Höhe des mit Hilfe der spezifischen Schichtwiderstände berechneten Reflexionsgrades im Infraroten.

Der Grund für die größeren Abweichungen bei den AZO-Proben liegt in der niedrigeren Ladungsträgerdichte und damit in der geringeren Anzahl der freien Ladungsträger, die zum Elektronentransport innerhalb der Schicht beitragen, begründet. Dies zeigt sich zum einen im

höheren spezifischen Schichtwiderstand der AZO-Funktionsschichten. Zum anderen spiegelt sich die niedrigere Ladungsträgerdichte in dem, im Vergleich zu ITO späteren Anstieg des gemessenen Reflexionsgrades, sowie in der geringeren maximalen Höhe des erreichten Reflexionsgrades der Funktionsschichten wider.

Die vergleichsweise geringere Zahl der freien Ladungsträger, die zum Elektronentransport innerhalb der AZO Funktionsschicht beitragen sind auch der Grund für die Unterschiede im spektralen Verlauf der in Abb. 5.25 gezeigten Reflexionsgradspektren der mehrfachbeschichteten ITO- und AZO-Proben. Während bei den ITO-Proben bereits ab 3 Funktionsschichten ein Verlauf des Reflexionsgrads ersichtlich ist, der von einem steilen Anstieg im Bereich der Plasmawellenlänge direkt in ein Plateau-artiges Maximum im infraroten Spektralbereich übergeht, zeigt sich bei den AZO-Funktionsschichten selbst bei der 11-fach beschichteten Probe ein Einknicken im Verlauf des Reflexionsgrads bei ca. 25 μm . Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass noch keine ausreichend hohe Anzahl an freien Ladungsträgern in der Funktionsschicht vorhanden ist, um den Einfluss des Ionengitters vollständig zu überlagern. Diese Annahme wird durch [181] bestätigt. In dieser Veröffentlichung wird gezeigt, dass für Zinkoxid bei einer Ladungsträgerdichte unterhalb von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ das charakteristische Reflexionsverhalten eines Ionenkristalls beobachtet wird. Selbst bei einer Ladungsträgerdichte von $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eines, im Falle dieser Veröffentlichung gezeigten Indium-dotierten Zinkoxids ist der Einfluss des Ionenkristalls anhand des Einknickens im spektralen Verlauf des Reflexionsgrads noch ersichtlich.

Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurden die Ladungsträgerdichten der 4-fach beschichteten ITO-, sowie der 11-fach beschichteten AZO-Probe mit Hilfe von Hall-Messungen an den nach van der Pauw präparierten Funktionsschichten bestimmt.

5.3.3 Hall-Messung

An den kontaktierten, sowie nach van der Pauw mit einer Kleeblatt-Struktur präparierten Proben wurde im Anschluss an die Messung des spezifischen Widerstands eine Hall-Messung durchgeführt, um die Anzahl der freien Ladungsträger, sowie die Ladungsträgermobilität zu ermitteln. Aus der gemessenen Hall-Spannung U_H , der angelegten Magnetfeldstärke B , sowie der angelegten Stromstärke I kann mit Hilfe der Schichtdicke die Ladungsträgerdichte N_L der Funktionsschicht nach den Gleichungen (3.15) und (3.16) ermittelt werden. Zusätzlich kann mit Hilfe von Gleichung (3.17) die Beweglichkeit der freien Ladungsträger innerhalb der Funktionsschicht abgeschätzt werden.

Die aus der Hall-Messung berechneten Werte der Ladungsträgerdichte, sowie der Elektronenmobilität der infrarot-optisch optimierten 4-fach beschichteten ITO- und 11-fach beschichteten AZO-Probe sind aus Tab. 5.3 zu entnehmen. Die Unsicherheiten der Hall-Messung ergeben sich in Anlehnung an die vorstehend beschriebene van der Pauw-Methode. Für die Bestimmung der Ladungsträgerdichte, sowie der Ladungsträgermobilität erhält man jedoch eine etwas größere Messunsicherheit von rund 10 %. Neben der bereits beschriebenen Unsicherheit beim Bestimmen der Messgrößen Strom und Spannung, den Inhomogenitäten bei der Kontaktierung, sowie der Genauigkeit des Ätzprozesses spielt bei der Hall-Messung

das angelegte Magnetfeld eine entscheidende Rolle. Die Höhe der benötigten Magnetfeldstärke ($B > 1.2 \text{ T}$), deren exakte Bestimmung, sowie die Homogenität der resultierenden Feldlinien sind Unsicherheiten bei der Bestimmung der Messwerte über dieses Verfahren. Dennoch erhält man eine sehr gute Abschätzung für die Ladungsträgerdichte und die Mobilität der freien Elektronen innerhalb der untersuchten Funktionsschichten.

Tab. 5.3: Ermittelte Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit der infrarot-optisch optimierten 4-fach beschichteten ITO, sowie 11-fach beschichteten AZO-Probe. Zudem sind die Schichtdicken, die aus der van der Pauw-Methode gewonnenen spezifischen Schichtwiderstände der Proben, sowie die nach Gleichung (2.43) berechneten Plasmawellenlängen der beiden Systeme aufgeführt.

	Anzahl der Metall- oxid- schichten	Schicht- dicke (nur TCO) d / nm	Spezifischer Widerstand: van der Pauw $\rho_{\text{sp, vdP}} / \Omega \text{ cm}$	Ladungs- träger- dichte: N_L / cm^{-3}	Ladungs- träger- mobilität: $\mu / \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$	Plasma- wellen- länge: $\lambda_P / \mu\text{m}$
ITO	4	451	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{20}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	4.3
AZO	11	1051	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{19}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	1.8

Die Ladungsträgerdichte und damit die Anzahl der freien Ladungsträger liegt bei der besten ITO-Probe mit 4 Einzelschichten und einer Funktionsschichtdicke von ca. 450 nm um eine Zehnerpotenz höher, als bei der vergleichbaren besten AZO-Probe mit 11 Einzelschichten und einer resultierenden Funktionsschichtdicke von etwa 1050 nm. Die höhere Dotierkonzentration, sowie die Anzahl der bewusst erzeugten Sauerstofffehlstellen liefern im ITO-System mehr freie Elektronen, die zum Ladungstransport in der Funktionsschicht beitragen. Dies wird zudem durch die strukturellen Eigenschaften der ITO-Funktionsschichten, d.h. die dichter aneinander liegenden Partikel, die einen guten Ladungstransport ermöglichen, begünstigt. Darüber hinaus wird die zuvor getroffene Annahme bestätigt, dass selbst bei der 11-fach beschichteten AZO-Probe noch immer keine ausreichende Anzahl an freien Ladungsträgern vorhanden ist, um Einflüsse des Ionen-Kristalls vollständig zu überlagern.

Die ermittelten Ladungsträgerdichten stimmen hervorragend mit den Literaturangaben für die beiden Metalloxide überein [161], [180]. Im Rahmen der Untersuchungen zur Ladungsträgermobilität liegt der ermittelte Wert für die 4-fach beschichtete ITO-Probe bei $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Hier zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit Veröffentlichungen anderer Arbeitsgruppen, die sich mit Sol-Gel-beschichteten ITO-Systemen beschäftigen (vgl. [36]). Demgegenüber konnte die Mobilität der 11-fach beschichteten AZO-Probe mit einem Wert von $4.9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ bestimmt werden. Der Grund für die geringere Ladungsträgermobilität innerhalb der ITO-Probe kann über die höhere Ladungsträgerdichte begründet werden. Die deutlich größere Anzahl freier Ladungsträger in der Funktionsschicht führt zu einer Verringerung der Mobilität, was zudem durch die geringere Schichtdicke der ITO-Probe begünstigt wird. Dieser Effekt wird durch das Gesetz von Johnson und Lark-Horovitz beschrieben. Es besagt, in welchem Umfang die

Ladungsträgermobilität in stark entarteten Halbleitern zurückgeht, wenn sich die Ladungsträgerdichte im Material erhöht [182].

Nach Gleichung (2.43) lässt sich mit Hilfe der Ladungsträgerdichte N_L die spektrale Lage der Plasmawellenlänge berechnen. In Anlehnung an [62] wurde für die Berechnung bei ITO auf Grund der höheren Anzahl freier Ladungsträger eine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_\infty = 4$ und eine effektive Masse $m_{\text{eff}} = 0.4 \cdot m_e$ angenommen. Für AZO wurde eine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_\infty = 3$ und eine effektive Masse $m_{\text{eff}} = 0.3 \cdot m_e$ zugrunde gelegt. Die ermittelten Werte der Plasmawellenlänge für die vorstehend diskutierten Proben sind ebenfalls aus Tab. 5.3 zu entnehmen.

Auf Grund der deutlich höheren Ladungsträgerdichte liegen die Plasmakante, und damit auch der Punkt, ab dem der Reflexionsgrad schlagartig ansteigt, für die ITO-Probe bei kürzeren Wellenlängen im nahen Infrarotbereich. Dies spiegelt sich, wie bereits erwähnt, auch im geringeren spezifischen Widerstand der ITO-Probe gegenüber der AZO-Probe wider. Dieses Verhalten wird im folgenden Kapitel anhand einer ausführlichen Korrelation der IR-optischen und elektrischen Eigenschaften der Funktionsschichten näher beleuchtet.

5.4 Korrelation IR-optischer und elektrischer Eigenschaften der Funktionsschichten

Im Theorieteil der vorliegenden Arbeit wurde der physikalische Zusammenhang zwischen den infrarot-optischen und elektronischen Schichteigenschaften ausführlich dargestellt. In den vorstehenden Kapiteln der Auswertung war diese Korrelation bereits an verschiedenen Stellen ersichtlich, konnte jedoch auf Grund der Fokussierung auf die dort diskutierten Messergebnisse nicht umfassend dargestellt werden. Im Folgenden soll deshalb dieser Zusammenhang am Beispiel einer 4-fach beschichteten ITO- und 11-fach beschichteten AZO-Probe noch einmal explizit vorgestellt werden.

Dies geschieht zunächst anhand der gemessenen Spektren der beiden infrarot-optisch optimierten Proben, die bereits in Kap. 5.1.2.6 gezeigt wurden. Anschließend wird der Verlauf des spektralen Reflexionsgrads theoretisch modelliert und über eine Parametervariation an den tatsächlich gemessenen Reflexionsgrad der infrarot-optisch optimierten Proben angefügt.

In Tab. 5.4 sind die maßgeblichen Messergebnisse der besten 4-fach beschichteten ITO- und 11-fach beschichteten AZO-Proben noch einmal zusammenfassend gegenübergestellt.

Tab. 5.4: Zusammenfassung der maßgeblichen Messergebnisse der besten 4-fach beschichteten ITO- und 11-fach beschichteten AZO-Proben. Beide Metalloxid-Systeme wurden auf einer Silica-Diffusionsbarriere-Schicht abgeschieden.

		<u>ITO</u>	<u>AZO</u>
		4-fach beschichtet	11-fach beschichtet
Visueller Transmissionsgrad	T_{VIS}	0.85	0.88
Thermischer Gesamtemissionsgrad	ϵ_{ges}	0.19	0.39
Dotierungskonzentration	$k / \text{at}\%$	20	0.75
Schichtdicke Silica-Diffusionsbarriere	$d_{\text{SDB}} / \text{nm}$	200	200
Schichtdicke Metalloxid-Funktionsschicht	$d_{\text{TCO}} / \text{nm}$	450	1050
Mittlere Oberflächenrauheit	rms / nm	0.3	2.4
Bandlückenenergie	$E_{\text{gap}} / \text{eV}$	3.97	3.29
Spezifischer Schichtwiderstand	$\rho_{\text{sp}} / \Omega \cdot \text{cm}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
Ladungsträgerdichte	$N_{\text{L}} / \text{cm}^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{20}$	$5.4 \cdot 10^{19}$
Plasmawellenlänge	$\lambda_{\text{p}} / \mu\text{m}$	1.8	4.3
Ladungsträgermobilität	$\mu / \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$

Basierend auf den gemessenen Werten der optimierten Proben lassen sich markante Punkte im Verhalten der spektralselektiven Funktionsschichten ermitteln. In Abb. 5.26 sind deshalb die gemessenen Kurven der optimierten 4-fach beschichteten ITO-, sowie der 11-fach beschichteten AZO-Probe gezeigt, wobei die berechneten Werte zusätzlich in den entsprechenden Graphen markiert sind.

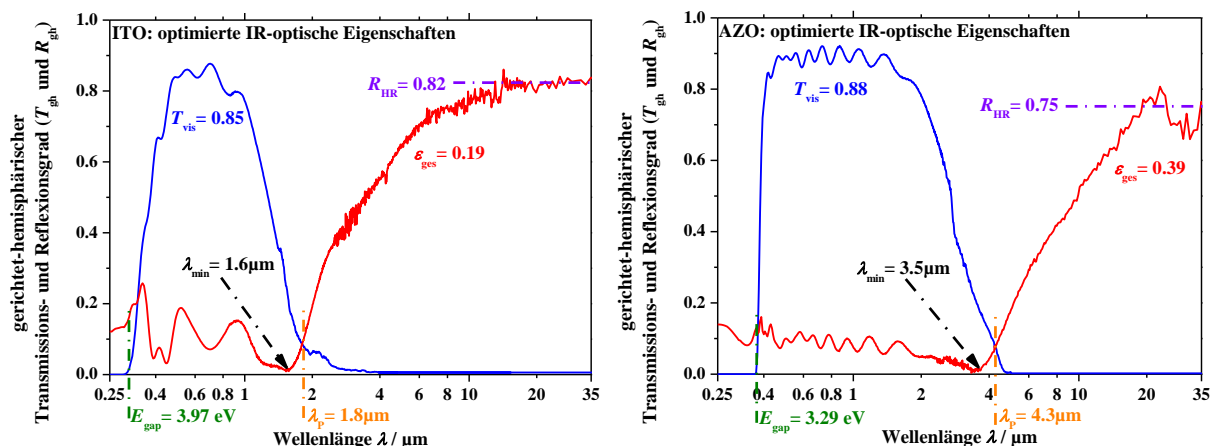


Abb. 5.26: Spektralselektives Verhalten einer infrarot-optisch optimierten 4-fach beschichteten ITO- (linker Graph), sowie einer 11-fach beschichteten AZO-Probe (rechter Graph) in Abhängigkeit von der Wellenlänge von 0.25 bis 35 μm . Zur Veranschaulichung der Korrelation der elektrischen und infrarot-optischen Eigenschaften sind zudem markante Punkte im Spektrum hervorgehoben.

Der transparente Bereich einer dotierten Metalloxid-Funktionsschicht ist zum UV-Bereich hin durch die optische Bandlücke begrenzt. Anhand der ermittelten Werte für die Bandlückenenergie der ITO- und AZO-Probe lässt sich nach der Formel:

$$\lambda_{E_{\text{gap}}} = \frac{h \cdot c}{E_{\text{gap}}}, \quad (5.3)$$

die entsprechende Wellenlänge im Spektrum ermitteln. Für die ITO-Probe ergibt sich hierbei ein Wert von $\lambda_{E_{\text{gap}}/\text{ITO}} = 312 \text{ nm}$, für die AZO-Probe errechnet sich diese Wellenlänge zu $\lambda_{E_{\text{gap}}/\text{AZO}} = 376 \text{ nm}$. Beide Werte sind durch die grünen Linien in den jeweiligen Graphen markiert. Unterhalb dieser Wellenlängen bzw. für Energien oberhalb der ermittelten E_{gap} zeigt sich die fundamentale Absorption der optischen Bandlücke des Halbleitermaterials, so dass die Transmission gegen Null geht.

Im spektralen Verlauf zu größeren Wellenlängen hin zeigt das dotierte Metalloxid ein dielektrisches Verhalten und weist auf Grund der geringen Absorption im visuellen Spektralbereich eine hohe Transmission (blaue Kurven) auf. Dies geht einher mit einer geringen Reflexion in diesem Wellenlängenbereich (rote Kurven). Die bereits erwähnten schichtdickenabhängigen Interferenzen, sowie die unterschiedlichen Werte des komplexen Brechungsindex von Mehrschichtsystem, Substrat und Umgebung führen zu den beobachteten Oszillationen im Transmissions- und Reflexionsspektrum.

Während der Wert des gerichtet-hemisphärischen Transmissionsgrades mit steigender Wellenlänge abnimmt, kommt es im Verlauf des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades zu einem Minimum λ_{min} (gekennzeichnet durch einen schwarzen Pfeil in den jeweiligen Graphen) ab dem der Reflexionsgrad wieder ansteigt. Über die Gleichung [183]:

$$\lambda_p = \lambda_{\min} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_{\infty}}{(\epsilon_{\infty} - 1)}} , \quad (5.4)$$

kann die spektrale Lage der Plasmawellenlänge zusätzlich überprüft werden. Dieses Verfahren ist jedoch nur als Ergänzung zu der vorstehend gezeigten Berechnung über die, mittels Hall-Effekt ermittelte Ladungsträgerdichte anzuwenden, da eine exakte Bestimmung von λ_{\min} teilweise nur schwer möglich und zudem mit einer relativ hohen Unsicherheit behaftet ist [184].

In den in Abb. 5.26 gezeigten Spektren der ITO- und AZO-Probe zeigt sich ein sehr deutliches Minimum im Reflexionsgrad. Für die 4-fach beschichtete ITO-Probe liegen die abgelesenen Werte bei $\lambda_{\min/ITO} = 1.6 \mu\text{m}$ und für die 11-fach beschichtete AZO-Probe bei $\lambda_{\min/AZO} = 3.5 \mu\text{m}$. Die daraus nach Gleichung (5.4) berechneten Werte der Plasmawellenlänge stimmen exakt mit den über die Ladungsträgerdichte ermittelten Werten überein, so dass für die vorliegenden Proben eine Plasmawellenlänge von $\lambda_{p/ITO} = 1.8 \mu\text{m}$ und $\lambda_{p/AZO} = 4.3 \mu\text{m}$ angenommen werden kann. Diese beiden Werte sind durch die orangen Linien in den entsprechenden Graphen markiert.

Hieraus ergibt sich der maximale transparente Bereich der dotierten Metalloxide. Dieser ist zum ultravioletten Wellenlängenbereich hin durch die spektrale Lage der optischen Bandlücke und zum Infraroten durch die Plasmawellenlänge begrenzt. Die Abweichungen der gezeigten Transmissionsgrad-Spektren von diesem maximal möglichen transparenten Bereich ergeben sich durch die in Kap. 5.2 gezeigten strukturellen Eigenschaften der vorliegenden Metalloxid-Proben. Diese weisen, wie bereits erläutert, eine Porosität im Bereich von 30 %, sowie eine polykristalline Schichtausbildung auf. Zudem haben die Kristallit- bzw. Partikelgröße, sowie Streueffekte innerhalb des Mehrschichtsystems Einflüsse auf den spektralen Verlauf des Transmissionsgrades.

Für größere Wellenlängen bis weit in den infraroten Spektralbereich wird das Verhalten der dotierten Metalloxide maßgeblich durch den spezifischen Widerstand, sowie die Anzahl der freien Ladungsträger, die zur elektrischen Leitung in der Funktionsschicht beitragen, geprägt. Abhängig von der Ladungsträgerdichte zeigen die Proben eine mit metallischen Schichten vergleichbar hohe Reflexion. Wie bereits gezeigt wurde, kann mit Gleichung (3.12) über die Hagen-Rubens-Relation die Höhe des erreichbaren Reflexionsgrads im infraroten Spektralbereich mit Hilfe des spezifischen Widerstands und der Funktionsschichtdicke berechnet werden. Die ermittelten Werte für die 4-fach beschichtete ITO-Probe, sowie die 11-fach beschichtete AZO-Probe sind als violette Linie in den entsprechenden Graphen markiert.

Auf Grund des höheren spezifischen Schichtwiderstands, sowie der geringeren Anzahl an freien Ladungsträgern in der Funktionsschicht steigt der Reflexionsgrad der besten AZO-Probe im Vergleich zur besten ITO-Probe später und weniger steil an, wobei auch der maximal erreichbare Reflexionsgrad geringer ist. Zudem zeigt der spektrale Verlauf des gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrades der AZO-Probe, wie bereits erläutert, einen

Einbruch bei ca. 25 μm . Dieser ist darauf zurückzuführen, dass noch nicht genügend freie Ladungsträger vorhanden sind, um den Einfluss des Ionenkristalls vollständig zu überlagern.

Über die Berechnung der vorstehend gezeigten Werte ist es demnach möglich, das spektrale Verhalten der dotierten Metalloxid-Halbleiter anhand markanter Punkte zu erfassen und damit relevante Bereiche über die ermittelten Parameter aus infrarot-optischer und elektrischer Schichtcharakterisierung miteinander zu korrelieren.

Darüber hinaus kann mit Hilfe der in Kap. 2.2 getroffenen Annahmen die maßgeblich auf dem Drude-Modell basieren, eine theoretische Modellierung des Verlaufs des Reflexionsgrades im infraroten Spektralbereich vorgenommen werden. In die mathematische Modellierung gehen hierbei die bereits für die Berechnung der Plasmawellenlänge verwendeten Werte für die effektive Masse m_{eff} und die Dielektrizitätskonstante im Unendlichen ε_{∞} ein. Die für das jeweils vorliegende Material charakteristische Streuzeit τ wurde in Anlehnung an [170], [185] gewählt. Für den Fit wurde demnach die Ladungsträgerdichte in einem größeren Bereich variiert, um die experimentell ermittelten Werte aus der Hall-Messung zu validieren.

In Abb. 5.27 ist für das ITO- und AZO-System der jeweilige Fit mit der bestmöglichen Übereinstimmung zu dem gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad der infrarot-optisch optimierten 4-fach beschichteten ITO- und 11-fach beschichteten AZO-Probe gezeigt (rote Kurven). Zudem sind die Abweichungen der theoretisch modellierten Verläufe für eine um $\pm 0.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $\pm 0.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ variierte Ladungsträgerdichte dargestellt (blaue und grüne Kurven). Diese Änderung der Ladungsträgerdichte entspricht bei sonst unveränderten Werten von m_{eff} und ε_{∞} einer Variation der spektralen Lage der Plasmawellenlänge von lediglich $\pm 4 \%$.

Die verwendeten Fit-Parameter sind für das jeweilige Metalloxidsystem in den entsprechenden Graphen angegeben.

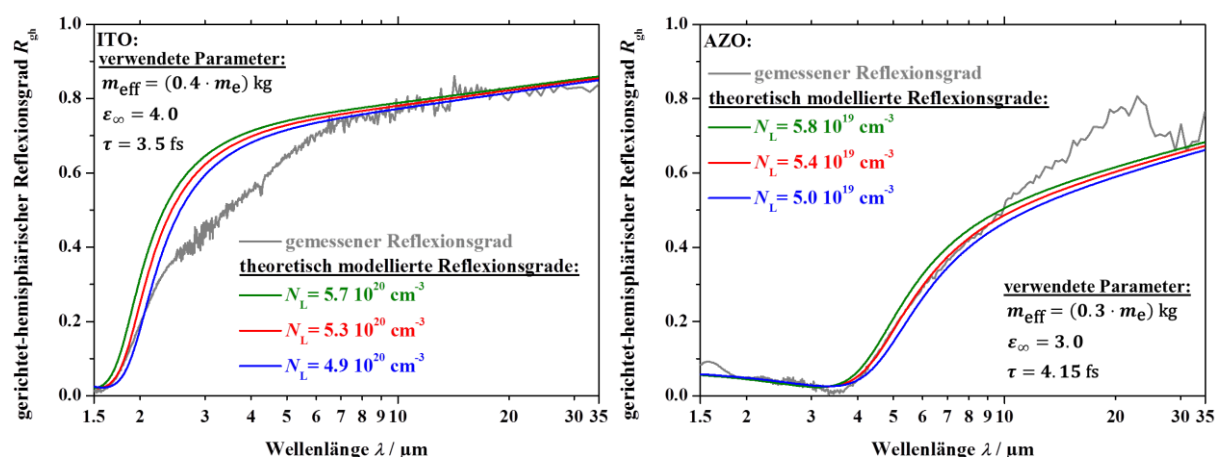


Abb. 5.27: Vergleich der spektralen Verläufe theoretisch modellierter Reflexionsgrade mit dem tatsächlich gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad am Beispiel der infrarot-optisch optimierten 4-fach beschichteten ITO- (linker Graph), sowie der 11-fach beschichteten AZO-Probe (rechter Graph) in Abhängigkeit von der Wellenlänge von 1.5 – 35 μm . Die für die mathematische Modellierung verwendeten Parameter sind zusätzlich in den jeweiligen Graphen notiert.

Sowohl für die 4-fach beschichtete ITO-Probe, als auch für die 11-fach beschichtete AZO-Probe zeigt sich in weiten Bereichen eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf des gemessenen gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrads. Die dem theoretischen Verlauf des bestmöglichen Fits zugrunde liegende Ladungsträgerdichte stimmt für beide Materialsysteme hervorragend mit der über die Hall-Messung ermittelten Anzahl an freien Ladungsträgern überein.

Die Abweichungen zwischen theoretisch modelliertem und gemessenem Reflexionsgrad der ITO-Funktionsschicht sind in erster Linie auf die Struktur der mittels Sol-Gel Verfahren beschichteten Probe zurückzuführen, die im Fit nicht berücksichtigt wird. Wie sich gezeigt hat, liegen die Kristallite in der Funktionsschicht sehr dicht beieinander. Dennoch kommt es zu Streuungen an Störstellen innerhalb der Kristallstruktur und damit zu Einschränkungen in der Mobilität der freien Ladungsträger. Zudem resultiert eine gewisse Porosität der Probe, so dass das theoretische Modell, beispielsweise basierend auf der Grundlage eines effektiven Mediums nach Bruggemann oder Maxwell-Garnier [170], [171], um eine effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} erweitert werden müsste, die die tatsächliche Struktur der Probe berücksichtigt.

Auch bei der AZO-Probe sind die Abweichungen unter anderem auf die nicht berücksichtigte Struktur und Porosität der Probe zurückzuführen. Zusätzlich zeigt sich jedoch der bereits mehrfach erwähnte Einfluss des Ionenkristalls im gemessenen Reflexionsspektrum zwischen ca. 10 und 25 μm durch einen, im Vergleich zum theoretisch modellierten Verlauf, erhöhten Reflexionsgrad. Die charakteristische Reflexionsbande des ZnO-Ionenkristalls [181] kann in diesem Spektralbereich auf Grund der zu geringen Anzahl an freien Ladungsträgern nicht vollständig überlagert werden.

Zur vollständigen theoretischen Modellierung der mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellten Proben ist es demnach notwendig, unterschiedliche mathematische Modelle heranzuziehen, die das gezeigte Verhalten im Infraroten, welches maßgeblich von freien Ladungsträgern geprägt ist, um die speziellen Charakteristika der hergestellten Proben erweitern.

Hier ergibt sich folglich ein interessanter Ansatzpunkt für weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet. Auf Grundlage der im Rahmen der vorliegenden Dissertation gezeigten Analyse der infrarot-optischen, elektrischen und strukturellen Charakteristika können diese Fit-Modelle weiter angepasst, und so ein vertieftes Verständnis für die Korrelation der infrarot-optischen, elektrischen und darüber hinaus letztendlich auch strukturellen Schichteigenschaften erlangt werden.

5.5 Fazit

Abschließend sollen an dieser Stelle noch einmal die wesentlichen Forschungsergebnisse und Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst werden. Die Motivation der Dissertation lag in einer umfassenden Analyse der infrarot-optischen, elektrischen und strukturellen Charakteristika spektralselektiver Funktionsschichten auf der Basis dotierter

Metalloxid-Halbleiter. Speziell die infrarot-optische Charakterisierung Sol-Gel basierter Funktionsschichten stellt eine maßgebliche Erweiterung der, den bisherigen Veröffentlichungen zugrundeliegenden Forschungen dar. Diese haben ihren Schwerpunkt überwiegend auf die elektrischen Schichteigenschaften, sowie die Transparenz der Funktionsschichten im sichtbaren Spektralbereich gelegt. Das spektrale Verhalten im thermischen Infrarot bleibt hierbei in den bisherigen Veröffentlichungen zumeist völlig unberücksichtigt.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden deshalb vorrangig die Einflüsse der Sol-Parameter und der Probenpräparation auf die infrarot-optischen Schichteigenschaften untersucht. In zahlreichen parametrischen Studien konnten die einzelnen Schritte des Herstellungsprozesses im Hinblick auf einen möglichst hohen Reflexionsgrad, respektive einen möglichst geringen thermischen Emissionsgrad verbessert werden.

Eine thermogravimetrische Untersuchung dieser optimierten Beschichtungslösungen brachte Aufschluss über die genauen Reaktionstemperaturen der Zinn-dotierten Indiumoxid-, sowie Aluminium-dotierten Zinkoxid-Sole. Basierend auf diesen Erkenntnissen konnte für beide Systeme ein auf das jeweilige Metalloxid angepasster Zwischen- und Endheizprozess erarbeitet werden, der die gewünschten spektralselektiven Eigenschaften der Funktionsschichten hervorbringt. XRD-Messungen und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen, dass es sich bei den hergestellten Proben um polykristalline Metalloxid-Funktionsschichten mit einer, für das jeweilige transparent-leitfähige Oxid, typischen Kristallstruktur handelt.

Im Verlauf der Optimierung der Probenpräparation hat sich gezeigt, dass eine Variation der Anzahl der Funktionsschichten und damit verbunden eine Anpassung der Schichtdicke des verwendeten dotierten Metalloxids die höchsten Einflüsse auf die infrarot-optischen Eigenschaften zeigt. Durch Kombination der in der Analyse der Sol-Parameter und Probenpräparation gewonnenen Erkenntnisse konnten infrarot-optisch optimierte spektralselektive Funktionsschichten hergestellt werden. Eine umfassende infrarot-optische Charakterisierung der optimierten Proben ergab, dass der thermische Gesamtemissionsgrad ϵ_{ges} eines Glassubstrats durch die Beschichtung deutlich gesenkt werden kann, wobei die visuelle Transparenz nur geringfügig beeinflusst wird. Im Falle des Zinn-dotierten Indiumoxid-Systems genügt eine vierfache Beschichtung mit einer Schichtdicke des Metalloxids von rund 450 nm um den Emissionsgrad von 0.89 auf unter 0.20 zu senken. Beim Aluminium-dotierten Zinkoxid liegt das Optimum bei einer rund 1 μm dicken Metalloxid-Beschichtung, bestehend aus 11 Einzelschichten, die den thermischen Emissionsgrad der Oberfläche auf unter 0.40 senkt. Mit den beiden, im Rahmen der Dissertation verwendeten dotierten Metalloxiden ist es demnach möglich, über einen Sol-Gel Prozess niedrigemittierende Beschichtungen, sogenannte low-e Schichten zu erzeugen.

Im Anschluss an die ausführliche Charakterisierung der verschiedenen Einflüsse auf die IR-optischen Schichteigenschaften wurden die optimierten Proben hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften untersucht. Mittels rasterelektronen- und rasterkraft-mikroskopischer Aufnahmen konnten Einblicke in die Schichtstruktur und Oberflächenbeschaffenheit der

erzeugten Funktionsschichten gewonnen werden. Bedingt durch dicht beieinanderliegende Kristallite in der Funktionsschicht zeigen beide Metalloxidsysteme eine geringe Porosität, wodurch eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit gewährleistet ist. In Folge der, relativ zur ermittelten Schichtdicke geringen Kristallitgröße der ITO- und AZO-Proben resultiert eine homogene Oberflächenstruktur mit gleichmäßig angeordneten Partikeln und einer geringen Oberflächenrauheit, ohne dass Ungleichmäßigkeiten oder Defekte im Mehrschichtaufbau erkennbar sind.

Zusätzlich konnte die Homogenität der Funktionsschichten mit Hilfe von SNMS- und EDX-Messungen verifiziert werden. Die SNMS-Messungen zeigten hierbei eine homogene Verteilung der maßgeblichen Atome im Tiefenprofil der Beschichtungen. Mit Hilfe eines EDX-Mappings wurde eine Element-Verteilung in den oberflächennahen Bereichen erstellt. Hierüber konnte sowohl die Homogenität des Oberflächenprofils, als auch der Einfluss der reduzierenden Behandlung zur bewussten Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter quantifiziert werden.

Abschließend wurden die elektronischen Schichteigenschaften der infrarot-optisch optimierten Proben bestimmt. Hierbei konnte ein Zusammenhang der infrarot-optischen und elektrischen Schichteigenschaften über die Hagen-Rubens-Relation für die ITO- und AZO-Mehrschichtsysteme aufgezeigt werden. Mit Kenntnis der Schichtdicke wurden an einer optimierten 4-fach beschichteten ITO-, sowie einer 11-fach beschichteten AZO-Probe Leitfähigkeitsmessungen mit Hilfe einer van der Pauw-Geometrie durchgeführt und darüber der spezifische Schichtwiderstand bestimmt. Die Hall-Messung an der gleichen Geometrie lieferte die Ladungsträgerdichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit der infrarot-optisch besten Proben. Über die Anzahl der freien Ladungsträger war es möglich, die spektrale Lage der Plasmawellenlänge zu ermitteln.

Basierend auf den ermittelten Werten der optimierten Beschichtungen im Bereich der elektronischen Charakterisierung war es zudem möglich, das spektrale Verhalten dieser dotierten Metalloxid-Halbleiter Funktionsschichten anhand charakteristischer Punkte einzugrenzen und damit relevante Bereiche über die Parameter aus infrarot-optischer und elektrischer Schichtcharakterisierung miteinander zu korrelieren.

Darüber hinaus konnte mit Hilfe der in den physikalischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit getroffenen Annahmen eine theoretische Modellierung des Verlaufs des Reflexionsgrades der besten ITO- und AZO-Proben im infraroten Spektralbereich gezeigt werden, der in weiten Bereichen eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten, gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad liefert.

Die erzielten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bieten demnach zahlreiche, potentiell interessante Einsatzmöglichkeiten für die entwickelten und über einen Sol-Gel-Prozess applizierten, spektralselektiven Funktionsschichten auf der Basis dotierter Metalloxid-Halbleiter.

6 Ausblick

Transparente und elektrisch leitfähige Beschichtungen bieten ein großes technisches und wirtschaftliches Potential. Basierend auf den spektralselektiven Eigenschaften der dotierten Halbleiter, die durch ein hohes Transmissionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich, sowie durch ein hohes Reflexionsvermögen im Infraroten ausgezeichnet sind, erschließen sich zusätzliche Anwendungsgebiete wie etwa niedrigemittierende Beschichtungen für Architekturglas oder low-e Schichten für Solarabsorber. Da Indium, der Hauptbestandteil des derzeit leistungsfähigsten Metalloxids ITO, nur begrenzt verfügbar ist und sich der Rohstoffpreis zudem in den vergangenen Jahren extrem verteuert hat, ist die weitere Entwicklung von kostengünstigeren Alternativen wie beispielsweise dem Aluminium-dotierten Zinkoxid von größter Bedeutung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss einzelner Herstellungsparameter auf die infrarot-optischen Eigenschaften der Funktionsschichten untersucht. Über die Bestimmung relevanter Parameter der optimierten Funktionsschichten, wie beispielsweise der Bandlückenenergie, dem spezifischen Widerstand, sowie der Ladungsträgerdichte konnten die elektronischen und infrarot-optischen Eigenschaften korreliert werden. Basierend auf einem Vergleich von theoretisch modelliertem und gemessenem Reflexionsgrad im Infraroten wurden Ansatzpunkte für weitere Optimierungen dieser Modelle erarbeitet. Speziell in der Korrelation der infrarot-optischen und elektrischen Schichteigenschaften dotierter Metalloxide, sowie in einer entsprechenden Modellierung der tatsächlich gemessenen Schichteigenschaften liegt noch ein großer Forschungsbedarf, der in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht werden sollte. Der Zusammenhang von spezifischem Schichtwiderstand, Ladungsträgerdichte, Ladungsträgermobilität und dem Verlauf des Reflexionsgrades im infraroten Spektralbereich ist in Verbindung mit den strukturellen Eigenschaften der Funktionsschichten ein interessanter Aspekt für weitere Aktivitäten in diesem Gebiet.

Für einen Einsatz derartiger Beschichtungen auf der Außenseite von energiesparenden Architekturverglasungen zur Verringerung des Tauwasserausfalls erscheint es sowohl prozessbedingt, als auch ökonomisch sinnvoll, die Anzahl der Metalloxid-Schichten, speziell bei Aluminium-dotiertem Zinkoxid durch eine angemessene Erhöhung der Einzelschichtdicke, verbunden mit einer weiteren Verringerung des spezifischen Schichtwiderstands zu reduzieren. Zudem sollte die chemische und physikalische Beständigkeit der Funktionsschichten mittels geeigneter Verfahren validiert und gegebenenfalls auf spezielle Anforderungen hin angepasst werden.

Darüber hinaus stehen mittlerweile nasschemische Verfahren im Forschungsschwerpunkt, die bei niedrigen Prozesstemperaturen realisiert werden können und somit nicht auf bestimmte temperaturstabile Substrate wie Glas beschränkt sind. Die Verwendung von TCO-Nanopulvern, die beispielsweise aus den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Beschichtungslösungen gewonnen werden können, erschließt neue Anwendungsfelder und ermöglicht eine insgesamt flexiblere Applikation.

Literaturverzeichnis

- [1] IPCC, „Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC,“ 2007. [Online]. Available: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml. [Zugriff am 31 01 2012].
- [2] IEA, „Energy Technology Perspectives - Presentation to the Press - 1 July 2010,“ International Energy Agency, Washington, USA, 2010.
- [3] BMWi-10, „Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie,“ 28 9 2010. [Online]. Available: <http://www.bmwi.de/BMWi/Navigation/Service/publikationen,did=360808.html>. [Zugriff am 31 01 2012].
- [4] BMWi-07, „Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie,“ 2007. [Online]. Available: <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/eckpunkt-fuer-ein-integriertes-energie-und-klimaprogramm,property=pdf,bereich=bmwi,sprache=de,rwb=true.pdf>. [Zugriff am 31 01 2012].
- [5] BMWi-11, „Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie,“ 2011. [Online]. Available: <http://www.bmwi.de/BMWi/Navigation/Energie/Statistik-und-Prognosen/Energiedaten/gesamtausgabe.html>. [Zugriff am 31 01 2012].
- [6] KfW, „KfW Inlandsförderung - Programmübersicht,“ [Online]. Available: <http://www.kfw.de/kfw/de/Inlandsfoerderung/Programmuebersicht/index.jsp>. [Zugriff am 07 03 2012].
- [7] H. Gläser, „History of the development and industrial production of low thermal emissivity coatings for high heat insulating glass units,“ *Optical Society of America - APPLIED OPTICS*, Bd. 47, Nr. 13, pp. 193-199, 2008.
- [8] M. Hermes, „Klimaschutz verhindert Durchblick,“ *GFF - Zeitschrift für Glas, Fenster, Fassade*, pp. 15-17, 2008.
- [9] R. Gordon, „Criteria for Choosing Transparent Conductors,“ *Material Research Society*, Bd. 08, 2000.
- [10] T. Minami, „Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes,“ *Semicond. Sci. Technol.*, Bd. 20, pp. 35-44, 2005.
- [11] R. Gupta, K. Ghosh und P. Kahol, „Bandgap engineered high mobility indium oxide thin films for photovoltaic applications,“ *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 1315, p. DOI: 10.1557/opl.2011.712, 2011.
- [12] K. N. Pradipta, „Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009.

- [13] S. Heusing, P. de Oliveira, E. Kraker, A. Haase, C. Palfinger und M. Veith, „Wet chemical deposited ITO coatings on flexible substrates for organic photodiodes,“ *Thin Solid Films*, Bd. 518, pp. 1164-1169, 2009.
- [14] B.-Y. Oh, M. Jeong, T. Moon, W. Lee, J. Myoung, J. Hwang und D. Seo, „Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays,“ *Journal of applied physics*, Bd. 99, Nr. 12, 2006.
- [15] T. Hanada, T. Negishi, I. Shiroishi und T. Shiro, „Plastic substrate with gas barrier layer and transparent conductive oxide thin film for flexible displays,“ *Thin Solid Films*, Bd. 518, Nr. 11, p. 3089–3092, 2010.
- [16] T. Gessert, J. Burst, X. Li, M. Scott und T. Coutts, „Advantages of transparent conducting oxide thin films with controlled permittivity for thin film photovoltaic solar cells,“ *Thin Solid Films*, Bd. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.143, 2011.
- [17] A. Verma, F. Khan, D. Kumar, M. Kar, B. Chakravarty, S. Singh und M. Husain, „Sol-gel derived aluminum doped zinc oxide for application as anti-reflection coating in terrestrial silicon solar cells,“ *Thin Solid Films*, Bd. 518, p. 2649–2653, 2010.
- [18] W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Berlin und M. A. De Paoli, „An All-Plastic and Flexible Electrochromic Device Based on Elastomeric Blends,“ *Adv. Mater.*, Bd. Nr. 18, pp. 1522-1525, 1998.
- [19] H. Hartnagel, A. Dawar, A. Jain und C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995.
- [20] A. Forleo, L. Francioso, M. Epifani, S. Capone, A. Taurino und P. Siciliano, „NO₂-gas-sensing properties of mixed In₂O₃-SnO₂ thin films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 490, pp. 68-73, 2005.
- [21] V. Vaishnav, P. Patel und N. Patel, „Preparation and characterization of indium tin oxide thin films for their application as gas sensors,“ *Thin Solid Films*, Bd. 487, pp. 277-282, 2005.
- [22] H. Gläser, *Transparente, elektrisch leitfähige Schichten in Dünnschichttechnologie auf Flachglas (Kap 5.1)*, Schorndorf: Verlag Karl Hofmann, 1999, pp. 134-165.
- [23] M. Angelopoulos, „Conducting polymers in microelectronics,“ *IBM Journal of Research and Development*, Bd. 45, Nr. 1, pp. 57-75, 2001.
- [24] M. Terrones, „Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes,“ *Annual Review of Materials Research*, Bd. 33, pp. 419-501, 2003.
- [25] M. Castro, N. Al-Dahoudi, P. de Oliveira und H. Schmidt, „Multi-walled carbon nanotube-based transparent conductive layers deposited on polycarbonate substrate,“ *J Nanopart Res*, Bde. %1 von %2DOI 10.1007/s11051-008-9448-2, 2008.
- [26] D. Ginley und C. Bright, „Transparent Conducting Oxides,“ *Materials Research*, Bd. 25, Nr. 8, pp. 15-18, 2000.

- [27] K. Bader, „Ueber die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen,“ *Annalen der Physik*, Bd. 22, pp. 749-766, 1907.
- [28] B. Szyszka, P. Loebmann, A. Georg, C. May und C. Elsaesser, „Development of new transparent conductors and device applications utilizing a multidisciplinary approach,“ *Thin Solid Films*, Bd. 518, Nr. 11, p. 3109–3114, 2010.
- [29] H. Bisht, H. Eun, A. Mehrtens und M. Aegerter, „Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates,“ *Thin Solid Films*, Bd. 351, pp. 109-114, 1999.
- [30] H. Askari und M. Askari, „Physical properties of ITO thin films prepared by DC-magnetron sputtering for Low-E glass,“ *Trends in Advanced Science and Engineering*, Bd. 1, Nr. 2, pp. 16-20, 2011.
- [31] B. Szyszka, Transparent leitfähige Oxide - Übersicht, Würzburg: OTTI - Erste Fachtagung Transparent leitfähige Schichten (TCO), 2007.
- [32] D. Hidayat, T. Ogi, F. Iskandar und K. Okuyama, „Single crystal ZnO:Al nanoparticles directly synthesized using low-pressure spray pyrolysis,“ *Materials Science and Engineering B*, Bd. 151, pp. 231-237, 2008.
- [33] S. Rozati und T. Ganj, „Characterization of Transparent Conductive Thin Films of In₂O₃:Sn by Spray Pyrolysis Technique,“ *American Journal of Applied Science*, Bd. 2, Nr. 6, pp. 1106-1108, 2005.
- [34] V. Sittinger, W. Dewald, B. Szyszka und F. Ruske, „Reactive magnetron sputtering of ZnO:Al,“ *Photovoltaics International*, Bd. 8, pp. 120-126, 2011.
- [35] P. Biswas und J. Fricke, „Development of low-emissivity coatings on different types of substrates by sol-gel processing,“ *Annual Project Report*, 2002.
- [36] N. Al-Dahoudi und M. Aegerter, „Comparative study of transparent conductive In₂O₃:Sn (ITO) coatings made using a sol and a nanoparticle suspension,“ *Thin Solid Films*, Bd. 520, pp. 193-197, 2006.
- [37] M. Mahajeri, M. Voigt, R. Klupp Taylor, A. Reindl und W. Peukert, „Evaluation of the film formation and the charge carrier transport mechanism of indium tin oxide nanoparticle films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 518, pp. 3373-3381, 2010.
- [38] P. Löbmann, Sol-Gel Verfahren in der Beschichtungstechnologie, Würzburg: Fraunhofer Institut für Silicatiforschung, 2005.
- [39] R. Siegel und J. R. Howell, Thermal Radiation Heat Transfer, New York: Taylor & Francis Inc., 2002.
- [40] M. Planck, „Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum,“ *Annalen der Physik*, Bd. 309, pp. 553-563, 1901.
- [41] W. Wien, „Ueber die Energieverteilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers,“ *Annalen der Physik*, Bd. 294, pp. 662-669, 1896.
- [42] NIST, „National Institute of Standards and Technology,“ 2011. [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?bwien>. [Zugriff am 25.12.2011].

- [43] L. Boltzmann, „Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie,“ *Annalen der Physik*, Bd. 258, pp. 291-294, 1884.
- [44] E. Böhm-Vitense, „Über die Temperatur- und Druckschichtung der Sonnenatmosphäre,“ *Zeitschrift für Astrophysik*, Bd. 34, pp. 209-228, 1954.
- [45] ASTM, „American Society for Testing and Materials (ASTM),“ 2011. [Online]. Available: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. [Zugriff am 10 08 2011].
- [46] G. R. Kirchhoff, „Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht,“ *Annalen der Physik*, Bd. 185, pp. 275-301, 1860.
- [47] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*, Bd. 6. Auflage, Berlin; Heidelberg; New York: Springer Verlag, 2002.
- [48] D. Meschede, *Gehrtsen Physik*, Bd. 21. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2002.
- [49] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [50] E. Hecht, *Optik*, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2002.
- [51] J. Fricke und W. L. Borst, *Energie*, Würzburg: Oldenbourg Verlag, 1984.
- [52] A. Beer, „Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten,“ *Annalen der Physik und Chemie*, Bd. 86, pp. 78-88, 1852.
- [53] J. Manara, *Infrarot-optischer Strahlungstransport zur Analyse der Struktur und der Wärmeleitfähigkeit von Keramiken für Hochtemperaturanwendungen*, Würzburg: Dissertation an der Universität Würzburg, 2001.
- [54] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2009.
- [55] Z. C. Jin, I. Hamberg und C. G. Granqvist, „Optical Properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. 64, p. 10, 1988.
- [56] I. Hamberg und C. G. Granqvist, „Theoretical Model for the Optical Properties of In₂O₃:Sn Films in the 0.3-50 μ m Range,“ *Solar Energy Materials*, Bd. 14, pp. 241-256, 1986.
- [57] P. Drude, „Zur Elektronentheorie der Metalle,“ *Annalen der Physik*, Bd. 306, Nr. 3, pp. 566-613, 1900.
- [58] C. Marcel, N. Naghavi, G. Couturier, J. Salardenne und J. M. Tarascon, „Scattering mechanisms and electronic behavior in transparent conducting Zn_xIn₂O_{x+3} indium-zinc oxide thin films,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 91, Nr. 7, 2002.
- [59] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin, *Solid State Physics*, München, Wien: Oldenbourg Verlag, 2007.
- [60] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, München, Wien: Oldenbourg Verlag, 2002.

- [61] J. Davenas, S. Besbes und H. Ben Ouada, „NIR spectroscopy characterization of ITO electronic property changes at the interface with a PPV derivate,“ *Synthetic Metals*, Bd. 138, pp. 295-298, 2003.
- [62] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Greiner und B. Rech, „Optical modeling of free electron behavior in highly doped ZnO films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 518, pp. 1289-1293, 2009.
- [63] K. Kopitzki und P. Herzog, Einführung in die Festkörperphysik, Bd. 6. Auflage, Wiesbaden: Vieweg + Teubner / GWV Fachverlage GmbH, 2007.
- [64] T. Königer, Leitfähige Beschichtungen aus Indium-Zinn-Oxid Nanopartikeln für flexible transparente Elektroden, Erlangen: Dissertation an der Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [65] R. Weiher und R. Ley, „Optical Properties of Indium Oxide,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. 37, Nr. 1, pp. 299-302, 1966.
- [66] A. Bourlange, D. Payne, R. Egdell, J. Foord, P. Edwards, M. Jones, A. Schertel, P. Dobson und J. Hutchison, „Growth of In₂O₃(100) on Y-stabilized ZrO₂(100) by O-plasma assisted molecular beam epitaxy,“ *Appl. Phys. Letters*, Bd. 92, p. 092117, 2008.
- [67] A. Walsh, J. Da Silva, S. Wei, C. Körber, Klein A., L. Piper, A. De Masi und et. al., „Nature of the band gap of In₂O₃ revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy,“ *Phys. Rev. Letters*, Bd. 100, p. 167402, 2008.
- [68] E. Burstein, „Anomalous Optical Absorption Limit in InSb,“ *Phys. Rev.*, Bd. 93, pp. 632-633, 1954.
- [69] T. S. Moss, „The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide,“ *Proc. Phys. Soc. London*, Bd. b67, pp. 775-782, 1954.
- [70] N. Mott, „Conduction in non-crystalline systems,“ *Philosophical Magazine*, Bd. Vol.17, pp. 1269-1284, 1968.
- [71] A. P. Roth, J. B. Webb und D. F. Williams, „Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO,“ *Physical Review B: Condensed Matter*, Bd. Vol. 25, Nr. Issue 12, pp. 7836-7839, 1982.
- [72] J. de Witt, „Structural aspects and defect chemistry in In₂O₃,“ *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. Vol. 20, Nr. Issue 2, pp. 143-148, 1977.
- [73] G. Frank, E. Kauer und H. Köstlin, „Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors,“ *Thin Solid Films*, Bd. 77, pp. 107-117, 1981.
- [74] G. Kaune, Röntgenografische Charakterisierung von Indium-Zinn-Oxid-Dünnschichten, Chemnitz: Diplomarbeit an der Technischen Universität Chemnitz, 2005.
- [75] T. Omata, H. Fujiwara, S. Otsuka-Yao-Matsuo und N. Ono, „Electron trapping center and SnO₂-doping mechanism of indium tin oxide,“ *Appl. Phys.*, Bd. A71, pp. 609-614, 2000.

- [76] Orci-09, „Kristallstruktur Indiumoxid,“ 17 2009. [Online]. Available: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Kristallstruktur_Indiumoxid.png&filetimestamp=20090701182822. [Zugriff am 07 02 2012].
- [77] O. N. Mryasov und A. J. Freeman, „Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior,“ *Physical Review B*, Bd. Vol. 64, Nr. Issue 23, p. 233111, 2001.
- [78] Y. Takahashi, S. Okada, R. Taha, K. Nakano, T. Ban und Y. Ohya, „Dip-coating of ITO films,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 218, pp. 129-134, 1997.
- [79] Y. M. Mi, H. Odaka und S. Iwata, „Electronic structures and optical properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃,“ *Jap. Journal of Applied Physics*, Bd. Vol. 38, Nr. Issue 6A, pp. 3453-3458, 1999.
- [80] J. Chen, D. Chen und Z. Chen, „Optimization of the process for preparing Al-doped ZnO thin films by sol-gel method,“ *Science in China*, Bd. Vol. 52, pp. 88-94, 2009.
- [81] Orci-08, „Crystal structure of ZnS (wurtzite) with coordination polyhedra,“ 6 4 2008. [Online]. Available: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Wurtzite_polyhedra.png&filetimestamp=20080406151644. [Zugriff am 07 02 2012].
- [82] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann und J. Geurts, *Zinc Oxide - From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer Verlag, 2010.
- [83] T. Schuler, *Verdichtung und Kristallisation von transparenten und leitfähigen oxidischen Sol-Gel-Schichten am Beispiel des Zinkoxids*, Saarbrücken: Dissertation an der Universität des Saarlandes, 2003.
- [84] C. Knies, *Zinkoxid für spintronische Anwendungen: Sol-Gel-Prozess und Charakterisierung, Gießen: Dissertation an der Universität Gießen*, 2009.
- [85] V. I. Kaydanov, T. J. Coutts und D. L. Young, „Studies of Band Structure and Free-Carrier Scattering in Transparent Conducting Oxides Based on Combined Measurements of Electron Transport Phenomena,“ *Material Research Society Workshop*, 2000.
- [86] M. Oshikiri, Y. Imanaka, F. Aryasetiawan und G. Kido, „Comparison of the electron effective mass of the n-type ZnO in the wurtzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory,“ *Physica B: Condensed Matter*, Bd. Vol. 298, pp. 472-476, 2001.
- [87] Z. Qiao, C. Agashe und D. Mergel, „Dielectric modeling of transmittance spectra of thin ZnO:Al films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 496, pp. 520-525, 2006.
- [88] G. Neumann, „Zinc Oxide: Non-Stoichiometry and Defect Structure,“ *Current Topics in Materials Science*, pp. 153-168, 1981.
- [89] V. Srikant und D. R. Clarke, „Optical-Absorption Edge of ZnO Thin-Films – The Effect of Substrate,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. Vol.81, Nr. Issue 9, 1997.

- [90] F. Stern und R. M. Talley, „Impurity Band in Semiconductors with Small Effective Mass,“ *Physical Review*, Bd. Vol.100, pp. 1638-1643, 1955.
- [91] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg und C. G. Granqvist, „Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping,“ *Physical Review B*, Bd. Vol. 37, pp. 10244-10248, 1988.
- [92] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato und R. C. Monteiro, „Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 502, pp. 219-222, 2006.
- [93] G. Kiriakidis, H. Ouacha und N. Katsarakis, „InOx nanostructured thin films: electrical and sensing characterization,“ *Reviews on Advanced Materials Science*, Bd. 4, pp. 32-40, 2003.
- [94] J. Chang, W. Lin und M. Hon, „Effects of post-annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films,“ *Applied Surface Science*, Bd. 183, pp. 18-25, 2001.
- [95] S.-Y. Kuo, W.-C. Chen, F.-I. Lai, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, S.-C. Wang und W.-F. Hsieh, „Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films,“ *Journal of Crystal Growth*, Bd. 287, pp. 78-84, 2006.
- [96] N. Al-Dahoudi, Wet chemical deposition of transparent conducting coatings made of redispersable crystalline ITO nanoparticles on glass and polymeric substrates, Saarbrücken: Dissertation an der Universität des Saarlandes, 2003.
- [97] I. Tanaka, M. Mizuno und H. Adachi, „Electronic structure of indium oxide using cluster calculations,“ *Physical Review B*, Bd. Vol. 56, pp. 3536-3539, 1997.
- [98] W. Tang und D. Cameron, „Aluminium-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process,“ *Thin Solid Films*, Bd. 238, pp. 83-87, 1994.
- [99] M. Chougule, S. Patil, S. Pawar und V. Patil, „Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel process,“ *Archives of Physics Research*, Bd. 1, pp. 100-107, 2010.
- [100] K. Ramaiah, S. Raja, A. Bhatnagar, R. Tomlinson, R. Pilkington, A. Hill, S. Chang, Y. Su und F. Juang, „Optical, structural and electrical properties of tin doped indium oxide thin films prepared by spray-pyrolysis technique,“ *Semiconductor Science and Technology*, Bd. 15, pp. 676-683, 2000.
- [101] J. Bardeen und W. Shockley, „Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals,“ *Phys. Rev. Letters*, Bd. 80, pp. 72-80, 1950.
- [102] W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, Princeton, NJ: Van Nostrand, 1959.
- [103] C. Erginsoy, „Neutral Impurity Scattering in Semiconductors,“ *Phys. Rev. Letters*, Bd. 79, p. 1013–1014, 1950.
- [104] J. Seto, „The electrical properties of polycrystalline silicon films,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 46, Nr. 12, p. 5274, 1975.

- [105] T. Schuler und M. Aegerter, „Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings,“ *Thin Solid Films*, Bd. 351, pp. 125-131, 1999.
- [106] J. Hu und R. Gordon, „Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapour deposition,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 71, 1992.
- [107] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar und F. Yakuphanoglu, „The effects of Al-doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method,“ *Journal of Materials Science*, pp. 704-708, 2007.
- [108] Y. Moon, S. Kim und J. Park, „The influence of substrate temperature on the properties of aluminium-doped zinc oxide thin films deposited by DC magnetron sputtering,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 17, pp. 973-977, 2006.
- [109] 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*, Bd. 519, pp. 573-577, 2010.
- [110] D. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. Boulton und G. Teowee, „Sol-Gel derived coatings on glass,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 218, pp. 113-122, 1997.
- [111] C. Brinker und G. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego, London: Academic Press Inc., 1990.
- [112] BVG, „Bundesverband der Glasindustrie,“ 2011. [Online]. Available: <http://www.bvglas.de/der-werkstoff/glasarten/kalknatronglaeser/>. [Zugriff am 16 11 2011].
- [113] Oxfordplasma, „Oxford Instruments - Plasma Technology,“ [Online]. Available: www.oxfordplasma.de/images/scetch/teos_mol.jpg. [Zugriff am 31 01 2012].
- [114] M. Rydzek, M. Reidinger, M. Arduini-Schuster und J. Manara, „Comparative study of sol-gel derived tin-doped indium- and aluminum-doped zinc-oxide coatings for electrical conducting and low-emitting surfaces,“ *Progress in Organic Coatings*, Bd. 70, pp. 369-375, 2011.
- [115] Y. Djaoued, V. Hong Phon, S. Badilescu, P. Ashrit, F. Girouard und V. Truong, „Sol-gel prepared ITO films for electrochromic systems,“ *Thin Solid Films*, Bd. 293, pp. 108-112, 1997.
- [116] N. Pramanik und P. Biswas, „Development of nano indium tin oxide (ITO) grains by alkaline hydrolysis of In(III) and Sn(IV) salts,“ *Bulletin of Materials Science*, Bd. 25, pp. 505-507, 2002.
- [117] M. Alam und D. Cameron, „Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process,“ *Surface and Coatings Technology*, Bde. 1 von 2142-144, pp. 779-780, 2001.
- [118] T. Kololuoma, *Preparation of multifunctional coating materials and their applications*, Oulu: VTT Publications (499), 2003.

- [119] S. Tewinkel, Darstellung von Nanokompositen aus "Nicht-Silicium"-Alkoxiden über den Sol-Gel Prozeß, Würzburg: Dissertation an der Universität Würzburg, 1995.
- [120] A. Jiménez-González, J. Urueta und R. Suárez-Parra, „Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique,“ *Journal of Crystal Growth*, Bd. 192, pp. 430-438, 1998.
- [121] A. Oral, Z. Bahsi und M. Aslan, „Microstructure and optical properties of nanocrystalline ZnO and ZnO:(Li or Al) thin films,“ *Applied Surface Science*, Bd. 253, pp. 4593-4598, 2007.
- [122] E. Eya, A. Ekpunobi und C. 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*, Bd. 6, Nr. 1, pp. 16-22, 2005.
- [123] J. Kuhn, Infrarot-optische Vermessung und Optimierung der Strahlungsextinktion von Pulvern und Trübungsmitteln für thermische Isolatoren, Würzburg: Dissertation an der Universität Würzburg, 1994.
- [124] M. Rydzek, M. Reidinger, C. Scherdel, M. Arduini-Schuster und J. Manara, „Low-emitting transparent coatings based on transparent conductive oxides via a sol-gel routine,“ *High Temperatures - High Pressures*, Bd. Vol.38, pp. 277-293, 2009.
- [125] T. Ratana, P. Amornpitoksuk und S. Suwanboon, „The wide band gap of highly oriented nanocrystalline Al doped ZnO thin films from sol-gel dip coating,“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 470, pp. 408-412, 2009.
- [126] J. Tauc, T. Grigorovici und A. Vancu, „Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,“ *Physica Status Solidi*, Bd. 15, pp. 627-637, 1966.
- [127] R. Tahar und N. Tahar, „Boron-doped zinc oxide thin films prepared by sol-gel technique,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 40, pp. 5285-5289, 2005.
- [128] C. Weijtens und P. van Loon, „Influence of annealing on the optical properties of indium tin oxide,“ *Thin Solid Films*, Bd. 196, pp. 1-10, 1991.
- [129] S. Bergmann und C. Schäfer, Lehrbuch zur Experimentellen Physik – Optik, Bd. III, Verlag de Gruyter, 2004.
- [130] C. Cagran, Untersuchung des Emissionsverhaltens flüssiger Metalle mittels Photopolarimetrie und mittels Photopolarimetrie und Mehrwellenlängenpyrometrie, Graz: Dissertation an der Technischen Universität Graz, 2004.
- [131] E. Hagen und H. Rubens, „Über die Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen,“ *Annalen der Physik*, Bd. 11, pp. 873-901, 1903.
- [132] M. Born und E. Wolf, Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, Bd. 7. Auflage, Cambridge University Press, 1999.

- [133] A. Kavalagunta und R. A. Weller, „Accurate Geometry Factor Estimation for the Four Point Probe Method using COMSOL Multiphysics,“ *COMSOL Multiphysics User's Conference Protocoll*, pp. 1-4, 2005.
- [134] P. Blood und J. W. Orton, „The electrical characterization of semiconductors,“ *Academic Press*, p. 51, 1992.
- [135] F. Wenner, „A method of measuring earth resistivity,“ *Bulletin of the Bureau of Standards*, Bd. Vol. 12, pp. 469-478, 1915.
- [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, pp. 220-224, 1958.
- [137] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, Heidelberg, London, New York: Springer Verlag, 2005.
- [138] H. Neff, *Grundlagen und Anwendungen der Röntgenfeinstrukturanalyse*, Oldenbourg Verlag, 1959.
- [139] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg Verlag, 1980.
- [140] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer Verlag, 2003.
- [141] U. Georgi, E. Brendler, H. Orz und G. Roewer, „Chemical Modification of Thin Silica Films via the Sol-Gel Process,“ *Journal of Sol-Gel Science*, Bd. 8, pp. 507-509, 1997.
- [142] M. Reim, G. Reichenauer, W. Körner, J. Manara, M. Arduini-Schuster, S. Korder, A. Beck und J. Fricke, „Silica Aerogel Granulate - Structural, Optical and Thermal Properties,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 350, pp. 358-363, 2004.
- [143] G. Reichenauer, J. Fricke, J. Manara und J. Henkel, „Switching silica aerogels from transparent to opaque,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 350, pp. 364-371, 2004.
- [144] G. Paul, S. Bandyopadhyay und S. Sen, „Transport Properties of as-Prepared Al-Doped Zinc Oxide Films Using Sol-Gel Method,“ *Physica Status Solidi*, Bd. 191, pp. 509-518, 2002.
- [145] M. Rydzek, M. Reidinger, M.-C. Arduini-Schustr und J. Manara, „Low-emitting surfaces prepared by applying transparent aluminum-doped zinc oxide coatings via a sol-gel process,“ *Thin Solid Films*, Bd. 520, pp. 4114-4118, 2012.
- [146] G. Frank und H. Köstlin, „Electrical Properties and Defect Model of Tin-Doped Indium Oxide Layers,“ *Appl. Phys.*, Bd. A 27, pp. 197-206, 1982.
- [147] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle und I. Sieber, „Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in ZnO:Al films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 342, pp. 167-173, 1999.
- [148] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida und N. Attaf, „In doped ZnO thin films,“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 509, p. 7267-7270, 2011.

- [149] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar und B. Demirci, „Polycrystalline indium-doped ZnO thin films: preparation and characterization,“ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Bd. Vol.10, Nr. 10, pp. 2592 - 2598, 2008.
- [150] A. K. Kyaw, Y. Wang, D. W. Zhao, Z. H. Huang, X. T. Zeng und X. W. Sun, „The properties of sol–gel processed indium-doped zinc oxide semiconductor film and its application in organic solar cells,“ *Phys. Status Solidi A 208*, Bd. 11, p. 2635–2642, 2011.
- [151] C. Goebbert, M. Aegerter, D. Burgard, R. Nass und H. Schmidt, „Ultrafiltration conducting membranes and coatings from redispersable, nanoscaled, crystalline SnO₂:Sb particles,“ *Journal of Materials Chemistry*, Bd. 9, pp. 253-258, 1999.
- [152] T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek und M. Aegerter, „Influence of structure zone model parameters on the electrical properties of ZnO:Al sol-gel coatings,“ *Thin Solid Films*, Bd. 502, pp. 67-71, 2006.
- [153] K. Thiele, Ionenstrahlunterstütztes Wachstum von Zinn-dotierten Indiumoxid-Filmen, Göttingen: Dissertation an der Universität Göttingen, 2004.
- [154] R. F. Silva und M. E. Zaniquelli, „Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route,“ *Thin Solid Films*, Bd. 449, pp. 86-93, 2004.
- [155] S. Yoon, D. Liu, D. Shen, M. Park und D. Kim, „Effect of chelating agents on the preferred orientation of ZnO films by sol-gel process,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 43, pp. 6177-6181, 2008.
- [156] R. Marotti, C. Bojorge, E. Brotiman, H. Cánepa, J. Badán, E. Dalchiele und A. Gellman, „Characterization of ZnO and ZnO:Al thin films deposited by the sol–gel dip-coating technique,“ *Thin Solid Films*, Bd. 517, pp. 1077-1080, 2008.
- [157] JCPDS, Powder Diffraction Files - Card 36–1451, A. S. f. T. a. Materials, Hrsg., Philadelphia, PA: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 1967.
- [158] W. H. Miller, A treatise on crystallography, Cambridge: J.J. Deighton, 1839.
- [159] K. Zeng, F. Zhu, J. Hu, L. Shen, K. Zhang und H. Gong, „Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 443, pp. 60-65, 2003.
- [160] M. Ohyama, H. Kozuka und T. Yoko, „Sol-Gel Preparation of Transparent and Conductive Aluminum-Doped Zinc Oxide Films with Highly Preferential Crystal Orientation,“ *Journal of American Ceramic Society*, Bd. 81, pp. 1622-1632, 1998.
- [161] M. Ota, S. Seki, Y. Sawada, M. Ogawa, T. Nishide, A. Shida und M. Ide, „Indium-tin-oxide films prepared by dip coating using an ethanol solution of indium chloride and tin chloride,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 169, pp. 521-524, 2003.
- [162] S. Seki, Y. Sawada, M. Ogawa, M. Yamamoto, Y. Kagota und A. Shida, „Highly conducting indium-tin-oxide transparent films prepared by dip-coating with an indium carboxylate salt,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 170, pp. 525-527, 2003.

- [163] P. McMillan, „Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy,“ *American Mineralogy*, Bd. 69, pp. 622-644, 1984.
- [164] C. Goebbert, G. Gasparro, T. Schuler, T. Krajewski und 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*, Bd. 19, pp. 435-439, 2000.
- [165] N. Ehrmann und R. Reineke-Koch, „Selectively coated high efficiency glazing for solar-thermal flat-plate collectors,“ *Thin Solid Films*, Bd. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.094, 2011.
- [166] H. Fallah, M. Varnamkhasti und M. Vahid, „Substrate temperature effect on transparent heat reflecting nanocrystalline ITO films prepared by electron beam evaporation,“ *Renewable Energy*, Bd. 35, Nr. 7, p. 1527–1530, 2010.
- [167] P. Kelly und Y. Zhou, „Zinc oxide-based transparent conductive oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets: Process features and film properties,“ *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Bd. 24, Nr. 5, 2006.
- [168] J. Zhao, X. Sun, H. Ryu und J. Moon, „Thermally stable transparent conducting and highly infrared reflective Ga-doped ZnO thin films by metal organic chemical vapor deposition,“ *Optical Materials*, Bd. 33, Nr. 6, p. 768–772, 2011.
- [169] K. Oehlstrom, Präparation und Charakterisierung von Cadmium-Stannat als alternatives transparent leitfähiges Oxid, Oldenburg: Dissertation an der Universität Oldenburg, 2002.
- [170] A. Solieman und M. Aegerter, „Modeling of optical and electrical properties of In₂O₃:Sn coatings made by various techniques,“ *Thin Solid Films*, Bd. 502, pp. 205-211, 2006.
- [171] J. Ederth, P. Johnson, G. Niklasson, A. Hoel. und a. et., „Electrical and optical properties of thin films consisting of tin-doped indium oxide nanoparticles,“ *Physical Review B*, Bd. 68, pp. 155410-1 - 155410-10, 2003.
- [172] T. Kim, D. Choo, Y. No, W. Choi und E. Choi, „High work function of Al-doped zinc-oxide thin films as transparent conductive anodes in organic light-emitting devices,“ *Applied Surface Science*, Bd. 253, pp. 1917-1920, 2006.
- [173] C. Bojorge, H. Cánepa, U. Gilabert, D. Silva, E. Dalchiele und R. Marotti, „Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO:Al nanocrystalline films obtained by the sol-gel dip-coating process,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 18, pp. 1119-1125, 2007.
- [174] P. Sagar, M. Kumar und M. Mehra, „Electrical and optical properties of sol-gel derived ZnO:Al thin films,“ *Materials Science Poland*, Bd. 23, Nr. 3, pp. 685-696, 2005.
- [175] T. Stoica, M. Gartner, T. Stoica, M. Losurdo, V. Teodorescu und M. Blanchin, „Properties of High-Porosity Sol-Gel Derived Indium-Tin Oxide Films,“ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Bd. 7, Nr. 5, pp. 2353 - 2358, 2005.

- [176] J. Zhang, K. Au, Z. Zhu und S. O'Shea, „Sol–gel preparation of poly(ethylene glycol) doped indium tin oxide thin films for sensing applications,“ *Optical Materials*, Bd. 26, Nr. 1, pp. 47-55, 2004.
- [177] K. Glaswarenfabrik Hecht, *Objekträger – allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften*, Sondheim, 2011.
- [178] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura und H. Nishinaka, „Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 101, pp. 083705-1 - 083705-7, 2007.
- [179] A. Al-Kahlout, S. Heusing, T. Mueller, N. Al-Dahoudi, M. Quilitz und P. de Oliveira, „Novel conductive characteristics of ITO:Ti films deposited by spin coating from colloidal precursor,“ *J Sol-Gel Sci Technol*, Bd. 59, p. 532–538, 2011.
- [180] P. Sagar, M. Kumar und R. Mehra, „Influence of hydrogen incorporation in sol-gel derived aluminum doped ZnO thin films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 489, pp. 94-98, 2005.
- [181] R. Collins und D. Kleinman, „Infrared Reflectivity of Zinc Oxide,“ *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 11, pp. 190-194, 1959.
- [182] J. Johnson und K. Lark-Horovitz, „Transition from Classical to Quantum Statistics in Germanium Semiconductors at Low Temperature,“ *Physical Review Letters*, Bd. 71, pp. 374-375, 1947.
- [183] A. Singh, R. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara und A. Yoshida, „Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 90, Nr. 11, pp. 5661-5665, 2001.
- [184] C. Pidgeon, „Free carrier optical properties of semiconductors,“ in *Handbook on Semiconductors*, Amsterdam, North-Holland, 1980, p. 231.
- [185] K. Inho, L. Kyeong-Seok, L. Taek Seong, J. Jeung-hyun, C. Byeong-ki, B. Young-Joon und K. Won Mok, „Effect of fluorine addition on transparent and conducting Al doped ZnO films,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 100, Nr. 6, 2006.

Publikationen des Autors

Referierte Veröffentlichungen

- **M. Rydzek**, M. Reidinger, C. Scherdel, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Low-emitting transparent coatings based on transparent conductive oxides via a sol-gel routine*, High Temperatures – High Pressures 38 (2009) 277-293
- **M. Rydzek**, M. Reidinger, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Comparative study of sol-gel derived tin-doped indium- and aluminum-doped zinc-oxide coatings for electrical conducting and low-emitting surfaces*, Progress in Organic Coatings 70 (2011) 369-375
- **M. Rydzek**, M. Reidinger, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Low-emitting surfaces prepared by applying transparent aluminum-doped zinc oxide coatings via a sol-gel process*, Thin Solid Films 520 (2012) 4114-4118.
- **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*, to be published in the Thermal Conductivity 31 / Thermal Expansion 19 (ITCC) Conference Proceedings (2012).
- M. Reidinger, **M. Rydzek**, C. Scherdel, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Low-emitting Transparent Hard Coatings Based on Transparent Conductive Oxides Applied via a Sol-gel Routine*, Thin Solid Films 517 (2009) 3096 - 3099.
- J. Manara, M. Reidinger, **M. Rydzek**, M. Arduini-Schuster: *Polymer-based pigmented coatings on flexible substrates with spectrally selective characteristics to improve the thermal properties*, Progress in Organic Coatings 70 (2011) 199-204

Vorträge

- **M. Rydzek**, M. Reidinger, C. Scherdel, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Low-emitting transparent coatings based on transparent conductive oxides via a sol-gel routine*, 18th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP), 31.08. - 04.09.2008, Pau, France
- **M. Rydzek**, M. Reidinger, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Spektralselektive Beschichtungen mit optimierten Infrarot-optischen Eigenschaften*, Jahrestagung des Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA, 05. - 06.03.2009, Selb, Deutschland
- **M. Rydzek**, M.H. Keller, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Reduktion des Wärmestrahlungstransports durch Infrarot-Trübungsmittel*, Jahrestagung des Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA, 04. - 05.03.2010, Karlsruhe, Deutschland

- **M. Rydzek**, M. Reidinger, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *IR-optical and structural characterization of sol-gel deposited TCO coatings*, 8th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG), 13.06. - 17.06.2010, Braunschweig, Deutschland
- **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*, 31st International Thermal Conductivity Conference (ITCC), 26.06. - 30.06.2011, Saguenay, QC, Canada
- **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 (ECTP), 28.08. - 01.09.2011, Thessaloniki, Greece
- **M. Rydzek**, J. Manara, H.P. Ebert, J. Hartmann: *Characterization of optical and thermal material properties for high temperature thermometry*, High temperature metrology for industrial applications (HiTeMs) Kickoff-Meeting, 13.09. - 15.09.2011, London, Great Britain
- **M. Rydzek**, T. Stark, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Optimized Apparatus for Measuring the Angular Dependent Surface Emittance at Elevated Temperatures up to 1400°C*, accepted for oral presentation at the 18th Symposium on Thermophysical Properties (SOTP), 24.06. - 29.06.2012, Boulder, CO, USA
- **M. Rydzek**, T. Stark, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Newly Designed Apparatus for Measuring the Angular Dependent Surface Emittance in a Wide Wavelength Range and at Elevated Temperatures up to 1400°C*, accepted for oral presentation at the 6th European Thermal Sciences Conference (Eurotherm 2012), 04.09. – 07.09.2012, Poitiers - Futuroscope, France
- J. Manara, M. Reidinger, **M. Rydzek**, M. Arduini-Schuster: *Polymer-based pigmented coatings on flexible substrates with spectrally selective characteristics to improve the thermal properties*, 6th Coatings Science International 2010 (COSI), 28.06. - 02.07.2010, Noordwijk, The Netherlands
- 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
- J. Manara, J. Hauck, M. Arduini-Schuster, M.H. Keller, **M. Rydzek**: *Determination of the complex refractive index of thermochromic perovskite manganites with mixed-valences at cryogenic temperatures*, 19th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP), 28.08. - 01.09.2011, Thessaloniki, Greece

Patente

- J. Manara, M. Arduini-Schuster, M. Reidinger, **M. Rydzek**, M. Lickes, J. Staedtler: *Flüssige oder halbfeste Formulierung spektralselektiver Partikel zur Beschichtung flexibler Körper sowie Verwendung dieser*, DE 10 2009 006 832 A1 / EP 239 17 66 A1
- J. Manara, M. Arduini-Schuster, M. Reidinger, **M. Rydzek**, M. Lickes, J. Staedtler: *Liquid or semisolid formulation having infrared-reflecting particles for coating flexible bodies*, WO 2010 086 451 A1
- J. Manara, H.-P. Ebert, M. Arduini-Schuster, **M. Rydzek**: *Polystyrol-Hartschaum mit beschichteten aluminiumhaltigen Pigmenten, Verfahren zur Herstellung des Polystyrol-Hartschaumes und Verwendung desselben*, eingereicht am 26.07.2010
- J. Manara, H.-P. Ebert, M. Arduini-Schuster, **M. Rydzek**: *Polystyrol-Hartschaum mit Aluminiumpigmenten, Verfahren zur Herstellung des Polystyrol-Hartschaums und Verwendung desselben*, eingereicht am 23.12.2011

Poster

- **M. Rydzek**, M. Reidinger, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Spektralselektive Metalloxid-Beschichtungen durch Sol-Gel-Verfahren auf Glas- und Polymeroberflächen*, 4. Thüringer Grenz- und Oberflächentage (ThGOT), 16. - 17.09.2008, Jena, Deutschland
- **M. Rydzek**, M. Reidinger, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Comparative study of sol-gel derived tin-doped indium- and aluminum-doped zinc-oxide coatings for electrical conducting and low-emitting surfaces*, 6th Coatings Science International 2010 (COSI), 28.06. - 02.07.2010, Noordwijk, The Netherlands
- **M. Rydzek**, J. Manara: *Entwicklung von Wärmedämmsystemkomponenten*, WING.DE 2011: Werkstoffe gestalten Zukunft, 04.10. - 06.10.2011, Berlin, Deutschland
- M. Reidinger, **M. Rydzek**, C. Scherdel, M. Arduini-Schuster, J. Manara: *Low-emitting Transparent Hard Coatings Based on Transparent Conductive Oxides Applied via a Sol-gel Routine*, 7th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG), 15.06. - 19.06.2008, Eindhoven, The Netherlands
- J. Manara, M. Reidinger, **M. Rydzek**, M.H. Keller, M. Arduini-Schuster: *Functional coatings with spectral-selective properties in the field of textile architecture for energetic refinement of buildings*, 1st International Conference on Materials for Energy, 04.07. - 08.07.2010, Karlsruhe, 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

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Matthias Rydzek
geb. am 15.07.1980
Geburtsort: Würzburg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Berufliche Tätigkeit:

01.11.2007 – heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.
(ZAE Bayern)

Studium, Praktikum:

22.10.2007	Diplom-Physiker (Univ.)	
10/2006 – 10/2007	Diplomarbeit	Charakterisierung und Optimierung niedrigemittierender Metalloxid- Beschichtungen aus redispergierten Nanopulversolen
08/2005 – 01/2006	freiwilliges Industriepraktikum	Intedis GmbH & Co. KG Bereich Grundlagenentwicklung
10/2001 – 10/2006	Studium der Physik	Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Zivildienst, Schule:

09/2000 – 09/2001	Zivildienst in der Blindeninstitutsstiftung Würzburg
30.06.2000	Allgemeine Hochschulreife
09/1991 – 06/2000	Deutschhaus-Gymnasium Würzburg

Bad Kissingen, 22.03.2012

(Dipl.-Phys. Matthias Rydzek)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gebührt:

- Herrn Prof. Dr. Vladimir Dyakonov und Herrn Prof. Dr. Jochen Fricke für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, die Promotion auf diesem interessanten Gebiet am ZAE Bayern anfertigen zu können.
- Herrn Dr. Jochen Manara, der mir die notwendige Freiheit gelassen hat, dieses Thema umfassend zu bearbeiten und der insbesondere durch seine richtungsweisende Fachkompetenz, sowie die konstruktive Diskussionsbereitschaft wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.
- Frau Dott.-Ing. Mariacarla Arduini-Schuster für die Hilfe und die großartige Unterstützung in allen Bereichen des IR-Labors, sowie für die vielen netten Gespräche und Diskussionen.
- Frau Dipl.-Phys. Nadine Wolf für die außerordentlich hilfreiche Diskussionsbereitschaft (speziell gegen Ende dieser Arbeit), sowie die äußerst fachkundigen Hinweise und Anmerkungen.
- meinen beiden Bürokollegen Dipl.-Phys. Marco H. Keller und Dipl.-Phys. Daniel Kraus für das tolle Arbeitsklima, für die unzähligen ausschweifenden Gespräche und Diskussionen und für die Freundschaft, auch über die Büro-Türen hinaus.
- allen Kolleginnen und Kollegen für die ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, sowie für jegliche Mithilfe bei der Durchführung und Auswertung von Experimenten.
- meinen Eltern und meinen Schwiegereltern „in spe“ für ihre hervorragende Unterstützung und den Rückhalt während der Promotion.
- meinen beiden Schwestern Kathrin und Anna-Lena für ihr Interesse an meiner Arbeit.
- zu guter Letzt meiner Verlobten Kathrin, die mich stets in meinem Vorhaben unterstützt hat und mir trotz eigener beruflicher Herausforderungen vor allem in den letzten Monaten dieser Arbeit stets den Rücken freihielt.

VIELEN DANK!!

Ehrenwörtliche Erklärung

Gemäß §5 Abs. 2 Ziffer 2 und 5 der Promotionsordnung der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Würzburg.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die Dissertation selbständig und ohne Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise an einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt. Am 22.10.2007 wurde mir von der Universität Würzburg der akademische Grad „Diplom-Physiker (Univ.)“ verliehen. Weitere akademische Grade habe ich bisher weder erworben, noch versucht zu erwerben.

Bad Kissingen, 22.03.2012

(Dipl.-Phys. Matthias Rydzek)