

Herstellung und Untersuchung von Sb:SnO₂-Schichten nach dem Sol-Gel Verfahren

Dissertation

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

Von

Guido Gasparro

Saarbrücken

2006

Tag des Kolloquiums: 18.10.2006

Der Dekan: Prof. Dr. K. Hegetschweiler

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

Prof. Dr. M. Veith

*Für
Kerstin
und
die Lunah Boys*

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Neue Materialien gem. GmbH (jetzt Leibniz-Institut) in der Abteilung Schichttechnologie.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M.A. Aegerter für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die anregenden Diskussionen. Herrn Prof. Dr. M. Veith danke ich die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bedanken möchte ich mich vor allem bei den 3 „Zinnsoldaten“: Jörg Pütz für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft, Christian Göbbert und Dietmar Ganz für ihre Anregungen, Unterstützung und ihre ständige Diskussionsbereitschaft.

Marlene Kropf danke ich für die Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion, Thomas Schuler für die wertvolle Hilfestellung in physikalischen Fragen.

Anschließend gilt mein Dank allen Mitarbeitern der FA2, die zum Gelingen der Arbeit in vielerlei Hinsicht beigetragen haben, hier aber nicht namentlich genannt sind.

Herrn Dr. T. Krajewski möchte ich für die Erstellung der HR-TEM Aufnahmen danken und Herrn A. Klein für die hervorragende Herstellung der für die Aufnahmen notwendigen Querschnittspräparate.

Schließlich gilt der Dank natürlich auch meiner Familie, meiner lieben Frau Kerstin und meinen beiden Söhnen Luca und Jonah, die mich während der gesamten Promotion immer unterstützt haben und mir Kraft zum Beenden der Arbeit gegeben haben.

Kurzfassung

Transparente elektrisch leitfähige Sb-dotierte SnO_2 -Einzel- und Mehrfachschichten wurden über das Sol-Gel-Tauchverfahren hergestellt. Die Schichten wurden auf Borosilikat- und Kieselglassubstraten bei Temperaturen bis zu 1100°C aufgebracht. Als Precursoren wurden $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$ (Dichlorzinndiacetat), SnCl_2 und $(\text{SnOBU}^t)_4$ verwendet. Es wurden die Einflussfaktoren auf die morphologischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten untersucht.

Die strukturelle Analyse der Einzelschichten ergab einen porösen Aufbau der Schichten aus Kristalliten, deren Größe mit zunehmender Dotierung abnahm, während eine Erhöhung der Sintertemperatur und der Heizrate eine Vergrößerung der Kristallite nach sich zog. Die Schichten sind in der Regel aus einer verdichteten Oberflächenschicht und einem porösen Bulkmaterial aufgebaut. Das Minimum des spezifischen Widerstandes wurde in einem Bereich zwischen 4 und 6 mol% Dotierungskonzentration beobachtet, wobei die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit bereits bei etwa 1 mol% erreicht wird. Der niedrigste Flächenwiderstand wurde bei einer Sintertemperatur von ca. 800°C und hoher Heizrate erreicht.

In Mehrfachschichten wurde bei Einzelschichtdicken größer als 10 nm entsprechend eine alternierende Schichtstruktur aus verdichteten Oberflächenschichten und poröser Bulkschicht erhalten, während bei Einzelschichtdicken um 2,5 nm eine Säulenstruktur beobachtet wurde. Abnehmende Einzelschichtdicken und höhere Sintertemperaturen bedingen dabei größere Kristallite. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurde ein Modell entwickelt, das erlaubt, die elektrischen Eigenschaften der verdichteten Oberflächenschicht und der porösen Schichtstruktur zu berechnen.

Die elektrischen Eigenschaften der Mehrfachschichten werden von der Dicke der Einzelschichten, der Sintertemperatur, dem Dotiergrad, dem Sinterprozess und den Precursoren beeinflusst. Der niedrigste spezifische Widerstand wurde unabhängig von der Gesamtschichtdicke bei einer Einzelschichtdicke von 5 nm gefunden. Die optimale Dotierungskonzentration liegt im Falle der Mehrfachschichten bei 2 – 4 mol% SbCl_3 bei einer optimalen Sintertemperatur von 800°C . Die mittlere Transmission der Einzel- und Mehrfachschichten im sichtbaren Bereich liegt bei Gesamtschichtdicken um 100 nm bei 80% und nimmt auf etwa 70% bei Schichtdicken um 300 - 500 nm ab.

Abstract

Transparent electrically conductive Sb-doped SnO₂ single and multilayers were prepared by the sol-gel dip-coating method on borosilicate and fused silica substrates at sintering temperatures up to 1100°C. As precursors SnCl₂(OAc)₂ (dichlorotindiacetate), SnCl₂ and (SnOBu^t)₄ were used. The thesis analyses the determinants of the morphological and electrical properties of the layers.

The structural investigation of the single layers revealed a porous layer structure of crystallites which are decreasing in size with increasing doping concentration, while an increase in the sinter temperature and the heating rate both lead to larger crystallites. The coatings generally consist of a two-layer structure with a thin, relatively dense top layer on top of a more porous bulk layer. The highest electron mobility was observed for a doping concentration of 1 mole% Sb, whereas the minimum of the resistivity was found at doping concentrations between 4 and 6 mole%. The lowest sheet resistance was observed at a sinter temperature of approximately 800°C and a high heating rate.

In multilayer coatings with single layer thicknesses larger than 10 nm an alternate layer structure consisting of a dense interface layer and a porous bulk layer were obtained. On the other hand, multilayers with single layer thickness of about 2.5 nm resulted in a columnar structure in which both a decreasing single layer thickness and a higher sinter temperature were found to favour the growth of the crystallites. Based on these results, a model was developed that allows to calculate the resistivity of the denser interfaces and the porous bulk.

The electrical properties of the multilayers were dependent on the thickness of the single layers, the sinter temperature, the doping concentration, the sinter process and the precursors. The lowest resistivity was found at a single-layer thickness of 5 nm – independent of the total thickness of the formed multilayer. The optimal doping concentration in the case of multilayer coatings was determined as 2 - 4 mole% SbCl₃ with an optimal sinter temperature of 800°C. For single and multilayers with a total thickness of 100 nm the average transmission in the visible range is 80% which decreases to approximately 70% for layers with a total thickness of 300-500 nm.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung und Motivation	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Sol-Gel Technologie	3
2.1.1 Sol-Gel Prozess	3
2.1.2 Sol-Gel Beschichtungsverfahren	6
2.1.2.1 Beschichtungslösung	6
2.1.2.2 Beschichtungsverfahren	7
2.1.3 Wärmebehandlung der Schichten	13
2.2 Dünnschichtherstellung über andere Verfahren	16
2.2.1.1 Physikalische Beschichtungsverfahren	17
2.2.1.2 Chemische Verfahren (CD – Chemical Deposition)	18
2.3 Transparente leitfähige Schichten	19
2.3.1 Grundlagen	19
2.3.2 Begriffsdefinitionen	20
2.3.2.1 Spezifischer Widerstand	20
2.3.2.2 Flächenwiderstand	21
2.3.2.3 Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgermobilität	21
2.3.2.4 Plasmafrequenz und Plasmawellenlänge	22
2.3.3 Transparente leitfähige Oxidschichten	24
2.3.4 SnO ₂ -Schichten	26
2.3.4.1 Elektrische Eigenschaften	26
2.3.4.2 Leitfähigkeitsmechanismus	30
2.3.4.3 Optische Eigenschaften	32
2.3.4.4 Anwendungen	32
2.4 SnO ₂ -Schichten nach dem Sol-Gel Verfahren	33
2.5 SnO ₂ -Schichten nach anderen Verfahren	40
2.5.1 Sputterverfahren	40

2.5.2	CVD-Verfahren	42
2.5.3	Sprühverfahren	45
3	Experimenteller Teil	51
3.1	Beschichtungssole	51
3.2	Schichtherstellung	54
3.2.1	Substrate	54
3.2.2	Reinigung	55
3.2.3	Beschichtung	55
3.2.4	Schichtausbildung	56
3.3	Analysemethoden	58
3.3.1	Lösungscharakterisierung	58
3.3.2	Schichtcharakterisierung	59
3.3.2.1	Struktur	59
3.3.2.2	Elektrische Eigenschaften	63
4	Ergebnisse und Diskussion	69
4.1	Einzel- und Doppelschichten	69
4.1.1	Temperatur und Luftfeuchtigkeit	69
4.1.2	Dotierung	71
4.1.2.1	Morphologie	71
4.1.2.2	Elektrische Eigenschaften	80
4.1.2.3	Transmission	84
4.1.3	Sintertemperatur	86
4.1.3.1	Morphologie	86
4.1.3.2	Elektrische Eigenschaften	95
4.1.3.3	Transmission	101
4.1.4	Sinterdauer	102
4.1.4.1	Morphologie	104
4.1.4.2	Elektrische Eigenschaften	108
4.1.4.3	Transmission	111
4.1.5	Heizrate	112

4.1.5.1	Morphologie	114
4.1.5.2	Elektrische Eigenschaften	119
4.1.6	Vortrocknen	120
4.1.6.1	Morphologie	121
4.1.6.2	Elektrische Eigenschaften	124
4.1.6.3	Transmission	126
4.1.7	Schichtdicke	127
4.1.7.1	Morphologie	127
4.1.7.2	Elektrische Eigenschaften	130
4.2	Mehrschichtsysteme	133
4.2.1	Schichtdicke	133
4.2.1.1	Morphologie	134
4.2.1.2	Elektrische Eigenschaften	144
4.2.2	Sintertemperatur	150
4.2.2.1	Morphologie	150
4.2.2.2	Elektrische Eigenschaften	151
4.2.2.3	Transmission	156
4.2.3	Dotierung	157
4.2.3.1	Morphologie	158
4.2.3.2	Elektrische Eigenschaften	159
4.2.3.3	Transmission	164
4.2.4	Sinterprozess	165
4.2.4.1	Morphologie	167
4.2.4.2	Elektrische Eigenschaften	175
4.2.4.3	Modell zum Widerstand in Mehrschichtsystemen	179
4.2.4.4	Transmission	182
4.2.5	Precursor	182
4.2.5.1	Morphologie	184
4.2.5.2	Elektrische Eigenschaften	188
4.2.5.3	Transmission	195

4.2.6	Beschichtungsmethode	195
4.2.6.1	Morphologie	196
4.2.6.2	Elektrische Eigenschaften	201
5	Zusammenfassung und Diskussion der Einflussfaktoren	205
5.1	Morphologie	205
5.2	Elektrische Eigenschaften	207
5.3	Transmission	209
6	Fazit	210
	Anhang A - Geräte	211
	Anhang B - Chemikalien	212
	Literaturverzeichnis	213

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ATO	<i>Antimony Tin Oxide</i> (Antimon-dotiertes-Zinnoxid)
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
DAA	Diacetonalkohol
DZD	Dichlorzinndiacetat
FTO	<i>Fluor Tin Oxide</i> (Fluor-dotiertes-Zinnoxid)
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> (hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie)
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (Zinn-dotiertes-Indiumoxid)
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i>
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i> (Transparente leitfähige Oxide)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Transmissions-Elektronen- Mikroskopie)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Röntgendiffraktometrie)
min	Minuten

1 Einleitung und Motivation

Transparente leitfähige oxidische Schichten (TCOs) sind durch ihre elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Transparenz von großem wissenschaftlichem und praktischem Interesse.

Die bisher hauptsächlich angewandten Beschichtungsmethoden, das Vakuum- und das Sprühverfahren, haben jedoch eine Reihe von Nachteilen: So schränkt die Arbeit im Vakuum die Größe der zu beschichtenden Substrate erheblich ein, und die Sprühbeschichtung resultiert in einer mangelnden Homogenität der Schichten. Abhilfe schaffen könnte der Sol-Gel Prozess, welcher in der vorliegenden Arbeit näher untersucht wird.

Als Substrat bietet sich Glas an, ein bewährter Werkstoff mit vielen vorteilhaften Eigenschaften, dem durch Aufbringen einer TCO-Schicht weitere Anwendungsfelder erschlossen werden können. Bisher verwendet werden zinndotierte Indiumoxidschichten (ITO) und fluordotierte Zinnoxidschichten (FTO). Beide haben allerdings Nachteile: ITO-Schichten sind relativ teuer, und FTO-Schichten erfüllen häufig nicht die gestellten Anforderungen an die Schichttransparenz (insbesondere in Mehrschichtsystemen). In der vorliegenden Arbeit werden Sb-dotierte Zinnoxidschichten (ATO) untersucht, da diese im Vergleich zu ITO wesentlich billiger sind.

Vorliegende Untersuchungen an ATO-Sol-Gel-Schichten zeigen allerdings, dass deren elektrische Eigenschaften denen solcher Schichten unterlegen sind, die im Vakuum- bzw. Sprühverfahren bzw. mit den Beschichtungsmaterialien FTO und ITO hergestellt wurden: So wird als bester spezifischer Widerstand bei ATO-Sol-Gel-Schichten ein Wert erreicht, der um einen Faktor 100 schlechter ist als der bei ITO-Schichten gemessene. Auch der spezifische Widerstand von FTO-Schichten kann bei ATO-Schichten bislang nicht erreicht werden.

Aufgrund des großen praktischen und wissenschaftlichen Potenzials von ATO-Sol-Gel-Schichten werden diese in der vorliegenden Arbeit weiter untersucht. Insbesondere wird analysiert, welche Faktoren die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Schichten beeinflussen und wie der Sol-Gel Prozess in der Folge optimiert werden kann. Besonderes Augenmerk gilt dabei dem Flächenwiderstand und der Frage, wie der Flächenwiderstand einer ATO-Sol-Gel-Schicht gesenkt werden kann. Dazu werden zum einen die Bedingungen, unter denen der Beschichtungsprozess abläuft (z.B. Sinter Temperatur, Sinterzeit, Dotierung), variiert und es wird deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften (insbesondere

Flächenwiderstand) der resultierenden Schichten analysiert (siehe Kapitel 4.1). Zum anderen werden in einer weiteren Versuchsreihe mehrere Schichten aufgetragen (siehe Kapitel 4.2), was den Flächenwiderstand verbessern sollte.

Im Ergebnis leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Beantwortung der Frage, bei welchen Anwendungen eine Beschichtung von ATO-Schichten mittels des Sol-Gel Prozesses sinnvoll ist und wann auf andere Beschichtungsverfahren zurückgegriffen werden sollte. Darüber hinaus wird aufgezeigt, wie durch geeignete Wahl der Beschichtungslösung und der Beschichtungsbedingungen optimale Ergebnisse für ATO-Sol-Gel-Schichten erzielt werden können.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Kapitel 2 beschreibt den Stand der Technik zur Dünnschichttechnologie und zu transparenten leitfähigen Schichten. Kapitel 3 enthält den experimentellen Teil, in Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Analysen vorgestellt und diskutiert: In Kapitel 4.1 geht es um die Optimierung der Beschichtungsbedingungen bei der Herstellung von Einzel- und Doppelschichten, in Kapitel 4.2 stehen Mehrschichtsysteme im Vordergrund. Kapitel 5 enthält eine Zusammenfassung der Einflussfaktoren der morphologischen und elektrischen Eigenschaften von Einzel- und Mehrschichtsystemen, Kapitel 6 ein kurzes Fazit.

2 Stand der Technik

2.1 Sol-Gel Technologie

2.1.1 Sol-Gel Prozess

Unter dem Sol-Gel Prozess versteht man die Bildung eines amorphen anorganischen Netzwerkes durch eine chemische Reaktion bei niedriger Temperatur ausgehend von einem Precursor, der gelöst oder im kolloidalen Zustand vorliegt [1]. Beim Übergang eines Sols in ein Gel entstehen unter Bildung von Metall-Sauerstoff-Metall-Bindungen zunächst amorphe Zwischenstufen, wobei die Reaktion möglichst kontrolliert ablaufen muss [2]. In einem weiteren Schritt wird das Gel mittels einer Temperaturbehandlung, die in einem Ofen oder mittels eines Lasers stattfinden kann, in die endgültige Oxidform überführt.

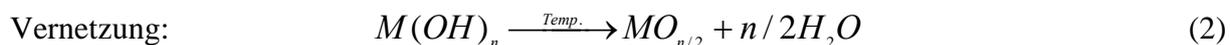
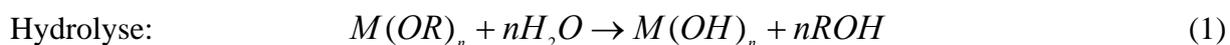
Sole sind Dispersionen kolloidal verteilter Teilchen mit Durchmessern von 1-100 nm in einer Flüssigkeit. Gele besitzen schon ein verbundenes, dreidimensionales Netzwerk mit Poren im Submikrometerbereich und polymeren Ketten, deren durchschnittliche Länge >1 Mikrometer ist [3]. Sie sind 2-Phasen-Systeme bestehend aus einer festen und einer flüssigen Phase. Sie sind bereits so stabil, dass mechanische Eigenschaften wie z.B. E-Modul gemessen werden können.

Als mögliche Edukte bzw. Ausgangsprodukte, in der Regel als Precursor bezeichnet, kommen alle hydrolyisierbaren Verbindungen in Frage. Dazu gehören die Alkoxide, Nitrate, Halogenide, Sulfide und Amide von Elementen der 3. bis 8. Gruppe des Periodensystems, dabei insbesondere die des Al, In, Si, Ti, Zr, Sn, Ta, Cr, Fe und einige seltene Erden [4].

Charakteristisch für den Sol-Gel Prozess ist der folgende Reaktionsablauf:

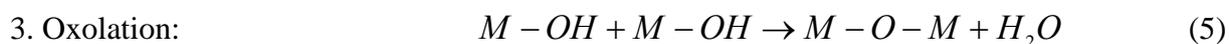
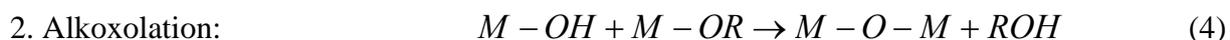
1. Lösung eines anorganischen Monomeren in einem geeigneten Lösungsmittel.
2. Durchführung eines Initialschritts, bei der das Monomer aktiviert wird (z.B. Hydrolyse durch Wasser oder Säurezugabe).
3. Kondensationsschritt, in der Regel Substitutionsreaktion zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

Die *Bruttoreaktionen*, die während des Sol-Gel Prozesses stattfinden, bilden die allgemeinen Gleichungen (1) und (2) ab [1]:



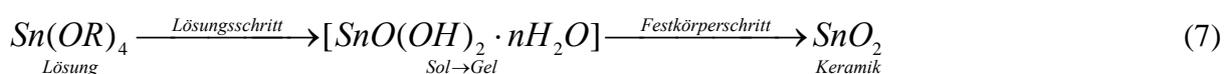
Gleichungen 1 und 2 stellen die wahren Abläufe stark vereinfacht dar, da während des Sol-Gel Prozesses eine Reihe weiterer Reaktionen stattfinden, die zu einer Vielzahl von Oligomeren führen. Letztlich führt deren Vernetzung wieder zu dem dreidimensionalen Netzwerk.

Typische Reaktionen, die während des Sol-Gel Prozesses stattfinden, sind [5]:



Das zur Hydrolyse notwendige Wasser kann entweder zugesetzt werden oder die Reaktion findet mit Wasser aus der Umgebungsluft statt. Bei der Alkoxolation und Oxolation handelt es sich um Kondensationsreaktionen, bei denen Alkohol bzw. Wasser freigesetzt werden. Entstehendes Wasser setzt wiederum die Hydrolyse in Gang.

Die Reaktionen, die speziell bei der Bildung von SnO_2 ablaufen, beschreiben Reuter et al. [6]. Sie geben den folgenden Reaktionsablauf für die Bildung einer SnO_2 -Keramik ausgehend von einem Zinnalkoxid an.



Eine genaue Aufklärung der stattfindenden Hydrolyse und Kondensationsreaktionen ist schwierig, da die Reaktionen sehr schnell verlaufen und es problematisch ist, mit

konventionellen Methoden Zwischenprodukte zu isolieren und zu charakterisieren. Einige Untersuchungen dazu finden sich bei Reuter et al. [1, 6].

Beim Sol-Gel Prozess ist es wichtig zu verhindern, dass die Reaktion vom Sol zum Gel zu rasch verläuft, bzw. dass es zu einer unkontrollierten Präzipitation kommt. Deshalb werden den Solen Stabilisatoren zugesetzt, die einen kontrollierten Einsatz des Sols z.B. bei der Beschichtung ermöglichen. Als Stabilisatoren werden Verbindungen mit funktionellen Gruppen verwendet, die mit dem Zentralatom des Precursors Komplexverbindungen bilden. Beispiele für Stabilisatoren sind Diketone, wie z.B. Acetylaceton oder Dicetonalkohol, Amine wie z. B. Ethylendiamin [7] oder Carbonsäureestern, wie z. B. Weinsäure [8].

Die Anwendungsbereiche des Sol-Gel Prozesses sind recht breit gefächert. Es lassen sich z.B. Gläser von hoher Reinheit bei vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen realisieren. So gelingt es, die Herstellungstemperatur für ein SiO_2 -Glas von 2000°C auf 1000°C zu senken [9]. Daneben lassen sich keramische Materialien mit maßgeschneiderter Porosität bei nicht zu hoher Prozesstemperatur herstellen. Ein weiterer Anwendungsbereich ist die Herstellung nanopartikulärer Pulver mittels des Sol-Gel Prozesses [10-12]. Es ist ebenfalls möglich, glasartige oder keramische Fasern aus Solen mit hoher Viskosität zu gewinnen [13]. Eine besonders wichtige Anwendung ist die Oberflächenmodifikation von Werkstoffen durch die Auftragung dünner Schichten [14].

Vorteil des Sol-Gel Prozesses ist ein niedriger Energiebedarf, der sich aus den vergleichsweise moderaten Bearbeitungsbedingungen ergibt. Es ist darüber hinaus möglich, hochreine Produkte herzustellen, da als Precursor Verbindungen eingesetzt werden können, die durch Destillation hochrein hergestellt werden können. Durch Verwendung eines Doppelalkoxids als Precursor ist es recht einfach möglich, Mehrkomponentensysteme herzustellen, da deren Metall(1)-Sauerstoff-Metall(2)-Bindungen durch eine chemische Reaktion auf molekularer Ebene bereits in der Lösung gebildet werden [9]. Ein weiterer Vorteil ist, dass es möglich ist, Werkstoffe mit maßgeschneiderter Porosität herzustellen [15], wie sie z.B. für die Herstellung von Brennstoffzellen benötigt werden. Es gelingt auch, bestimmte Materialeigenschaften, wie z.B. den Brechungsindex einer Schicht, durch Mischung zweier unterschiedlicher Beschichtungslösungen (SiO_2 - und TiO_2 -Lösung) bereits auf Lösungsebene variabel einzustellen [16].

Nachteilig wirkt sich beim Sol-Gel Verfahren der meist höhere Preis der Ausgangsverbindung aus und die oftmals schwierige Prozessführung, bei der viele Parameter in Einklang gebracht werden müssen [9].

2.1.2 Sol-Gel Beschichtungsverfahren

2.1.2.1 Beschichtungslösung

Um überhaupt dünne Schichten mit Hilfe verschiedener Verfahren zu realisieren, wird eine geeignete Ausgangsbeschichtungslösung benötigt.

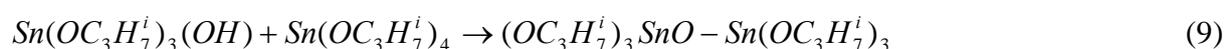
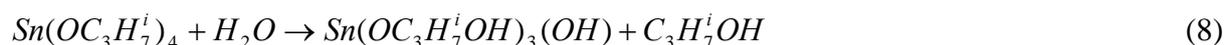
Eine solche Beschichtungslösung besteht in der Regel aus drei verschiedenen Komponenten: Lösungsmittel, Precursor und Stabilisator. Damit mit einer Beschichtungslösung überhaupt eine Filmbildung auf einem Substrat möglich ist, müssen sowohl die Bestandteile der Beschichtungslösung als auch das Substrat einige Grundbedingungen erfüllen:

- hinreichende Löslichkeit des Precursors bei gleichzeitig geringer Tendenz zur Kristallisation beim Verdampfen des Lösungsmittels,
- genügende Haltbarkeit und Konstanz der prozessrelevanten Parameter der Lösung (Viskosität, Konzentration, Partikelgröße) (kann gegebenenfalls durch Zusatz von Stabilisatoren verbessert werden),
- einfache Überführbarkeit des nassen Films in eine gut haftende, feste Schicht,
- gute Benetzungsfähigkeit des Sols, gegebenenfalls Verbesserung durch geeignete Zusätze,
- saubere und homogene Oberfläche des Substrats, um eine gute Benetzung zu gewährleisten, gegebenenfalls ist eine Oberflächenaktivierung des Substrats durch geeignete Hilfsmittel, wie z. B Ätzen in Flusssäure oder Reinigung mit Ceroxid, notwendig.

Zur Herstellung eines Beschichtungssols wird als Lösungsmittel oft ein Alkohol, in der Regel Ethanol verwendet. Ethanol weist gute Benetzungseigenschaften, einen niedrigen Siedepunkt und einen hohen Dampfdruck auf. Verfahrenstechnisch ist dies von Vorteil, da dadurch bereits der überwiegende Teil des Lösungsmittels während des Beschichtungsvorgangs aus der Schicht entweicht und die Gefahr der Verunreinigung durch in der Schicht verbleibende organische Rückstände nach dem Sinterprozess gering ist. Bei höherkettigen Alkoholen finden sich häufig unerwünschte organische Rückstände in der Schicht, die deren Eigenschaften entscheidend verändern können. Wird ein Stabilisator zugesetzt, muss gewährleistet sein, dass dieser ebenfalls gute Benetzungseigenschaften aufweist, und rückstandsfrei beim Sintern in die Gasphase übergeht.

Die Herstellung dünner Filme nach dem Sol-Gel Prozess kann als zweistufiger Prozess beschrieben werden. In der ersten Stufe wird auf dem Substrat ein Sol in ein Gel

umgewandelt. In der zweiten Stufe kondensiert der Gelfilm bei erhöhter Temperatur zu einer Festkörperschicht [17]. Die Haftung des Films auf dem Substrat erfolgt durch die Reaktion freier aktiver OH-Gruppen des Substrats mit dem Precursor. Es bilden sich stabile Si-O-Metall Bindungen. Die Haftung der Sol-Gel Beschichtungen auf Glas ist dabei in der Regel recht gut. Park et al. formulieren am Beispiel für Zinntetraisopropylat folgende Reaktionsabläufe [18]:



2.1.2.2 Beschichtungsverfahren

Als Beschichtungsverfahren zur Dünnschichtbeschichtung werden prinzipiell drei Verfahren verwendet:

- Tauchziehverfahren (Dip-Coating)
- Schleuderverfahren (Spray-Coating)
- Aufsprühverfahren (Spray Process)

Als Auftragetechnik werden das Tauchziehverfahren und das Schleuderverfahren am häufigsten verwendet.

Tauchziehverfahren

Das Tauchziehverfahren wird bereits seit den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts zur Schichtauftragung auf Glassubstraten verwandt [19, 20]. Es stellt ein einfaches Verfahren dar, bei dem sich der apparative Aufwand auf eine der Substratgröße entsprechende Tauchküvette und ein Aufnahmegestell, das über einen regelbaren Motor zur Einstellung der Ziehgeschwindigkeit verfügt, reduziert. Allerdings muss die Schichtherstellung in einem staubfreien

und klimatisierten Raum erfolgen. Ebenfalls müssen Luftverwirbelungen vermieden werden, da sonst das Lösungsmittel ungleichmäßig verdampft und inhomogene Schichten zurückbleiben.

Beim Tauchziehverfahren wird das zu beschichtende Substrat in die Beschichtungslösung eingetaucht. Das Eintauchen erfolgt langsam, um die Bildung von Luftblasen an der Badoberfläche und eine starke Wellenbildung des Bades zu verhindern. Beim Eintauchen darf der Substrathalter nicht mit der Beschichtungslösung in Berührung kommen, da es zum einen zu einem unkontrollierten Abfließen der Lösung kommen kann und zum anderen zu einer Reaktion der Beschichtungslösung mit dem Substrathalter und dadurch die Beschichtungslösung unbrauchbar werden kann. Nach kurzer Verweilzeit, die zur Reaktion des Sols mit der Substratoberfläche dient, wird das Substrat mit einer Ziehgeschwindigkeit zwischen 0,1 mm/s und 50 mm/s langsam und gleichmäßig aus der Beschichtungslösung herausgezogen. Die Dicke der Schicht hängt von der Ziehgeschwindigkeit und der Viskosität der Beschichtungslösung ab (siehe Gleichung 11). Während des Herausziehens des Substrats aus der Lösung verdampft das Lösungsmittel, und es findet eine Hydrolysereaktion des Precursors durch Wasser aus dem Gasraum statt. Es ist darauf zu achten, dass die Luftfeuchtigkeit konstant gehalten wird, da es ansonsten zu großen Schwankungen bei den Eigenschaften der Schicht kommt. Es kommt zu einer Gelbildung bzw. Filmbildung auf dem Substrat. Durch Trocknen und Sintern des Films entsteht eine oxidische Schicht.

Abb. 1 zeigt schematisch die einzelnen Phasen des Tauchziehvorgangs. Insgesamt werden während des Beschichtungsvorgangs 5 Phasen durchlaufen:

1. Eintauchen des zu beschichtenden Substrats in die Beschichtungslösung,
2. Verharren des Substrats für einige Zeit in der Beschichtungslösung,
3. Herausziehen des Substrats mit definierter Geschwindigkeit aus der Beschichtungslösung,
4. Verdunstung des Lösungsmittels, gleichzeitig Hydrolyse des Precursors, Filmbildung,
5. Trocknen des Films.

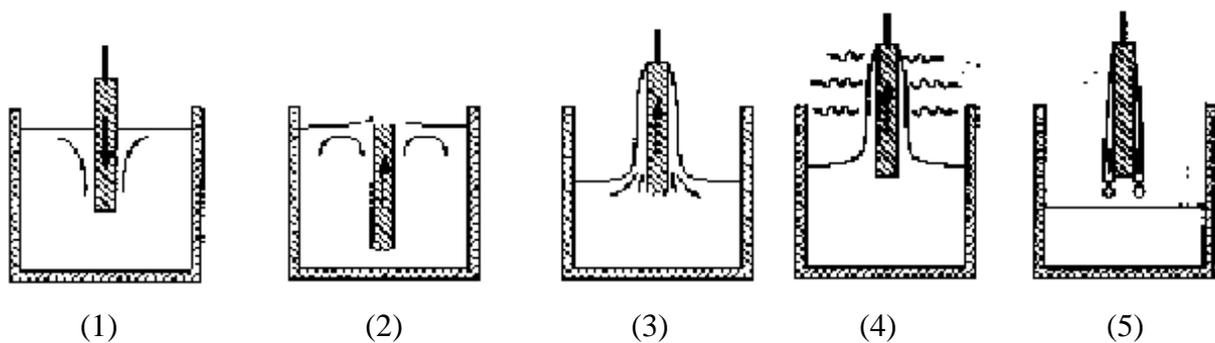


Abb. 1: Schematische Darstellung des Tauchziehverfahrens [21]

Die Parameter, welche die Schichtdicke des resultierenden Films beim Tauchziehverfahren bestimmen, werden gewöhnlich durch die Landau-Levich-Gleichung (Gleichung 11) beschrieben [21]:

$$d = 0,94 \frac{(\eta v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} \cdot (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

d: Schichtdicke

v: Ziehgeschwindigkeit

η : Viskosität

ρ : Dichte der Lösung

g: Erdbeschleunigung

γ : Oberflächenspannung an der Grenzfläche
Flüssigkeit/Luft

Wird während des Beschichtens bei gleich bleibender Temperatur und Luftfeuchtigkeit und konstanter Viskosität der Lösung gearbeitet, ist die Dicke des Films nur von der Ziehgeschwindigkeit abhängig. Die anderen Parameter können dann zu einer Konstanten zusammengefasst werden, und die Schichtdicke d wächst mit steigender Ziehgeschwindigkeit nach Gleichung (12) [22].

$$d \approx v^{\frac{2}{3}} \quad (12)$$

Anhand der Gleichung ist ersichtlich, dass hohe Ziehgeschwindigkeiten auch hohe Schichtdicken bedingen. Allerdings kann die Ziehgeschwindigkeit nicht beliebig hoch gewählt werden. Beim Trocknen oder Sintern des Films kommt es infolge des Volumenschwundes zu inneren Spannungen. Ist der Film zu dick, reißt die Schicht. (Siehe Kap. 2.1.3.)

Beim Tauchziehen wird ein ebenes Substrat prozessbedingt beidseitig beschichtet. Die Schichtdicke des Films ist auf beiden Seiten des Substrats gleich, wenn mit einem Inklinationwinkel (Winkel zwischen Flüssigkeit und Substrat) von 90° gearbeitet wird. Durch Veränderung des Winkels gelingt es, einen zusätzlichen steuerbaren Prozessparameter einzuführen, durch den es möglich ist, unterschiedliche Schichtdicken auf Vorder- und Rückseite zu realisieren. Dadurch kann bei der Herstellung von Interferenzfiltern die Zahl der notwendigen Tauchvorgänge reduziert werden [23].

Vorteile der Tauchbeschichtung gegenüber anderen Verfahren, wie dem Schleuderverfahren, oder dem Gasabscheideverfahren sind, dass neben flachen Substraten, die mehrere Quadratmeter groß sein können, auch geometrische Substrate, wie Hohlkörper, Röhren [24] oder Fasern [25], beschichtet werden können. Mit dem Verfahren ist eine hervorragende Homogenität der resultierenden Schichten realisierbar. Das verbrauchte Solvolumen pro hergestellter Schicht ist gering.

Nachteilig ist allerdings, dass eine große Menge an Beschichtungslösung, was z.B. im Fall von ITO sehr teuer ist, hergestellt werden muss, damit ein Substrat vollständig eintauchen kann. Dabei ist darauf zu achten, dass ein Gefäß mit ausreichend großem Inhalt gewählt wird, damit der Flüssigkeitspegel durch das vom Substrat verdrängte Flüssigkeitsvolumen nicht relevant beeinflusst wird. Die Ziehgeschwindigkeit würde anderenfalls erhöht und substratabhängig variieren, was eine schlechte Reproduzierbarkeit der Schichtdicke zur Folge hätte. Ein weiterer Nachteil ist, dass nur dünne Schichten (bis ca. 130 nm) aufgetragen werden können. Werden dickere Schichten benötigt, muss mehrfach beschichtet werden.

Eine industrielle Anwendung hat das Tauchziehverfahren bei der Entspiegelung von großen Glasflächen und bei der Herstellung von Interferenzfiltern gefunden [26].

Schleuderverfahren

Abb. 2 zeigt schematisch die vier Phasen, die während des Schleuderprozesses durchlaufen werden. Die Auftragung der Beschichtungslösung kann sowohl auf ein rotierendes, als auch auf ein ruhendes, horizontal gelagertes Substrat erfolgen. Dabei muss immer mehr Beschichtungslösung aufgetragen werden als auf dem Substrat als Film verbleibt. Die Parameter für die Beschleunigung bzw. für die Rotationsgeschwindigkeit des Substrats hängen vor allem von der Form des Substrats und der Beschichtungslösung ab. Während der Abschleuderphase bildet sich ein homogener Film, der in der anschließenden Verdampfungsphase nur noch gedünnt wird. Nach der Beschichtung wird der Film durch Trocknen und Sintern in eine festhaftende Schicht überführt.

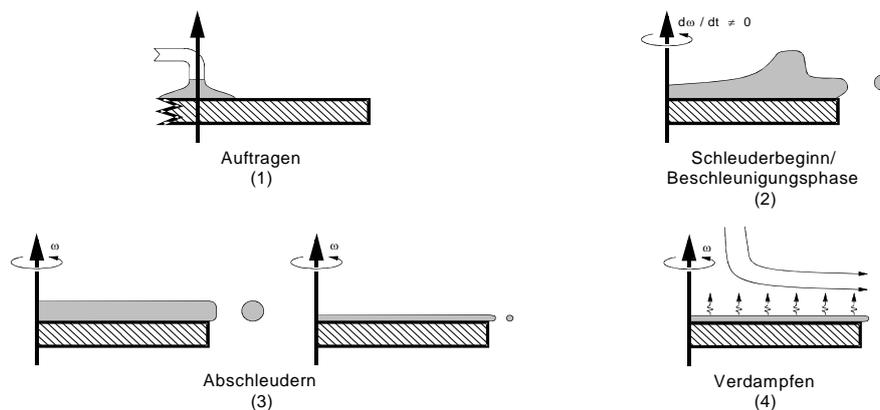


Abb. 2: Schematische Darstellung des Schleuderverfahrens [21]

1. Auftragung der Beschichtungslösung auf das Substrat
2. Beschleunigung des Substrats auf die gewünschte Endgeschwindigkeit. Die Beschichtungslösung fließt durch die Zentrifugalkraft radial nach außen ab und benetzt das gesamte Substrat.
3. Abschleudern von überschüssiger Flüssigkeit
4. Schleudern des Substrats für mehrere Sekunden bei konstanter Geschwindigkeit. Das Lösungsmittel verdunstet und durch Hydrolyse des Precursors bildet sich ein Film.

Die Abhängigkeit der Schichtdicke von den relevanten Parametern wird durch Gleichung 13 [21] beschrieben. Die Schichtdicke wird hauptsächlich von der Viskosität der Beschichtungslösung und von der Kreisfrequenz der Rotation bestimmt.

$$d(t) = \frac{d_0}{\sqrt{\frac{1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\pi}}} \quad (13)$$

d:	Schichtdicke zur Zeit t	ω :	Kreisfrequenz der Rotation
d_0 :	Anfangsschichtdicke	t:	Zeit
ρ :	Dichte der Beschichtungslösung	η :	dynamische Viskosität

Die hohen Beschleunigungskräfte, die bei den üblichen Schleudergeschwindigkeiten zwischen 100-3000 U/min auftreten, führen zu sehr homogenen Schichten. Allerdings kann es, durch Flussinstabilitäten zu radialen Ausbreitungsmustern kommen. Insbesondere tritt dieser Fall auf, wenn Suspensionen als Beschichtungslösungen eingesetzt werden [21].

Der Vorteil des Schleuderverfahrens ist zum einen die schnelle Prozessführung, zum anderen, dass zur Herstellung der Schicht nur wenige ml Beschichtungslösung zur Verfügung stehen müssen. Dies ist bei der Entwicklung oder Optimierung eines Beschichtungssols von Vorteil, da der erforderliche Materialeinsatz zur Herstellung des Beschichtungssols sehr viel niedriger ist als beim Tauchziehverfahren. Das Schleuderverfahren ist daher sehr gut für Laborversuche geeignet. Ein weiterer Vorteil ist, dass Substrate einseitig beschichtet werden können, was im Tauchziehverfahren nur mit erheblichem Aufwand möglich ist. Ein Nachteil beim Schleuderverfahren in Laborversuchen ist, dass nur relativ kleine Substrate beschichtet werden können, da die Fixierung großer Substrate Schwierigkeiten bereitet und der apparative Aufwand zur Beherrschung der Fliehkräfte sehr groß wird. Bei der industriellen Anwendung spielt das aber keine Rolle.

Nachteilig wirkt sich aus, dass der Verbrauch von Beschichtungslösung pro Substrat höher ist als beim Tauchziehverfahren, da immer mehr Beschichtungslösung aufgegeben werden muss, als zur eigentlichen Beschichtung von Nöten ist. Durch Auffangen und Rückführung der überschüssigen Beschichtungslösung kann der Verlust allerdings reduziert werden. Industrielle Anwendung hat das Schleuderverfahren in folgenden Bereichen gefunden [27]: So wird es bei der Vergütung von Brillengläsern und bei der Aufbringung von Lacken auf CDs verwendet. Darüber hinaus wird es zur Fertigung von Bildschirmröhren eingesetzt (Cathode Ray Tubes, CRT).

Sprühverfahren

Ein weitere Möglichkeit, Schichten aufzutragen, ist das Aufsprühen der Lösung auf das Substrat. Bei dieser Methode wird die Beschichtungslösung direkt auf das kalte Substrat aufgesprüht. Die verwendete Beschichtungslösung unterscheidet sich von den Beschichtungslösungen beim Tauch- bzw. Schleuderverfahren dahingehend, dass man zwei Lösungsmittel mit verschiedenen Dampfdrücken benötigt. Mit dieser Methode lassen sich auch komplizierte geometrische Körper beschichten [24].

Damit ein Beschichtungsverfahren zur Dünnschichtbeschichtung kommerziell eingesetzt werden kann, müssen verschiedene Anforderungen erfüllt werden. Dazu gehört, dass große Flächen ausreichend homogen beschichtet werden können. Es muss gewährleistet sein, dass die gewünschte Schichtdicke genau eingestellt werden kann. Dies ist vor allem bei der Herstellung von dünnen Schichten, die Teil eines optischen Filters sind, notwendig. Die Beschichtungsrate muss hoch sein, damit der Beschichtungsprozess in endlicher Zeit durchgeführt werden kann. Daneben spielt noch der apparative Aufwand eine Rolle. Schließlich ist die ökologische Unbedenklichkeit sowohl der eingesetzten Precursor und Chemikalien, als auch des gesamten Prozesses zu beachten [28].

2.1.3 Wärmebehandlung der Schichten

Nach einer Tauchzieh- oder Schleuderbeschichtung müssen die Substrate einer Temperaturbehandlung unterzogen werden, bei der die „Grünfilme“ durch Trocknen und/oder Sintern in die endgültige Schicht überführt werden. Die Temperaturbehandlung beeinflusst entscheidend die strukturellen Eigenschaften der dünnen Schichten, wie z.B. Schichtdicke, Kristallitgröße oder Dichte. Da diese eng mit den optischen und elektrischen Eigenschaften zusammenhängen, soll hier kurz auf die ablaufenden Vorgänge eingegangen werden.

Während des Trocknens entweicht bereits der größte Teil des Lösungsmittels aus dem Film. Beim Tauchziehverfahren beginnt der Trocknungsprozess, sobald das Substrat die Beschichtungslösung verlässt, beim Schleuderverfahren mit der Auftragung der Beschichtungslösung auf das rotierende Substrat. Durch die einsetzende Verdampfung des Lösungsmittels erhöhen sich Viskosität und Konzentration des Precursors im Film. Daneben finden die bereits oben beschriebenen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen statt, welche die Viskosität weiter erhöhen und das Netzwerk verfestigen. Schließlich bleibt auf dem Substrat ein Gel zurück. Abbildung 3 zeigt schematisch den Trocknungsprozess während des Tauchziehverfahrens.

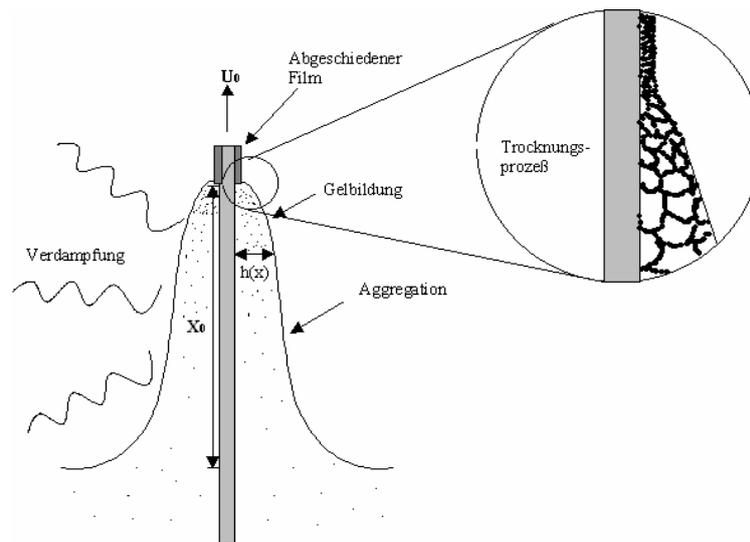


Abb. 3: Schematische Darstellung des Trocknungsvorganges während der Tauchbeschichtung [29].

Durch das Entweichen des Lösungsmittels erhöht sich der Kapillardruck P_K in der Schicht, der eine Schrumpfung des Films bewirkt. Der Kapillardruck ist nach Laplace wie folgt definiert [29].

$$P_K = -\frac{2\gamma_{FD}}{r_m} \quad (14)$$

γ_{FD} : Oberflächenspannung der Flüssigkeits-Dampf-Grenzfläche

r_m : Krümmungsradius des Flüssigkeitsmeniskus

Der Gelfilm schrumpft und verdichtet sich so lange, bis das sich bildende Netzwerk sich so verfestigt hat, dass die Druckkraft nicht mehr ausreicht, den Film weiter zu verdichten [30]. Das Entweichen des Lösungsmittels aus der Schicht durch die zum Teil winzigen Poren (<10 nm) kann bei ungleichmäßiger Schrumpfung zu großen mechanischen Spannungen und in der Folge zu Rissen im Gelfilm führen. Dies tritt ab einer bestimmten Schichtdicke auf, die abhängig von Beschichtungsmaterial und den Klimabedingungen während der Trocknungsphase ist. Deshalb ist es wichtig, den Trockenprozess bei kontrollierter Luftfeuchtigkeit und Temperatur durchzuführen. Zurück bleibt immer noch ein Gelfilm, in dem aber schon ein stabiles Netzwerk entstanden ist. Zur Überführung dieses Gelfilms in die endgültige Schicht muss das restliche Lösungsmittel entfernt werden, die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zur Netzwerkbildung laufen dabei vollständig ab. Praktisch geschieht dies durch

eine Temperaturbehandlung bei deutlich höheren Temperaturen als beim Trocknen, dem Sintern.

Beim Sintern bilden sich zwischen benachbarten Partikeln Kontaktbrücken aus. Dadurch verringert sich deren innere und äußere Oberfläche, die Oberflächenenergie strebt einem Minimum zu. Die Sintertemperatur liegt in der Regel bei $2/3$ bis $3/4$ unterhalb der Schmelztemperatur des jeweiligen Materials. Es lassen sich 3 Stadien beim Sintern unterscheiden [31]:

1. Durch Bildung so genannter Sinterbrücken vermehren sich die Teilchenkontakte. Es tritt nur eine geringe Schrumpfung auf.
2. Ein zusammenhängendes Porenskelett wird ausgebildet. Das Material schrumpft und es bilden sich neue Korngrenzen aus
3. Es kommt zu einer Porenrundung und -eliminierung mit weiterer Schwindung. Der verbleibende Porenraum wird zunehmend von außen unzugänglich.

Der beim Sintern stattfindende Massentransport der Teilchen kann auf verschiedenen Wegen stattfinden, zum einen durch viskoses Fließen und zum anderen durch Diffusionsprozesse.

In amorphen Materialien erfolgt der Massentransport überwiegend durch viskoses Fließen, bei dem die Beweglichkeit der Bausteine durch die hohe Temperatur so groß wird, dass diese unter Einfluss der Oberflächenspannung zu Kugeln zusammenwachsen. In kristallinen Materialien erfolgt der Sinterprozess durch Diffusion. Der Materialtransport kann dabei entlang der Oberfläche, durch das Gitter, entlang der Korngrenzen oder durch die Dampfphase erfolgen. Durch den Materialtransport kann es zu einer Verdichtung des Materials kommen, wobei die Verdichtung niedriger ist als beim viskosen Fließen. Eine Materialverdichtung bei den Diffusionsprozessen findet immer nur dann statt, wenn sich die Kristallmittelpunkte durch den Materialtransport annähern, die Kristalle also gewissermaßen ineinander wachsen. Verläuft der Materialtransport entlang der Oberfläche, kommt es zu keiner Verdichtung.

Während des Sinterprozesses kommt es zu Änderung der Mikrostruktur. Sie resultiert aus einer Kombination aus der bereits oben beschriebenen Materialverdichtung und einer Kristallisation im Material. Triebkraft der Kristallisation ist die Reduzierung der Oberflächen bzw. der Korngrenzenenergie durch Überführung vieler kleiner Partikel in wenige große Partikel [32]. In der Regel kommt es zu einem Kristallwachstum. Prozessparameter wie Temperatur, Zeit, Zusammensetzung des Materials und Ausgangsgröße der Partikel

beeinflussen sowohl die Verdichtung als auch die Kristallisation. Als Konsequenz können durch geeignete Wahl der Parameter die resultierenden Porositäten der Materialien beeinflusst werden. Um ein dicht gepacktes Material mit großen Kristalliten zu erhalten, muss die Kristallisation zunächst weitgehend unterdrückt werden. Das amorphe Material soll sich zunächst durch viskoses Fließen verdichten, anschließend wird die Kristallisation initiiert.

Bei der Kristallisation selbst kann durch die Wahl der Heizrate die Größe und die Anzahl der Partikel beeinflusst werden. Um ein Material mit großen Kristalliten herzustellen, muss es schnell bis zu einer Temperatur im Bereich des Kristallwachstums aufgeheizt werden. Die Nukleationsphase (Keimbildungsphase) wird damit so rasch überwunden, dass sich nur wenige Kristallisationskeime bilden können. Im Temperaturbereich des Kristallwachstums bilden sich dann große Kristallite. Soll ein Material mit kleinen Kristalliten hergestellt werden, muss es nur bis zum Temperaturbereich der Nukleation aufgeheizt werden. Abbildung 4 zeigt die Keimbildungsrate I und die Kristallwachstumsrate u als Funktion des Verhältnisses von Temperatur T zu Schmelztemperatur T_{sch} . Das Maximum der Kristallwachstumskurve liegt bei höheren Temperaturen als das Maximum der Kristallbildung.

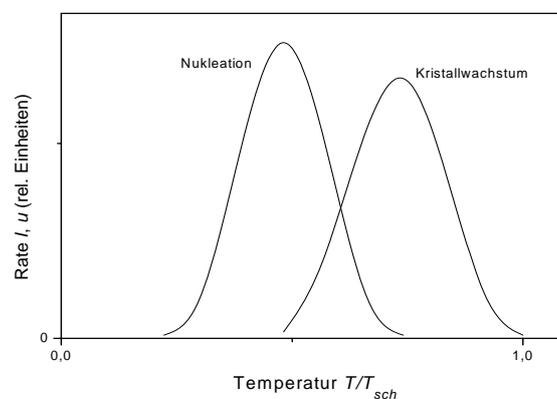


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate I und Kristallwachstumsrate u [33]

2.2 Dünnschichtherstellung über andere Verfahren

Neben den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Sol-Gel Beschichtungsverfahren existieren weitere Verfahren zur Herstellung dünner Schichten, die grob in zwei Gruppen eingeteilt werden: einmal in die physikalischen Beschichtungsverfahren und zum anderen in die chemischen Beschichtungsverfahren. Es ist sinnvoll, die verschiedenen weiteren Herstellungsmethoden zu skizzieren und zu diskutieren, da sowohl die elektrischen und optischen Eigenschaften als auch die Struktur von SnO_2 -Schichten entscheidend von dem angewandten Herstellungs-

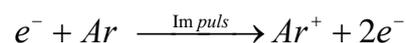
verfahren bzw. den Herstellungsparametern abhängig sind. Im Folgenden werden die wichtigsten Verfahren kurz beschrieben. In Kapitel 2.3.3 werden die Eigenschaften der mittels dieser Verfahren hergestellten Schichten diskutiert.

2.2.1.1 Physikalische Beschichtungsverfahren

Unter diesem Oberbegriff werden Beschichtungsverfahren zusammengefasst, bei denen das Beschichtungsmaterial durch eine rein physikalische Methode in den Gasraum überführt wird, und dann auf dem Substrat abgeschieden wird. Die beiden wichtigsten physikalischen Beschichtungsverfahren sind das Sputterverfahren (Sputtering) und das thermische Aufdampfen (Evaporation). Beiden Verfahren ist gemeinsam, dass sie im Vakuum (10^{-3} - 10^{-1} mbar bzw. 10^{-6} - 10^{-5} mbar) durchgeführt werden, weshalb sie auch als Vakuumverfahren bezeichnet werden. Sowohl beim Sputtering als auch beim thermischen Aufdampfen wird das Beschichtungsmaterial in einen dampfförmigen Zustand überführt und an der Substratoberfläche durch Kondensation abgeschieden. Da das thermische Aufdampfen so gut wie keine Bedeutung mehr hat, soll hier nur auf das Sputtern eingegangen werden

Bei der Herstellung dünner Schichten haben Sputterverfahren bisher die größte wirtschaftliche Bedeutung. Grundlage des Sputterns ist eine bei Unterdruck gezündete Gasentladung, durch die Ionen erzeugt werden. Diese schlagen, beschleunigt durch ein elektrisches Feld, aus einem Target Beschichtungsmaterial in Form ein- oder zweiwertiger Metallteilchen los. Das abgetragene Material scheidet sich durch Kondensation auf dem Substrat ab und bildet eine dünne Schicht. Abhängig davon, ob das Sputtergas während des Beschichtungsprozesses chemisch reagiert oder nicht, wird zwischen Sputtern in reaktiver und Sputtern in nicht reaktiver Atmosphäre unterschieden.

Beim Sputtern in nicht reaktiver Atmosphäre befindet sich Argon in der Beschichtungskammer. Durch die Gasentladung findet eine Stoßionisation statt, bei der durch Auftreffen von Elektronen Argonionen entstehen.



Die erzeugten Argonionen treffen beschleunigt auf das elektrisch leitfähige Target, welches sich auf der Kathode befindet und schlagen dort Beschichtungsmaterial heraus. Als Target können sowohl reine Metalle als auch Metalloxide eingesetzt werden. Die Haftung der Schichten ist hoch. Sie sind sehr dicht und besitzen eine hohe Kristallinität. Mit nicht reaktivem Sputtern werden vor allem Metallschichten auf Substrate abgeschieden.

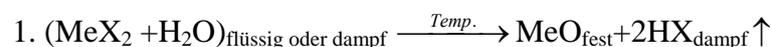
Beim Sputtern in reaktiver Atmosphäre finden chemische Reaktionen zwischen dem Sputtergas und dem Beschichtungsmaterial statt. Hier wird zusätzlich zum Argon ein reaktives Gas zugegeben, z.B. Sauerstoff zur Herstellung oxidischer Schichten. Der zugegebene Sauerstoff reagiert auf der Targetoberfläche, und es bildet sich ein oxidischer Überzug, der durch die bei der Gasentladung entstandenen Argonionen und Sauerstoffmolekül-Ionen (O_2^+) von der Targetoberfläche abgetragen wird. Die hergestellten Schichten sind sehr haftfest. Mit Hilfe des reaktiven Sputterns können Oxid-, Nitrid-, Carbid-, oder Sulfid-Schichten hergestellt werden. Nachteilig wirkt sich beim Sputtern die geringe Abscheidungsrate aus.

2.2.1.2 Chemische Verfahren (CD – Chemical Deposition)

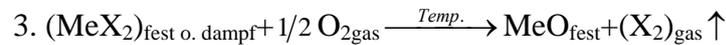
Die chemischen Beschichtungsverfahren finden unter Atmosphärendruck statt und werden in Verfahren unterteilt, bei denen die Schichten auf einem heißen oder einem kalten Substrat entstehen. Im ersten Fall unterscheidet man weiterhin, ob das Beschichtungsmaterial die heiße Glasoberfläche in fester (Pulversprühbeschichtung), flüssiger (Sprühbeschichtung, Spraypyrolyse) oder gasförmiger (chemischer Dampfbeschichtung, Chemical Vapour Deposition (CVD)) Form erreicht. Mittels des chemischen Verfahrens können sowohl Metalloxide als auch Metallcarbide, Metallnitride, Metallsiliziumverbindungen und Metallborate aufgebracht werden [34]. Da die Precursor oft hygroskopisch oder toxisch sind, muss in einem geschlossenen System gearbeitet werden.

Die bei der Aufbringung von Metalloxiden stattfindenden chemischen Reaktionen können in 3 Gruppen unterteilt werden [17].

An der heißen Substratoberfläche reagieren in Wasser gelöste Metallsalze nach folgender Reaktionsgleichung:



Metallorganische Verbindungen oder Metallsalze zersetzen sich und reagieren mit Sauerstoff aus der Umgebung oder aus der Substratoberfläche.



Damit die Reaktionen stattfinden können, muss die Temperatur der Substrate zwischen 500°C und 700°C liegen. Die Haftfestigkeit der Schichten ist hoch, da es neben der Schichtbildung auch zu einer Reaktion des Beschichtungsmaterials mit der Substratoberfläche kommt. Dabei bilden sich stabile Si-O-Me Brücken.

Erfolgt die Auftragung der Schichten auf ein nicht aufgeheiztes Substrat, spricht man von einer Beschichtung durch chemische Reaktionen, z.B. Reduktion an der Substratoberfläche. Bei der Abscheidung durch chemische Reduktion werden Metallionen durch Elektronen zu neutralen Metallatomen an Festkörperoberflächen, die als Katalysator wirken, reduziert. Ein typisches Beispiel für die Beschichtung mittels chemischer Reduktion ist die Versilberung von Flachglas.

Zu den chemischen Verfahren gehören ebenfalls die in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Sol-Gel Beschichtungsverfahren, denn bei diesen finden die chemischen Reaktionen, nämlich die Hydrolyse des Sols zu einem Gel, auf der Substratoberfläche statt.

2.3 Transparente leitfähige Schichten

2.3.1 Grundlagen

Die Kombination der Eigenschaften hohe Transparenz im sichtbaren Bereich des Spektrums und gute elektrische Leitfähigkeit ist für eine Reihe von Anwendungen (wie z.B. Wärmereflexionsfilter) unabdingbar. Metallschichten (z.B. dünne Silber oder Goldschichten) mit Schichtdicken um 10 nm besitzen die Kombination dieser Eigenschaften. Allerdings kommt es bei ihnen zu Transparenzeinbußen im sichtbaren Bereich des Spektrums durch Absorption und Reflexion.

Besser als Metallschichten sind Halbleiter mit großem Bandabstand ($\Delta E > 2,5 \text{ eV}$) geeignet, da sie im sichtbaren Bereich des Spektrums keine Absorption zeigen. Als mögliche Halbleiter kommt eine Reihe von undotierten und dotierten Oxiden in Frage, die mit verschiedenen

Beschichtungsverfahren als dünne Schichten auf Oberflächen abgeschieden werden können. Diese Oxidschichten besitzen dann die Eigenschaftskombination von elektrischer Leitfähigkeit einerseits und hoher Transparenz im sichtbaren Bereich des Spektrums andererseits. Die Schichten werden in der Kurzform als TCO (Transparent Conducting Oxide) bezeichnet.

Im folgenden werden zunächst wichtige Begriffe erläutert, anschließend wird ein Überblick über TCO im allgemeinen gegeben und schließlich werden TCO auf Zinnoxidbasis detailliert beschrieben. Darüber hinaus werden wichtige Anwendungen diskutiert.

2.3.2 Begriffsdefinitionen

2.3.2.1 Spezifischer Widerstand

Der spezifische Widerstand ρ_{el} erlaubt im Gegensatz zum Flächenwiderstand R_{\square} eine direkte Aussage über das Schichtmaterial, da er für Schichtdicken über 200 nm unabhängig von der Schichtdicke ist [7]. Der spezifische Widerstand ergibt sich aus der klassischen Drude-Theorie (Gleichung 15) [35]:

$$\rho_{el} = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{eN\mu} \quad (15)$$

σ : spezifische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]

e : Elementarladung des Elektrons = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ C

N : Ladungsträgerdichte [cm^{-3}]

μ : Ladungsträgerbeweglichkeit [Vs/cm^2]

Die Einheit des spezifischen Widerstands ist Ωcm . Zu beachten ist, dass eine Übertragung von dicken auf sehr dünne Schichten ($d < \text{ca. } 200 \text{ nm}$) nicht ohne weiteres möglich ist, auch wenn die Schichten unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Bei sehr dünnen Schichten verschlechtern eingeschränkte Kristallisation, wachsender Rauigkeitsanteil der Oberfläche und erhöhte Streuung an der Oberfläche die Leitfähigkeit in einem sehr viel stärkeren Maße als bei dicken Schichten [7, 36].

2.3.2.2 Flächenwiderstand

Der elektrische Widerstand einer dünnen Schicht wird in der Regel in Form des Flächen- oder Schichtwiderstands R_{\square} angegeben, der in der Einheit Ω_{\square} gemessen wird. Dabei besteht folgender Zusammenhang zwischen Flächenwiderstand und Ohmschen Widerstand einer Schicht.

Für den Ohmschen Widerstand einer Schicht gilt allgemein [37]:

$$R_0 = \frac{\rho_{el} l}{wd} \quad (16)$$

ρ_{el} : spezifischer Widerstand [Ωcm]

l : Länge des Films [cm]

w : Breite des Films [cm]

d : Dicke des Films [cm]

Für ein quadratisches Schichtstück ($l = w$) gilt:

$$R_0 = R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (17)$$

Damit besitzt jedes quadratische Schichtstück denselben Flächenwiderstand. Jede andere Geometrie ist als Serienschaltung vom Quadraten aufzufassen.

2.3.2.3 Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgermobilität

Weitere wichtige elektrische Kenngrößen zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften dünner Schichten sind die Ladungsträgerbeweglichkeit μ und die Ladungsträgerkonzentration N . Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ gibt an, wie gut sich die Ladungsträger in einem Medium bewegen können. Ihre Maßeinheit ist cm^2/Vs . Die Ladungsträgerbeweglichkeit im Material wird stark von verschiedenen Streumechanismen im Material beeinflusst. Dadurch können Aussagen über mögliche Leitfähigkeitsmechanismen getroffen werden. Die Ladungsträgerdichte N gibt die Menge der elektrischen Ladungen pro cm^3 an, die für den elektrischen Stromfluss bei angelegter elektrischer Spannung zur Verfügung steht. Ihre Maßeinheit ist cm^{-3} . Abhängig ist die Ladungsträgerdichte bei undotierten Schichten von der Defektstruktur des Materials und bei dotierten Schichten von der Dotierung. Die Ladungsträgerdichte ermöglicht es dann, Aussagen über den Grad der Dotierung zu machen. Bestimmt werden

können beide Werte mittels der Hall-Messung (siehe Kapitel 3.3.2.2). In Gleichung 15 wird die Beziehung der beiden Größen zum spezifischen Widerstand beschrieben.

2.3.2.4 Plasmafrequenz und Plasmawellenlänge

Elektrisch leitfähige Oxidschichten zeichnen sich durch eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich des Spektrums und durch ein hohes Infrarotreflexionsvermögen aus. Das hohe Infrarotreflexionsvermögen beruht auf dem Vorhandensein von freien Elektronen, die in den Halbleitern durch eine ausreichend hohe Dotierung generiert werden können. Freie Elektronen sind in der Lage, mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich des IR in Wechselwirkung zu treten. Diese optischen Effekte freier Elektronen können mit Hilfe der Drude-Theorie erklärt werden. Aus der Lösung der Bewegungsgleichung der Elektronen im elektrischen Wechselfeld des Lichtes können die optischen Konstanten Brechungsindex n und Absorptionsindex k berechnet werden. Nach Drude gelten folgende Dispersionsbeziehungen:

$$n^2 - k^2 = \epsilon_g - \frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0 (\omega^2 + \gamma^2)} \quad (18)$$

$$2nk = \frac{\gamma Ne^2}{m^* \epsilon_0 \omega (\omega^2 + \gamma^2)} \quad (19)$$

k : Extinktionskoeffizient

ϵ_g : Dielektrizitätskonstante des Materials ohne freie Ladungsträger

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums

m^* : effektive Masse der Leitungsbandelektronen [kg]

ω : Kreisfrequenz der Lichtwelle

γ : Dämpfungskonstante

Aus der Lösung der Gleichungen (18) und (19) erhält man die optischen Konstanten: Brechungsindex n und Absorptionsindex k .

Für Halbleiter ergibt sich ein Bereich hoher Transparenz bei kurzen Wellenlängen, der begrenzt wird durch die vom Bandabstand abhängige Bandabsorption ($\sim 3,0$ eV), und einen Bereich hoher Reflexion im Infrarot durch die Wechselwirkung der freien Elektronen mit elektromagnetischer Strahlung im IR-Bereich des Spektrums. Die Lage des Übergangs von hoher Transparenz im sichtbaren Bereich zu hoher IR-Reflexion wird durch die

Plasmafrequenz ω_p bestimmt. Die Plasmafrequenz ergibt sich aus der Lösung von $n^2 - k^2 = 0$ aus Gleichung (18) [38].

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_g m^*} - \gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Die Plasmawellenlänge ergibt sich aus:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (21)$$

Um eine gute IR-Reflexion, wie sie von Metallen her bekannt ist, zu erhalten, muss die Plasmakante möglichst nahe an den sichtbaren Bereich herangeführt werden. Deshalb muss die Elektronenkonzentration in der Größe von $N \approx 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ liegen. Darüber hinaus muss die Kante möglichst steil sein, um keine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums zu verursachen. Die Steilheit der Kurve nimmt aber mit wachsenden ω_p/γ -Werten zu, deshalb sollte der Wert möglichst groß sein.

Da die Dämpfungskonstante γ mit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ über Gleichung 22 zusammenhängt, ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerbeweglichkeit μ und der Steilheit der Kurve.

$$\gamma = \frac{e}{\mu m^*} \quad (22)$$

Es folgt, dass das Produkt aus Ladungsträgerbeweglichkeit μ und effektiver Masse m^* möglichst hoch sein sollte. Dies bedeutet, dass für einen optimalen Halbleiter eine hohe Ladungsträgerdichte und eine möglichst hohe Ladungsträgerbeweglichkeit vorteilhaft ist.

Neben den beiden Anforderungen hohe Ladungsträgerkonzentration und hohe Ladungsträgerbeweglichkeit müssen die Halbleiter auch einen genügend großen Bandabstand mit $\Delta E > 2,5 \text{ eV}$ besitzen, damit sie keine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums aufweisen.

2.3.3 Transparente leitfähige Oxidschichten

Spricht man von TCO, so sind damit in der Regel dünne Schichten aus verschiedenen Oxiden und Mischoxiden der Elemente Cadmium, Indium, Zinn und Zink [39] gemeint. Die elektrische Leitfähigkeit der Schichten resultiert aus der Abweichung von der exakten Stöchiometrie des Oxids. Daneben führen aber auch Verunreinigungen und Gitterfehlstellen zur Generierung von freien Elektronen, die für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Da die elektrische Leitfähigkeit undotierter Oxidschichten für viele Anwendungen oft nicht ausreicht, werden vor allem dotierte Oxidschichten verwendet. Durch die Dotierung, die sowohl kationisch als auch anionisch erfolgen kann, lässt sich die elektrische Leitfähigkeit erheblich verbessern. Bei der kationischen Dotierung werden je nach Material unterschiedliche Elemente zur Dotierung herangezogen. Durch die Dotierung mit geeigneten Elementen wird unterhalb des Leitungsbandes ein Donorniveau erzeugt. Diese Elektronen können leicht thermisch aktiviert und auf ein Leitungsband angehoben werden und damit die elektrische Leitfähigkeit verbessern. Die Effektivität der Dotierung ist sowohl vom Dotanden als auch vom Matrixoxid abhängig. Bei niedrigen Dotierungskonzentrationen sind die gemessenen Ladungsträgerdichten höher als die nur durch die Dotierung zu erwartenden Werte. Dies führt zu der Vermutung, dass eine Abweichung von der exakten Stöchiometrie ebenfalls zur Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration beiträgt.

Im Falle von Cadmiumoxid verwendet man Zinn als Dotand, die resultierende Schicht wird als Cadmiumstannatschicht (CTO) bezeichnet. Beim Indiumoxid erfolgt die Dotierung überwiegend mit Zinn. Die Schichten werden dann als ITO-Schichten bezeichnet. Zinnoxidschichten können mit Antimon dotiert werden. Man spricht dann von ATO-Schichten. Die Dotierung von Zinkoxid erfolgt mit Aluminium, Bor oder Indium. Aluminiumdotierte Schichten bezeichnet man als AZO-Schichten.

Bei einer anionischen Dotierung von Zinnoxid werden Fluor- oder Chlor-Ionen in das Kristallgitter des Oxids eingebaut. Fluordotierte Zinnoxidschichten werden als FTO-Schichten bezeichnet. Alle beschriebenen Halbleiter sind wide gap n-Halbleiter, also Elektronenleiter; entsprechende p-Halbleiter sind nicht bekannt.

Die erreichbaren elektrischen und optischen Eigenschaften variieren je nach verwendetem Material und sind bei gleichem Material abhängig von der gewählten Beschichtungsmethode und den dabei verwendeten Herstellungsparametern [39]. Tabelle 1 gibt einen Überblick über

die elektrischen Eigenschaften in der Literatur referierter TCO und vergleicht diese mit den elektrischen Eigenschaften einer Silberschicht.

Tab. 1: Übersicht über die elektrischen Eigenschaften einiger TCO und von Silber [8]

	Verfahren	Dicke [nm]	ρ [Ωcm]	μ [cm^2/Vs]	N [cm^{-3}]	Transparenz	Quelle
TO	ARE ¹	500	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	0,85	[40]
FTO	Spray pyrolysis	100-1650	$2 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$	14 - 45	$8 \cdot 10^{20}$	>0,80	[41]
ATO	ARE	~500	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	0,85	[40]
ATO	Spraying	350	$2 \cdot 10^{-3}$	~10	$\sim 5 \cdot 10^{20}$	>0,85	[42]
ITO	CVD	215	$1,8 \cdot 10^{-4}$	~20	$\sim 10^{21}$	0,90	[43]
ITO	DC Sputtering	-	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-	-	>0,87	[44]
ITO	Spraying (450°C)	500	$2 \cdot 10^{-4}$	~50	$\sim 6 \cdot 10^{20}$	0,90	[45]
ZO	Rf Magn. Sputtering	-	$2 \cdot 10^{-3}$	~16	$1,2 \cdot 10^{20}$	0,90	[46]
CTO	Rf Sputtering	-	$1,5 \cdot 10^{-4}$	~30	$2 \cdot 10^{21}$	0,85	[47]
Ag	-	Bulk	$1,49 \cdot 10^{-6}$	64	$6,6 \cdot 10^{22}$	-	[48]

Sowohl die elektrischen als auch die optischen Eigenschaften sind in dünnen Schichten schichtdickenabhängig. Je nach Beschichtungsmethode erreicht der spezifische Widerstand erst ab Schichtdicken von ca. 200 nm und mehr einen gleich bleibenden Wert [39].

Für die elektrische Leitfähigkeit in TCO sind die Bereitstellung und die Beweglichkeit der Elektronen im Kristallgitter verantwortlich. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist in kristallinen und polykristallinen Schichten durch verschiedene Streumechanismen mehr oder weniger stark eingeschränkt. Neben der Streuung an ionisierten und neutralen Verunreinigungen spielt die Streuung an den Korngrenzen und die Streuung durch thermische Gitterschwingungen eine Rolle [49]. Zusätzlich kommt es bei sehr dünnen Schichten noch zu einer weiteren Streuung, da die Ausbreitung der Elektronen durch die Oberfläche beschränkt ist. Merkbar wird der Einfluss dieses Streumechanismus, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen erreicht wird [50]. Zusammengefasst werden die Streuvorgänge durch die

¹ Activated Reactive Evaporation

Mathiessen-Regel (siehe Gleichung 23) [51], mit der die effektive Ladungsträgerbeweglichkeit einer Schicht bestimmt werden kann.

$$\frac{1}{\mu_{eff}} = \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_{kg}} + \frac{1}{\mu_f} \quad (23)$$

- μ_{eff} : effektive Ladungsträgerbeweglichkeit
- μ_g : Beitrag zur Ladungsträgerbeweglichkeit, der durch Streuung an Phononen auftritt
- μ_i : Beitrag zur Ladungsträgerbeweglichkeit durch Störung der Bloch-Wellen aufgrund ionisierter oder ungeladener Verunreinigungen
- μ_{kg} : Beitrag zur Ladungsträgerbeweglichkeit, der durch Streuung an den Korngrenzen auftritt
- μ_f : Beitrag zur Ladungsträgerbeweglichkeit, der durch Einschränkung der Ausbreitung der Elektronen in sehr dünnen Schichten auftritt.

2.3.4 SnO₂-Schichten

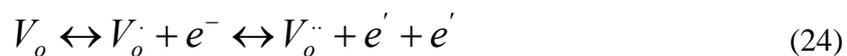
Die stabile Form von Zinndioxid ist das im tetragonalen Rutiltyp kristallisierende α -SnO₂. Es kommt in der Natur als Cassiterit vor [52]. Jedes Zinnatom ist von einem verzerrten Oktaeder von Sauerstoffatomen umgeben [53], und jedes Sauerstoffatom ist umgeben von 3 Zinnatomen, die sich annähernd in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks befinden. Die Gitterkonstanten des Zinndioxids betragen $a=b=4,737 \text{ \AA}$ und $c=3,185 \text{ \AA}$. Das Verhältnis von $c:a$ beträgt 0,673. Die Ionenradien für O²⁻ und Sn⁴⁺ werden mit 1,40 Å bzw. 0,71 Å angegeben [54]. Zinndioxid besitzt einen direkten optischen Bandübergang mit einer Bandlücke zwischen $E_g = 3,4\text{-}4,3 \text{ eV}$ [55]. Die Plasmakante liegt bei ca. $\lambda_p = 3,2 \text{ \mu m}$. Die effektive Masse von Zinndioxid ist stark von der Ladungsträgerdichte abhängig. Sie liegt für reines und dotiertes Zinnoxid bei $m_{eff} = (0,1\text{-}0,3) m_e$ [56]. Der Brechwert liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums zwischen $n = 1,8\text{-}2,2$ [57].

2.3.4.1 Elektrische Eigenschaften

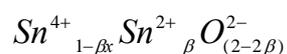
Stöchiometrisch reines Zinndioxid ist bei Raumtemperatur ein Isolator. Elektrische Leitfähigkeit entsteht durch Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Die Abweichung kann durch Sauerstofffehlstellen, Zinnatome, die sich auf Zwischengitterplätzen befinden, punktuelle Defekte, die als Donor fungieren, und durch Verunreinigungen und Fehler im Gitter verursacht werden. Darüber hinaus ist die elektrische Leitfähigkeit von der Art und von der Konzentration von Fremdatomen im Kristallgitter abhängig.

Undotierte Zinndioxidschichten (SnO_2) sind im Allgemeinen polykristallin und besitzen eine ebenfalls tetragonale Rutilstruktur. Sie liegen immer in nichtstöchiometrischer Form vor. Da die halbleitenden Eigenschaften in der Regel durch Sauerstofffehlstellen bedingt sind, werden SnO_2 -Schichten auch als Sauerstoffdefizit-Halbleiter bezeichnet. Die Struktur und der Grad der Kristallinität von SnO_2 -Schichten können durch die Wahl des Substrats und durch die Herstellungstechnik bestimmt werden. Je nach Herstellungsverfahren und den dabei herrschenden Bedingungen sind die Schichten texturiert und weisen Abweichungen von der exakten Stöchiometrie auf. Die Kristallitgröße hängt ebenfalls stark vom Beschichtungsverfahren, den gewählten Sinterparametern und von der Dotierung ab. Der Abstand zwischen Leitungsband und Valenzband beträgt ca. 3,4-4,3 eV. Der Brechwert variiert zwischen 1,8 und 2,2.

Die elektrische Leitfähigkeit von SnO_2 -Schichten hängt sowohl von der Ladungsträgerkonzentration als auch von der Ladungsträgerbeweglichkeit ab. In undotierten Schichten wird die Ladungsträgerkonzentration überwiegend von den Sauerstofffehlstellen bestimmt. Die Sauerstofffehlstellen wirken als Donoren, die entweder einfach oder doppelt geladen sind (vgl. Gleichung 24) [58].



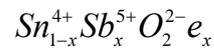
Prinzipiell kann die unterstöchiometrische Zusammensetzung folgendermaßen beschrieben werden [59]:



Pro Sauerstofffehlstelle werden 2 Elektronen freigesetzt, die einen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten. Die Sauerstofffehlstelle im SnO_2 -Gitter reduziert das nächstliegende Sn^{4+} -Ion zu Sn^{2+} zur Wahrung der elektrischen Neutralität [60]. Die Sn^{2+} -Ionen bilden einen Donor-Level an der unteren Grenze des Leitungsbandes.

Eine weitere Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit von SnO_2 -Schichten zu erhöhen, ist die Substitution eines Zinnatoms durch ein Atom mit einer höheren Oxidationszahl. Durch die Substitution wird pro ersetzttem Zinnatom ein Elektron im Leitungsband zur Verfügung gestellt. In Frage kommen Elemente wie Antimon, Phosphor [61, 62], Bismut [63] etc. Durch Einbau eines Kations mit niedriger Oxidationszahl entstehen so genannte Elektronenfallen, welche die Elektronen abfangen, so dass sie keinen Beitrag mehr zur Leitfähigkeit leisten

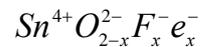
können. Formal kann der Einbau eines Antimonatoms in das Zinndioxidgitter folgendermaßen beschrieben werden:



Neben der richtigen Oxidationszahl des eingebauten Elements muss es auch ungefähr den gleichen Radius besitzen, um starke Verzerrungen im Gitter zu verhindern. Diese Eigenschaft besitzt von den Elementen der 5. Hauptgruppe nur Antimon als direkten Nachbar des Zinns (Sn^{4+} 0,071 nm, Sb^{5+} 0,065 nm [64]). Die maximal mögliche Zugabe von Antimon korreliert mit der Löslichkeit des Antimons im Zinn [65]. Als Obergrenze für den Einbau von Antimon im SnO_2 -Gitter werden Werte zwischen 3%-20% in der Literatur angegeben. Darüber hinaus spielt die Herstellungsmethode der SnO_2 -Schichten eine Rolle dafür, bei welchem Verhältnis $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$ bzw. Sn:Sb das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit erreicht ist [59, 66, 67]. Wird versucht, mehr Antimon in die Schicht einzubauen, kommt es zur Streuung an den Antimonatomen, zu atomarer Unordnung [62], zum Ausfall von Sb_2O_3 [68], zur Bildung von Clustern der Form Sb_xO_y [65] und zu einem Verlust an Kristallinität in den SnO_2 -Schichten [59]. All diese Effekte führen zu einer Abnahme der Leitfähigkeit in den ATO-Schichten, bis hin zu ihrem vollständigen Verlust. Bis zu einer Zugabe von 3% Antimon wird es in Form von Sb^{5+} eingebaut. Bei Antimon-Konzentrationen über 3% findet sich neben Sb^{5+} auch Sb^{3+} [55, 60]. Das Vorhandensein beider Antimon-Ionen führt zu einer Blaufärbung der Schichten aufgrund eines Charge-Transfers zwischen Sb^{5+} und Sb^{3+} in der Matrix [69]. Es befinden sich immer weniger Ladungsträger in der Schicht als nach der Menge des eingebrachten Antimons zu erwarten wäre.

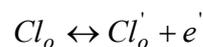
Den gleichen Effekt einer Dotierung erreicht man durch den Einbau von Fluor in das Zinndioxid-Kristallgitter. Dabei ersetzt das Fluor den Sauerstoff im Gitter. Im Gegensatz zur kationischen Dotierung muss bei der anionischen Dotierung das einzubauende Element (in diesem Fall Fluor) eine niedrigere Oxidationszahl haben als das zu ersetzende Element (hier Sauerstoff).

Formal kann der Einbau von Fluor in das Kristallgitter folgendermaßen beschrieben werden [70]:



Wie bei der kationischen Dotierung muss auch bei der anionischen Dotierung darauf geachtet werden, dass die Ionenradien der beiden Elemente ähnlich sind. Diese Bedingung ist bei der Fluordotierung erfüllt. Der Ionenradius des Fluorid-Ions (F⁻) beträgt 0,133 nm, der des Sauerstoff-Ions (O²⁻) 0,132 nm [71].

Die Einlagerung von Chlor in das Sauerstoffgitter kann ebenfalls zu einer Steigerung der Donor-Elektronen führen [58].



Im Vergleich zum Fluor ist eine Dotierung mit Chlor nicht so effektiv. Grund dafür ist der Ionenradius des Chlorid-Ions (Cl⁻), der mit 0,181 nm deutlich von dem des Sauerstoff-Ions abweicht. Dadurch kann das SnO₂-Gitter weniger Chlorid-Ionen aufnehmen als Fluorid-Ionen. In der Folge werden weniger Ladungsträger erzeugt [71]. Chloreinlagerungen kommen gewollt, aber auch ungewollt, bei der Herstellung von undotierten und dotierten SnO₂-Schichten häufig vor, da als Precursor oft chlorhaltige Verbindungen eingesetzt werden [72]. Die Precursoren zersetzen sich dabei nicht vollständig, Chlorid gelangt in die Schicht und wird auch durch eine anschließende Oxidation nicht vollständig aus den Schichten entfernt [59].

Damit der Dotierstoff zur Wirkung kommen kann, darf er keine Verbindung mit dem Zinn-dioxid eingehen, und es darf sich keine feste Lösung der beiden Stoffe bilden.

Undotierte SnO₂-Schichten besitzen typischerweise eine Ladungsträgerkonzentration zwischen $N_e = 10^{19}$ und 10^{20} cm^{-3} bei einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 8-30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; der erreichbare spezifische Widerstand liegt bei $\rho_{el} = 10^{-2}-10^{-3} \text{ }\Omega\text{cm}$.

Dotierte SnO₂-Schichten besitzen höhere Ladungsträgerkonzentration. Sie liegen zwischen $N = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Die Ladungsträgerbeweglichkeit liegen bei $\mu = 5-30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für ATO-Schichten und bei $\mu = 25-50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für FTO-Schichten. Die damit erreichbaren Widerstände liegen bei $\rho_{el} = 1-2 \cdot 10^{-3} \text{ }\Omega\text{cm}$ für ATO-Schichten und bei $\rho_{el} = 1-6 \cdot 10^{-4} \text{ }\Omega\text{cm}$ für FTO-Schichten.

2.3.4.2 Leitfähigkeitsmechanismus

Für die Leitfähigkeit in SnO₂-Schichten sind die Dichte und die Beweglichkeit der Elektronen im Kristallgitter verantwortlich. Bereitgestellt werden die Elektronen im undotierten Fall durch Sauerstofffehlstellen oder durch Verunreinigungen, im dotierten Fall durch Hinzufügen eines geeigneten Dotanden. Die Beweglichkeit der Elektronen hängt wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben entscheidend von den Streumechanismen ab, die wiederum von verschiedenen Faktoren, wie z.B. der Ladungsträgerdichte, dem Grad der Dotierung, der Kristallitgröße oder der Schichtdicke der Schicht abhängig ist.

In polykristallinen SnO₂-Schichten mit niedriger Ladungsträgerkonzentration (also typischerweise undotierten SnO₂-Schichten) ist der Transport der Elektronen limitiert durch Streuprozesse an den Korngrenzen. Die Korngrenzenstreuung entsteht durch elektrostatische Ladungsfallen zwischen den Grenzen der Kristallite. Es entsteht eine Potenzialbarriere, die beim Ladungstransport überwunden werden muss [73]. Die Potenzialbarriere kann nach Gleichung 25 bestimmt werden [74]:

$$\mu_g = AT^{-1/2} \exp\left(\frac{-eV_b}{kT}\right) \quad (25)$$

V_b: Potentialbarriere zwischen den Korngrenzen

Die Konstante A ist eine Funktion der Korngröße und der effektiven Elektronenmasse [61] und abhängig von der Herstellungsmethode. Sie ist wie folgt definiert:

$$A = \frac{el}{(2\pi m^* k)^{1/2}}$$

Shanti gibt einen Wert von V_b=0,03 eV für gesprühte undotierte SnO₂-Schichten [42] und V_b=0,02 eV für gesprühte ATO-Schichten an [75]. Neben der thermischen Emission wird von einigen Autoren auch ein Tunneleffekt zur Überwindung der Potenzialbarriere angenommen [73]. Kojima et al. [76] halten den Tunneleffekt für dominant gegenüber der thermischen Emission.

Shanti et al. [42] bezeichnet die Korngrenzenstreuung als Hauptstreumechanismus, der die Elektronenbeweglichkeit in polykristallinen Schichten einschränkt.

Eine weitere Streuung, welche die Ladungsträgerbeweglichkeit in den SnO₂-Schichten signifikant reduziert [77], ist die Streuung an Sauerstofffehlstellen, die in undotierten SnO₂-

Schichten als starke Streuzentren wirken [49]. Im Vergleich zu SnO₂-Kristallen, die eine Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu=90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen, ist sie hier deutlich reduziert.

In SnO₂-Schichten mit größeren Kristalliten spielt die Korngrenzenstreuung nur noch eine untergeordnete Rolle, da die mittlere freie Weglänge der Elektronen in den Kristalliten, die nach Gleichung 26 [78] berechnet werden kann, kleiner ist als die Größe des Kristallits.

$$l_e = \frac{h}{2e} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3} \mu \quad (26)$$

l_e : mittlere freie Weglänge [m]

h : Planck-Konstante [$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$]

Die mittlere freie Weglänge beträgt nur wenige Nanometer ($1,4 \text{ nm}$)² und ist damit sehr viel kleiner als die Kristallitgröße. In diesem Fall dominieren andere Streumechanismen. Bei niedrigen Temperaturen (<100K) dominiert die Streuung an ionisierten Störstellen als Hauptstreumechanismus. Bei höheren Temperaturen (>100K) ist dagegen die Streuung durch Gitterschwingungen der Hauptstreumechanismus [49, 78].

In dotierten SnO₂-Schichten ist die Streuung an ionisierten Störstellen der vorherrschende Streumechanismus. Die Dotierung mit Antimon bewirkt eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte in den Schichten, gleichzeitig wird durch den Einbau der Antimonatome auch die Anzahl der ionisierten Störstellen erhöht, was zu einer erhöhten Streuung der Ladungsträger an den Störstellen führt. Bei höherer Antimondotierung wird durch das Vorhandensein von Sb³⁺, welches sich an der Oberfläche der Kristallite bildet [79], zusätzlich der Potenzialwall zwischen den Kristalliten erhöht und die Ladungsträgerbeweglichkeit nimmt ab.

In FTO-Schichten besetzen die Fluoratome Sauerstofffehlstellen, dadurch nimmt die Konzentration an Streuzentren ab und die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt. Wird allerdings mehr Fluor in das Gitter eingebaut als zu Auffüllung der Sauerstofffehlstellen notwendig ist, sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit wieder, da die Fluoratome ihrerseits als ionisierte Verunreinigungen als Streuzentren wirken [80].

² Berechnet von Sannon et al. [78] mit $N=8,9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ und $\mu=20,77 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

2.3.4.3 Optische Eigenschaften

Die Bandkante der dünnen Schicht unterscheidet sich nur unwesentlich von der des Bulkmaterials. Mit steigender Dotierung vergrößert sich die Bandlücke (Moss-Burstein-Shift). Im sichtbaren Bereich des Spektrums wird die Transparenz nur durch die Reflexion beschränkt. Streuverluste und Absorption spielen fast keine Rolle. Die Plasmakante liegt im IR-Bereich und wird, wie bereits oben erwähnt, durch Ladungsträgerkonzentration, Ladungsträgerdichte und effektive Masse des Elektrons beeinflusst. Zur Klassifizierung der optischen Qualität der Schichten wird die spektrale Transmission T_λ verwendet. Sie ist gegeben durch [81]:

$$T_\lambda = (1 - R_\lambda)^2 \exp(-\alpha_\lambda d) \quad (27)$$

Die spektrale Transmission wird durch die Reflexion R_λ , die Absorption α_λ bei der jeweiligen Wellenlänge und die Schichtdicke d beeinflusst. Dies führt dazu, dass in der Regel nur eine durchschnittliche Transmission angegeben werden kann. Die Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt zwischen 70 und 95%.

Studien der optischen Absorption zeigen, dass in dünnen SnO₂-Schichten sowohl direkte als auch indirekte Elektronenübergänge stattfinden. Für direkte Elektronenübergänge gilt [81]:

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (28)$$

$h\nu$: Energie des Photons

Durch Auftragung von α^2 gegen $h\nu$ kann E_g für den direkten Elektronenübergang an der Stelle α_0 durch Extrapolation des linearen Teils der Kurve graphisch ermittelt werden [38].

2.3.4.4 Anwendungen

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für TCO ist der Einsatz in Touch-Panels bzw. Touch-Screens. Verwendet werden hierfür Schichten mit $R_\square < 100 \Omega_\square$ und einem Lichttransmissionsgrad $> 80\%$. Außerdem werden TCO als antistatische Schichten verwendet. Da für diese Schichten in der Regel ein Flächenwiderstand von $R_\square < 10 \text{K}\Omega_\square$ ausreicht, können auch undotierte Schichten verwendet werden. Sie dienen hauptsächlich zur Verminderung der Staubablagerungen. TCO können auch als transparente Elektroden genutzt werden. Sie sind dabei

nur ein Teil einer Funktionseinheit z.B. in Flüssigkristallanzeigen (LCDs), in elektrochromen Schichten und in Photovoltaikmodulen auf Basis von Dünnschichtsystemen.

Weiterhin werden die Schichten als Wärmedämmschichten in Wärmeschutzgläsern eingesetzt. Die Wärmedämmschichten sollen die Wärmeabstrahlung unterdrücken und dadurch zur Einsparung von Heizenergie z.B. in Gebäuden führen. TCO finden auch Einsatz als Heizescheiben, z.B. zur Verhinderung des Beschlagens durch Niederschlag von Luftfeuchtigkeit in Tiefkühlverkaufsschränken. Durch Beschichten der Außenseite von Fenster- und Autoverglasung kann Tau- und Reifniederschlag verhindert werden. Die Schichten können weiterhin zur Abschirmung von Geräten gegen elektromagnetische Wellen und als Antennen bei der Funkübertragung verwendet werden.

Undotierte TCO-Schichten, speziell SnO_2 -Schichten, werden vor allem für die Gassensoren verwendet. Dabei ist eine schnelle Änderung der Leitfähigkeit bei Detektierung eines Gases gewünscht. Die Änderung des Wertes der elektrischen Leitfähigkeit soll über mehrere Größenordnungen erfolgen. Dazu sind undotierte polykristalline SnO_2 -Schichten besser geeignet als dotierte oder einkristalline Schichten. Eine hohe Oberfläche führt zu einer höheren Gassensitivität und zu einer schnelleren Änderung der elektrischen Leitfähigkeit [82]. Durch Chemisorption von reduzierenden Gasen kommt es zu einer Abnahme von Sauerstoff, der die SnO_2 -Schichten an der Oberfläche bedeckt. Dadurch erhöht sich die Leitfähigkeit der SnO_2 -Schicht [83].

2.4 SnO_2 -Schichten nach dem Sol-Gel Verfahren

Der überwiegende Teil der Literatur beschreibt die Herstellung dotierter und undotierter SnO_2 -Schichten mittels Sprühverfahren oder Verfahren über die Gasphase. Nur ein geringer Teil der Veröffentlichungen beschäftigt sich mit der Schichtbildung über den Sol-Gel Prozess. Erst in den letzten Jahren ist eine Zunahme der Untersuchungen von SnO_2 -Sol-Gel Schichten zu verzeichnen, dies gilt auch speziell für leitfähige SnO_2 -Schichten. Allerdings beschränken sich die Publikationen nur auf jeweils Teilbereiche des komplexen Themas, was einen Vergleich und Beurteilung erschwert.

Undotierte SnO_2 -Schichten

Zur Herstellung undotierter SnO_2 -Beschichtungssole haben sich prinzipiell zwei Wege etabliert. Zum einem werden Beschichtungssole auf wässriger Basis benutzt, wobei überwiegend SnCl_4 als Ausgangssubstanz Verwendung findet, zum anderen werden Beschichtungs-

sole auf alkoholischer Basis hergestellt. Dabei werden neben einfachen Alkoxiden des vierwertigen Zinns wie $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ [84] oder $\text{Sn}(\text{OPr}^i)_4$ [85] [18] [7] auch komplexere Alkoxide wie $\text{Sn}(\text{OOC}_8\text{H}_{15})_2(\text{OC}_3\text{H}_7^i)_2$ [86] oder $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [87] in Alkohol gelöst. Aber auch Alkoxide des zweiwertigen Zinns finden Anwendung: So benutzt Severin [85] $\text{Sn}(\text{OMe})_2$ als Ausgangsverbindung. Weiterhin wird in den alkoholischen Systemen Zinnchlorid [88-90] eingesetzt. Beim Lösen des Salzes entstehen ebenfalls Sn-Alkoxide, weshalb eine klare Trennung zwischen Alkoxid- und Nicht-Alkoxid-Precursor in alkoholischen Lösungen oftmals nicht möglich ist. Ein eher ungewöhnlicher Precursor bei der Herstellung einer Beschichtungslösung ist Zinncitrat [91].

Der gängigste Syntheseweg für die Herstellung eines Beschichtungssols im wässrigen Medium wird von Hiratsuka et al. [92] beschrieben. Dabei wird SnCl_4 im wässrigen Medium mit Ammoniumhydroxid versetzt, wodurch ein weißer Niederschlag entsteht, der mehrere Tage (zwischen 7-90 Tage) altern gelassen und anschließend peptisiert wird. Durch Zugabe von bidestilliertem Wasser entsteht ein beschichtungsfähiges Gel. Lada et al. [93] stellen mit diesem Beschichtungsgel SnO_2 -Schichten mit Schichtdicken zwischen 30 nm und 200 nm, je nach gewählter Ziehgeschwindigkeit, her.

De Souza et al. [94] stellt mit diesem Beschichtungssol im Tauchziehverfahren Ein- bzw. Mehrfach- SnO_2 -Schichten her. Die gewählte Ziehgeschwindigkeit beträgt 0,81mm/s. Die Dicke der Schichten wurde mittels Rutherford Back Scattering (RBS) zu 10 nm bestimmt. Um dickere Schichten zu erhalten, wurde das Substrat nach der Beschichtung an Luft bei RT 10 min, anschließend bei 100°C 20 min getrocknet und dann erneut beschichtet. Erst nach dem letzten Beschichtungsschritt wurden die Schichtpakete 2 Stunden bei 600°C gesintert. De Souza et al. beobachten eine Erhöhung der Kristallitgröße von 1,5 nm bei einem 5-Schichtsystem auf 2,8 nm bei einem 30-Schichtsystem ([110]-Peak) bzw. von 2,6 nm auf 3,9 nm ([101]-Peak). Bestätigt werden diese Beobachtungen von Pulcinelli et al. [95], die ebenfalls eine Erhöhung der Kristallitgröße mit Zunahme der Beschichtungsschritte ermitteln. Darüber hinaus messen sie eine steigende Kristallitgröße mit Zunahme der Sintertemperatur.

Park et al. [86, 96, 97] stellen ein Beschichtungssol für undotierte SnO_2 -Mehrschichtsysteme ausgehend vom Zinnalkoxid Zinn(IV)-ethylhexano-isopropoxid ($\text{Sn}(\text{OOC}_8\text{H}_{15})_2(\text{OC}_3\text{H}_7^i)_2$) her. Der Precursor wird in 2-Propanol gegeben und 12 Stunden gerührt. Mit einer Ziehgeschwindigkeit von 11 cm/min (1,8 mm/s) werden Einzelschichtdicken von 150 nm erreicht. Die Einzelschichten werden nach dem Beschichten 1 Stunde bei 110°C an Luft getrocknet und anschließend für 1 Stunde bei 600°C ausgeheizt. Um die Schichtdicke zu

erhöhen, wird der Beschichtungsvorgang mehrmals wiederholt. Im Unterschied zu der Einzelschichtherstellung wird hierbei allerdings nach jedem Beschichtungsschritt die Schicht 10 Minuten bei 400°C gesintert und nachfolgend wieder eine neue Schicht aufgebracht, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Schließlich wird das Gesamtschichtpaket bei 600°C vollständig ausgebildet. Die Schichtdicke kann so schrittweise bis auf 1090 nm (10 Schichten) erhöht werden. Dabei erhöht sich die Elektronenbeweglichkeit von $\mu=1,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Einschichtsystem auf $\mu=4,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Mehrschichtsystem, gleichzeitig steigt auch die Ladungsträgerkonzentration von $N=1,06 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ im Einschichtsystem auf einen Wert von $N=2,55 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ im Zehnschichtsystem. Zugleich sinkt der spezifische Widerstand von $\rho=5,5 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ im Einschichtsystem auf $\rho=5,7 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ im Mehrschichtsystem ab. Der Brechungsindex der Schichten steigt mit zunehmender Schichtdicke von 1,5 bei einer Einzelschicht auf 2 bei einem 10-Schichtsystem an, verbunden mit einer gleichzeitigen Abnahme der Porosität der Schichten. Sie sinkt von 60% im Einschichtsystem auf 12% im 10-Schichtsystem. Parallel nimmt auch die Kristallitgröße in den Schichten zu. In einem Zweischichtsystem wird sie mit ca. 7 nm bestimmt und steigt auf 9 nm in einem 10-Schichtsystem an.

Mattox et al. [28] setzen festes Zinnisopropoxid $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ als Precursor ein, das in absolutem Ethanol gelöst wird. Zur Hydrolyse des Zinnprecursors wird tropfenweise eine Mischung aus Wasser (1,9 Mol pro Mol Alkoxid) und Essigsäure (0,5 %) gelöst in Ethanol zugegeben. Mit dieser Beschichtungslösung werden im Schleuderverfahren (1000 U/min/20 s) Glassubstrate und Siliziumwafer beschichtet und zum Sintern in einen kalten Umluftofen gestellt, der dann mit einer Heizrate von 20°C/min bis zur gewünschten Temperatur aufgeheizt wird. Mattox et al. bestimmen als optimale Ausheiztemperatur 500°C. Der Flächenwiderstand einer 30nm dicken Schicht beträgt bei dieser Ausheiztemperatur $30 \text{ K}\Omega_{\square}$.

Rella et al. [98] verwenden ein SnO_2 -Beschichtungssol zur Herstellung eines Kohlenmonoxidgassensors. Dazu lösen sie SnCl_4 in Isopropanol. Durch einen teilweisen Austausch der Chloridionen gegen eine Alkoxidgruppe bilden sich bei Erwärmung Zinnverbindungen des Typs $\text{SnCl}_x(\text{OC}_3\text{H}_7)_y$. Nach Abkühlen der Lösung wird zur Hydrolyse Wasser im Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4=3$ und zur Verdünnung der Lösung Butanol zugegeben. Die Beschichtungslösung ist länger als 3 Monate stabil. Im Tauchziehverfahren können Einzelschichten mit Schichtdicken von ca. 100 nm realisiert werden. Ausgebildet werden die Schichten in einem

zweistufigen Prozess, bei dem im ersten Schritt die Schichten bei 110°C für 30 Minuten getrocknet und anschließend 60 Minuten bei 600°C gesintert werden.

Dotiertes SnO₂

Der in undotierten SnO₂-Schichten erreichbare elektrische Widerstand ist für viele Anwendungen oft nicht ausreichend. Deshalb werden den Beschichtungslösungen Dotanden zugesetzt. Grundsätzlich eignen sich Elemente der 5. und 7. Hauptgruppe zur Dotierung (siehe Kapitel 2.3.3). In der Literatur werden SnO₂-Sol-Gel-Schichten ausschließlich mit Antimon dotiert. Eine theoretisch mögliche Dotierung mit Fluor scheitert an der schlechten Löslichkeit der Fluorverbindung in den Beschichtungslösungen und an seiner Flüchtigkeit beim Ausheizen. Eine Dotierung von Fluor in SnO₂-Sol-Gel-Schichten wird in der Literatur nicht beschrieben. Weiterhin ist darauf hinzuweisen, dass außer bei Terrier et al. [90] nur der Grad der Dotierung beim Ansatz der Beschichtungslösungen angegeben wird, nicht aber der tatsächliche Gehalt des Dotanden in den SnO₂-Schichten. Die Gründe liegen in dem schwer zu führenden Nachweis von Antimon neben einer Zinnverbindung. Terrier et al. nutzen XPS zur Bestimmung des Antimongehalts in den SnO₂-Schichten.

Puyane et al [99, 100] verwenden als Beschichtungslösung die Lösung eines organischen Zinnkomplexes in Butanol, der Antimonbutoxide zu Dotierung zugesetzt werden. Die Beschichtung der Substrate erfolgt im Tauchziehverfahren unter kontrollierten Klimabedingungen, die Sinterung erfolgt bei Temperaturen zwischen 500°C und 630°C. Die Autoren finden einen Einfluss des Substrates auf die elektrischen Eigenschaften der dotierten SnO₂-Schichten. So ergibt die Messung des elektrischen Widerstands einer SnO₂-Schicht auf Floatglas einen 100 Mal höheren Wert als der einer unter gleichen Bedingungen hergestellten SnO₂-Schicht auf Borosilikatglas oder Kieselglas. Der Grund für diese drastischen Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten liegt in ihrem Gehalt an Natrium (siehe Kapitel 3.2.1). Da sowohl Kieselglassubstrate als auch Borosilikatglassubstrate kein Natrium enthalten, gibt es hier keinen negativen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der Schicht. In einer weiteren Untersuchungsreihe wird der optimale Dotierungsgrad der Beschichtungslösung mit Antimonethoxid festgelegt. Er wird mit 6,5 gew% Sb₂O₃/SnO₂ bei einer Sintertemperatur von 500°C bestimmt. Die optimale Ausheizdauer wird mit 60 Minuten bei 600°C angegeben. Eine Erhöhung der Temperatur der Beschichtungslösung von 23,4°C auf 40°C führt zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands. Eine deutliche Verbesserung der elektrischen Eigenschaften wird durch Mehrfachbeschichtung erreicht. So sinkt der

elektrische Widerstand von 1-1,5 $\text{K}\Omega_{\square}$ bei einer SnO_2 -Einzelschicht auf 270 Ω_{\square} -435 Ω_{\square} nach zweimaligem Beschichten, d.h. der elektrische Widerstand sinkt um mehr als die Hälfte, obwohl sich die Schichtdicke nur verdoppelt hat. Angaben über Schichtdicken finden sich in der Literaturstelle nicht, doch kann die Schichtdicke der Einzelschicht anhand der gegebenen elektrischen Daten zu 250 nm berechnet werden. Die Transmission einer Einzelschicht wird mit 84,6%-93,3% angegeben, die einer Zweifachschicht mit 84,7%-83,4%.

Senguttuvan et al. [101] beschichten Borosilikat- und Kieselglassubstrate im Tauchziehverfahren. Als Beschichtungssol dient eine ethanolische $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung. Das Beschichtungssol wird durch Lösen des $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol und anschließendes Erhitzen 80 Minuten unter Rückfluss hergestellt. Zu dieser Lösung wird eine variierende Menge SbCl_3 gegeben, welches ebenfalls in Ethanol gelöst und nochmals unter Rückfluss erhitzt wurde. Durch Zugabe von HCl wird gewährleistet, dass alle Beschichtungslösungen den gleichen pH-Wert und die gleiche Viskosität haben. Nach 20 bis 25 Stunden Alterung bei einer Luftfeuchtigkeit von 60% bei RT werden im Tauchziehverfahren Schichten auf Borosilikatglassubstrate aufgebracht, danach 15 Minuten bei 76% Luftfeuchtigkeit aufbewahrt, anschließend bei 100°C getrocknet, und schließlich bei 450°C 10 Minuten gesintert. Die Schichtdicke beträgt etwa 80 nm. Um dickere Schichten zu erhalten, wird nach dem Trocknen erneut beschichtet, und erst nach dem letzten Beschichtungsschritt das Gesamtschichtpaket gesintert. Ein Minimum des spezifischen Widerstands von $\rho = 3,3 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ wird bei einer Dotandenkonzentration von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ von 5 gew% gefunden. Die Schichtdicke ist nicht angegeben. Der spezifische Widerstand sinkt durch eine Nachbehandlung in Vakuum auf $\rho = 7 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ und in Wasserstoffatmosphäre auf $\rho = 5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Nach einer Nachbehandlung in Sauerstoff- bzw. Argonatmosphäre bei 350°C ist es nicht mehr möglich, die elektrischen Eigenschaften der Schichten zu messen.

Gonzalez-Oliver et al. [102] benutzen als Ausgangssubstanz einen nicht näher beschriebenen Organo-Zinnkomplex gelöst in 1-Butanol bzw. Acetylaceton. Zusätzlich wird in einer zweiten Versuchsreihe in der Ausgangslösung ein Sn(IV) -Butoxid gelöst in 1-Butanol gegeben. Zur Dotierung wird beiden Lösungen Sb(III) butoxid zugesetzt. Aus diesen Lösungen werden im Tauchziehverfahren mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,83 mm/s SnO_2 -Einzel- und -Mehrfachschichten hergestellt. Die Schichtdicke pro Beschichtungsvorgang beträgt 80 nm. Der niedrigste Flächenwiderstand wird gefunden, wenn der Precursor in 1-Butanol gelöst wird, das Sb/Sn Atomverhältnis in der Beschichtungslösung 0,06 beträgt und die Schichten durch Aufheizen unter Stickstoff von RT auf 600°C mit einer Heizrate von 5°C/min ausge-

bildet werden. Der Flächenwiderstand für ein SnO₂-Zweischichtsystem beträgt $R_{\square} = 410 \Omega_{\square}$, was bei einer Schichtdicke von 175 nm einem spezifischen Widerstand von $\rho = 7,2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ entspricht. Weiterhin beobachten Gonzalez-Oliver et al., dass ein Ausheizen der Schichten unter Stickstoff zu einer geringeren Schichtdicke führt als das Ausheizen unter Luft und, dass ein langsames Aufheizen zu einer besseren Leitfähigkeit führt. Durch Zugabe von Sn(IV)-Butoxid gelöst in 1-Butanol kann der spezifische Widerstand auf $\rho = 2,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ gesenkt werden. Allerdings handelt es sich hierbei um ein 6-Schichtsystem mit einer Gesamtschichtdicke von 483 nm. Die Schichten werden ebenfalls unter Stickstofffluss mit einer Heizrate von 5°C/min bis zu einer Temperatur von 600°C gesintert. Die Endtemperatur wird 1 Stunde lang gehalten. Längeres Sintern führt zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften.

Takahashi et al. [7] verwenden zur Erzeugung elektrisch leitfähiger SnO₂-Schichten Zinnisopropoxid (SnOPrⁱ)₄ als Precursor und Antimonethoxid (Sb(OEt)₃) als Dotand. Beide Substanzen werden bei RT in Isopropanol gelöst. Zusätzlich wird der Beschichtungslösung zur Langzeitstabilisierung Triethanolamin zugegeben. Zur kontrollierten Hydrolyse des Zinnprecursors wird tropfenweise ein Wasser/Isopropanolgemisch hinzugefügt. Die SnO₂-Schichten werden im Tauchziehverfahren auf Borosilikatglas aufgetragen, 30 Minuten bei 100°C getrocknet und der Gelfilm dann 1 Stunde lang bei 600°C gesintert, wobei eine Sinterzeit von 20 Minuten als ausreichend angesehen wird. Eine Sinterzeit über 1 Stunde führt zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften. Es können homogene Einzelschichten mit Schichtdicken bis zu 150 nm realisiert werden; als optimale Dotandenkonzentration wird ein Wert von 4-6 Mol% Sb₂O₃ zu SnO₂ angegeben. Die mit dieser Beschichtungslösung produzierten Einzelschichten besitzen einen spezifischen Widerstand von $\rho = 2,5 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ bei Schichtdicken kleiner 100 nm, die Mehrfachschichten besitzen einen spezifischen Widerstand von $\rho = 5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei Schichtdicken über 200 nm. Die Transmission der Schichten ist in beiden Fällen größer als 80%.

Die umfangreichsten Untersuchungen über SnO₂-Sol-Gel Schichten wurden von der Gruppe Chatelon und Terrier [90, 103-107] durchgeführt. Als Ausgangssubstanz verwenden Terrier et al. SnCl₂·2H₂O. Der Precursor wird in Ethanol gelöst, anschließend das Lösemittel verdampft, wobei ein weißes Pulver zurückbleibt. Als Dotand dient SbCl₃, welches wie der Zinnprecursor behandelt wird. Die beiden Pulver werden in Ethanol gegeben und 2 Stunden lang auf 50°C erhitzt. Die Herstellung der Sb-dotierten SnO₂-Einzel- und -Mehrfachschichten erfolgt im Tauchziehverfahren mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1,33 mm/s. Um eine

Rissbildung in den Schichten zu verhindern, werden sie 40 Minuten bei 150°C getrocknet, und anschließend 30 Minuten bei 500°C unter Infrarotlampen in einem konstanten Sauerstofffluss gesintert [106]. Die Schichtdicke einer Einzelschicht beträgt 100 nm. Als einen der Schlüsselparameter, der die Morphologie und damit auch die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten beeinflusst, identifizieren Terrier et al. die Luftfeuchtigkeit während des Beschichtungsvorgangs. SEM- und HRTEM-Untersuchungen zeigen, dass bei einer Luftfeuchtigkeit von 20%-30% die Schichten homogen und kristallin sind. Mit ansteigender Luftfeuchtigkeit werden die Schichten zunehmend inhomogen mit amorphen Zonen [107]. Als Konsequenz dieser Ergebnisse werden die weiteren Untersuchungen an Schichten durchgeführt, die bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 20% und 30% hergestellt wurden. Mit zunehmender Dotandenkonzentration sinkt der spezifische Widerstand auf ein Minimum von $\rho=4,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einem Verhältnis $\text{Sb}/(\text{Sn}+\text{Sb})$ von 10%³ für ein 5-Schichtsystem mit einer Schichtdicke von 500 nm. Bei einer weiteren Erhöhung der Dotierungskonzentration steigt der spezifische Widerstand nur sehr langsam an und erreicht bei 21% einen Wert von $\rho=5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ der Schichten liegt zwischen $\mu=2$ und $\mu=5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Dotierungskonzentration bis 16%. Danach sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit μ auf $\mu=0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Dotandenkonzentration von 24%. Die Ladungsträgerkonzentration variiert zwischen $N=2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $N=8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Die Kristallitgröße sinkt mit steigender Dotandenkonzentration ab: Bei einem Verhältnis $\text{Sb}/(\text{Sn}+\text{Sb})$ von 4% beträgt der gemessene Durchmesser der Kristallite ungefähr 8 nm, sinkt aber bei 21% auf 5,5 nm. Bei undotierten SnO_2 -Schichten wird ein Kristallitdurchmesser von 9 nm gemessen [104]. Auffällig ist die Zunahme der Dichte von Mehrschichtsystemen im Vergleich zu Einzelschichtsystemen. Während in 100 nm dicken Einzelschichten eine Dichte von 40-50% des monokristallinen SnO_2 gefunden wird, besitzen 5-Schichtsysteme eine Dichte, die annähernd 90% von Bulk- SnO_2 beträgt [106].

³ Ein Dotierungsverhältnis $\text{Sb}/(\text{Sn}+\text{Sb})$ von 10% in der Beschichtungslösung entspricht einem Dotierungsverhältnis von 5-6 mol%.

2.5 SnO₂-Schichten nach anderen Verfahren

2.5.1 Sputterverfahren

Undotiertes SnO₂

Bei der Herstellung undotierter SnO₂-Schichten mit dem Sputterverfahren greift man auf ein reines Zinntarget [108-111] oder auf Zinndioxid [83, 112-116] zurück. Beim reaktiven Sputtern ist die Struktur und damit auch die elektrischen Eigenschaften der resultierenden SnO₂-Schichten abhängig vom Mischungsverhältnis des benutzten Argon-Sauerstoff-Gasgemisches, vom Sauerstofffluss während des Beschichtungsvorgangs und von der Substrattemperatur.

Werden undotierte SnO₂-Schichten durch reaktives Sputtern von reinem Zinndioxid in einer Argon/Sauerstoffatmosphäre auf 150°C vorgeheizte Objektträger bei einem konstanten Sauerstofffluss von 0,625 sccm abgeschieden, gelingt es, homogene SnO₂-Schichten mit Schichtdicken zwischen 12,5 nm und 50 nm herzustellen [112]. Die Korngröße in den 12,5 nm dünnen Filmen beträgt 12,5 nm und steigt auf 50 nm in 50 nm dicken Schichten an. Das Ergebnis lässt auf eine polykristalline Struktur schließen, bei der die Kristallitgröße durch die Schichtdicke begrenzt wird. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt der spezifische Widerstand der Schichten aufgrund der Abnahme der Ladungsträgerkonzentration durch Strukturdefekte in den Schichten ab. Gleiche Beobachtungen finden sich auch bei Zinkoxid [46]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt mit zunehmender Schichtdicke wegen der größeren Kristallite leicht an. Bei einem Sauerstofffluss unter 0,275 sccm findet man eine quasi amorphe Struktur. Diese Schichten besitzen ein höheres SnO/SnO₂-Verhältnis, was sich in einer Braunfärbung der Schichten äußert und zu einem hohen spezifischen Widerstand führt. Die Kristallitgröße steigt mit zunehmendem Sauerstofffluss an, gleichzeitig sinkt der spezifische Widerstand wegen der größeren Kristallinität der Schichten. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt aufgrund der Abnahme des SnO/SnO₂-Verhältnisses ab und die Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund der größeren Kristallite zu. Als beste Werte bestimmen die Autoren einen spezifischen Widerstand von $\rho=4,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$, bei einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=20,77 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, einer Ladungsträgerkonzentration von $N=8,9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, einer Schichtdicke von 12,5 nm bei einem Sauerstofffluss von 0,625 sccm. Die Transmission der Schicht im sichtbaren Bereich des Spektrums beträgt 95%.

Meng et al. [108] setzen als Target reines Zinn ein. Die bei 200°C abgeschiedenen SnO₂-Schichten besitzen eine zufällige Orientierung, die der von SnO₂-Pulver entspricht. Bei Substrattemperaturen über 300°C besitzen die Schichten eine bevorzugte Orientierung in [110]-Richtung. Der niedrigste spezifische Widerstand wird bei einer Substrattemperatur von 100°C mit $\rho=5,6 \Omega\text{cm}$ gemessen. Die Transmission der Schichten nimmt mit zunehmender Substrattemperatur im Wellenlängenbereich von 400 nm von 68% (50°C) auf 74% (400°C) zu, während im Wellenlängenbereich von 800 nm die Transmission über den gesamten Temperaturbereich bei 84% konstant bleibt.

Dotiertes SnO₂

Zur Herstellung dotierter SnO₂-Schichten werden Antimon und Fluor als Dotanden eingesetzt. Als Targets werden Antimon-Zinn-Legierungen [117, 118], Mischverbindungen aus SnO₂/Sb₂O₅ [119, 120] und Mischungen von Zinndioxid und Antimon [121] sowie Pulvergemische aus SnO₂ und SnF₂ bzw. SnF₄ benutzt [122].

Gaszusammensetzung, Gasdruck und Substrattemperatur sind die Parameter, welche die elektrischen und optischen Eigenschaften sowie die Struktur der Schichten beeinflussen.

Verwendet man als Target ein Pulver aus SnO₂/Sb₂O₅ mit einem Mischungsverhältnis Sb/Sn von 2,3% bzw. 3,5% und einem 10%igen Sauerstoffanteil im Sputtergas wird die [101]-Ebene bevorzugt ausgebildet. Steigt der Sauerstoffgehalt auf 20% an, bilden sich bevorzugt die [211]- und die [110]-Ebene aus. Durch Erhöhung des Gasdrucks wird die [211]-Ebene bevorzugt ausgebildet. Durch Erhöhung der Substrattemperatur erhöht sich auch die Kristallitgröße von 8 nm bei 15°C auf 15 nm bei 460°C. Die Ladungsträgerkonzentration erreicht bei einem Sauerstoffgehalt im Sputtergas von 5% einen Maximalwert von $N=3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Die maximale Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wird bei einem Sauerstoffgehalt von 10% gemessen. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt der spezifische Widerstand ab und die Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration nehmen zu. Als minimaler spezifischer Widerstand wird ein Wert von $\rho=4,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ (400°C) bei einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einer Ladungsträgerkonzentration von $N=1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Die Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt bei 80% [120]. Bei Dotierung mit Fluor wird der niedrigste spezifische Widerstand bei Verwendung von Pulvergemischen aus SnO₂ und SnF₂ bzw. SnF₄ bei einem Zinn/Fluor Verhältnis von 0,15 gefunden. Dabei ist die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von dem Zinn/Fluor-Verhältnis ausschließlich auf eine

Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen. Der minimale spezifische Widerstand wird mit $\rho=4,33 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=6,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und bei einer Ladungsträgerkonzentration von $N=2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt der Gehalt an Fluor in der Schicht ab [122].

2.5.2 CVD-Verfahren

Undotiertes SnO₂

Zur Herstellung undotierter SnO₂-Schichten nach dem CVD-Verfahren werden folgende Verbindungen und Systeme eingesetzt: SnCl₂ [123-125], SnCl₄ [126], SnCl₄·H₂O [127, 128,] bzw. SnCl₄·H₂O₂ [128], Dichlorobis(acetylacetonat)zinn(IV) [129], Dibutyl-Zinndiacetat [130] und Tetramethylzinn (CH₃)₄Sn (TMT) [131-133] aber auch SnI₄ [134] finden Verwendung. Parameter, welche die Eigenschaften der Schicht bestimmen, sind die Substrattemperatur während der Abscheidung, der Sauerstofffluss, die Abscheidungsrate sowie der verwendete Precursor.

Im Systemen SnCl₄·H₂O bzw. SnCl₄·H₂O₂ sinkt der spezifische Widerstand von $\rho = 10 \Omega\text{cm}$ bei einer Substrattemperatur von 250°C auf $\rho = 10^{-3} \Omega\text{cm}$ (SnCl₄·H₂O) bei einer Substrattemperatur von 400°C bzw. von $\rho_{\text{el}}=10^2 \Omega\text{cm}$ bei einer Substrattemperatur von 250°C auf $\rho = 1 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ bei einer Substrattemperatur von 400°C (SnCl₄·H₂O₂). Die Kristallitgröße und die Ladungsträgerbeweglichkeit nehmen in beiden Systemen mit zunehmender Substrattemperatur zu. Eine Erhöhung der Abscheidungsrate führt zu einer Zunahme des spezifischen Widerstands und zu einer Abnahme der Elektronenbeweglichkeit [128]. SnO₂-Schichten, die durch Oxidation von SnCl₂·2H₂O im Sauerstoffstrom auf Pyrex-Glas abgeschieden werden, sind im Temperaturbereich zwischen 400°C und 500°C und bei einem Sauerstofffluss zwischen 1,35 und 2,5 l/min polykristallin. Bei 500°C wird ein minimaler spezifischer Widerstand von $\rho=1,4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ und eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=7,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen, bei einer Ladungsträgerkonzentration von $N=2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [135, 136]. Die Abnahme des spezifischen Widerstands wird durch eine zunehmende Nichtstöchiometrie des SnO₂, was eine erhöhte Anzahl an Sauerstofffehlstellen zur Folge hat, erklärt. Die Transmission der Schichten im sichtbaren Bereich liegt zwischen 73% (500°C) und 93% (350°C). Die Schichten sind polykristallin mit amorphen Anteilen bei niedrigeren Abscheidungstemperaturen. Bei einer Abscheidungstemperatur von 350°C zeigt der [110]-Peak die höchste Intensität, bei

400°C der [101]-Peak und bei Temperaturen zwischen 450°C und 500°C der [211]-Peak. Allerdings beobachten Yusta et al. [124] eine starke Abhängigkeit der bevorzugten Orientierung von der Schichtdicke. So finden sie, dass in dünnen Schichten die [211]-Ebene bevorzugt ausgebildet wird. Mit zunehmender Schichtdicke wird die [200]-Ebene bevorzugt ausgebildet. Die Kristallitgröße einer solchen Schicht liegt bei 400 nm. Als minimalen spezifischen Widerstand geben die Autoren einen Wert von $\rho=6,4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ für eine auf Pyrex-Glas abgeschiedene Schicht an.

Bae et al. [133] gelingt es, durch Zugabe von 3-5 mol% Ozon zum Sauerstoffstrom bei einer Substrattemperatur von 200°C den spezifischen Widerstand der SnO₂-Schichten um eine Größenordnung von $\rho=1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ auf $\rho=1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ zu senken. Dabei erhöht sich die Ladungsträgerbeweglichkeit durch ein sich änderndes Sn/O-Verhältnis von 1,8-1,9 auf 1,6 in den SnO₂-Schichten von $\mu=0,4-2,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $\mu=10,5-13,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Der Einfluss der Substrattemperatur und des Sauerstoffgasstroms sind Untersuchungsparameter von Lou et al. [126]; allerdings benutzen sie zur Herstellung der SnO₂-Schichten SnCl₄ als Precursor. Bei einer Substrattemperatur von 350°C wird die [301]-Ebene, bei einer Substrattemperatur von 600°C die [101]-Ebene und bei allen anderen Substrattemperaturen die [111]-Ebene bevorzugt ausgebildet. Mit zunehmender Substrattemperatur erhöht sich die Kristallitgröße, und das Verhältnis von SnO:SnO₂ ändert sich von 21% bei einer Substrattemperatur von 200°C auf 3,7% bei 600°C. Darüber hinaus werden mittels REM-Untersuchungen scharfkantige Gruben an der Schichtoberfläche nachgewiesen, deren Dichte mit zunehmender Substrattemperatur abnimmt. Bei 600°C wird das Minimum des Flächenwiderstands mit $R_{\square}=1 \cdot 10^3 \Omega_{\square}$ gemessen. Durch nachträgliches Tempern bei Temperaturen über 300°C wird SnO zu SnO₂ oxidiert und der Flächenwiderstand durch 10-minütiges Tempern bei 550° von $R_{\square}=2 \cdot 10^3 \Omega_{\square}$ auf $R_{\square}=5 \cdot 10^2 \Omega_{\square}$ verringert.

Wird SnCl₄ direkt im Sauerstoffstrom oxidiert und in einem Temperaturbereich zwischen 300°C bis 700°C auf Siliziumwafer abgeschieden, nimmt der spezifische Widerstand der Schichten im Temperaturbereich zwischen 300°C bis 500°C bis zu einem minimalen Wert von $\rho=3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ab. Bei weiterem Ansteigen der Abscheidungstemperatur steigt der spezifische Widerstand auf $\rho=1 \Omega\text{cm}$ an durch die Abnahme von Chlor in der Schicht, da bei Temperaturen von über 550°C Sn-Cl-Bindungen gebrochen werden. Das Chlor entweicht und kann nicht mehr zur Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration beitragen. Bei einer Abscheidungstemperatur von 300°C sind die Schichten amorph, erst ab 400°C findet man

polykristalline Schichten. Bei einer Abscheidungstemperatur von 300°C wird die [110]-Ebene bevorzugt ausgebildet, bei höheren Abscheidungstemperaturen je nach Schichtdicke die [211]- und die [301]-Ebene [58]. Werden undotierte SnO₂-Schichten durch CVD-Verfahren mittels einer wässrigen Lösung von SnCl₄ hergestellt, wird ein minimaler Flächenwiderstand von $R_{\square}=23 \Omega_{\square}$ bei einer Schichtdicke von 1670 nm, was einem spezifischen Widerstand von $\rho=3,8 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ entspricht, erreicht. Die Ladungsträgerkonzentration dieser Schicht beträgt $N=1,71 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=12,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Transmission der Schicht im sichtbaren Bereich liegt über 80 %. Unterhalb 370°C ist der [101]-Peak dominant, oberhalb 370°C der [200]-Peak. Die Kristallitgröße steigt von 12 nm bei 300°C auf 57 nm bei einer Temperatur von 380°C an [78].

Bei Verwendung von SnI₄ zur Herstellung undotierter SnO₂-Schichten wird als minimaler Flächenwiderstand ein Wert von $R_{\square}=90 \Omega_{\square}$ bei einer Schichtdicke von 545 nm erreicht. Die Ladungsträgerbeweglichkeit beträgt $\mu=30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, und die Transmission der Schicht liegt bei 80% im sichtbaren Bereich des Spektrums [134].

Dotiertes SnO₂

Beim CVD-Prozess wird zur Dotierung der SnO₂-Schichten auf Verbindungen der Elemente Antimon und Fluor zurückgegriffen. Dabei kann entweder durch Zugabe einer weiteren Verbindung dotiert werden oder durch Einsatz eines Zinnprecursors, bei dem der Dotand ein Teil der Verbindung ist.

Maruyama et al. [137] benutzen Zinn(II)-trifluoroacetat ($\text{Sn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$) als Ausgangsverbindung. Der minimale Wert für den Flächenwiderstand von $R_{\square}=4,69 \Omega_{\square}$ wird für eine 1260 nm dicke Schicht bei einer Reaktionstemperatur von 400°C erreicht. Dies entspricht einem spezifischen Widerstand von $\rho=5,9 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

Ma et al. [77] oxidieren SnCl₄ und C₂H₄F₂ im Sauerstoffstrom zur Herstellung der SnO₂-Schichten. Mittels SIMS kann ein Gehalt von 1,4gew% Fluor in den Schichten nachgewiesen werden. Als bevorzugte Ebene wird bei fluordotierten CVD-SnO₂-Schichten die [200]-Ebene ausgebildet, während bei undotierten CVD-SnO₂-Schichten die [211]-Ebene bevorzugt ausgebildet wird. Mit zunehmender Abscheidungstemperatur steigen Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration bzw. sinkt der spezifische Widerstand. Bei 600°C besitzen die Schichten eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Ladungsträgerkonzentration von $N=7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Der gemessene spezifische Widerstand beträgt

$\rho=5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Mit zunehmender Flussrate des Fluors nimmt R_{\square} durch Besetzung der Sauerstofffehlstellen mit Fluoratomen ab und erreicht ein Minimum. Durch weitere Zugabe von Fluor wirken die überschüssigen Fluoratome als Streuzentren, welche die Mobilität der Elektronen einschränken. Mit zunehmender Flussrate des Sauerstoffs sinkt auch der Flächenwiderstand bis zu einem Minimum, um dann wieder anzusteigen. Bei einem zu niedrigen Sauerstoffstrom werden nicht alle Metallatome oxidiert, diese wirken dann als Streuzentren und verringern die Mobilität der Elektronen. Ein höherer Sauerstoffstrom führt zu einem Mangel an Sauerstofffehlstellen und damit zu weniger freien Ladungsträgern. Die Transmission liegt bei 90% im sichtbaren Bereich des Spektrums.

Belanger et al. [79] verwenden als Precursor Dibutyzzinndiacetat und zur Dotierung der Schichten Trichloro-trifluoroethan ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) bzw. Antimon-(V)-chlorid. Sie finden eine starke Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Schichtdicke. Bei einer Schichtdicke von ca. 5 μm wird eine Kristallitgröße von ca. 800 nm (F-dotiert) bzw. 700 nm (Sb-dotiert) gemessen. Bei einer Schichtdicke von ca. 300 nm wird bei beiden Dotanden die [110]-Ebene und bei 1000 nm die [200]-Ebene bevorzugt ausgebildet. Bei höheren Schichtdicken wird in antimon-dotierten Schichten die [211]-Ebene bevorzugt ausgebildet, in den fluordotierten SnO_2 -Schichten dagegen neben der [211]-Ebene die [400]-, [301]- und [200]-Ebene ausgebildet.

Der Flächenwiderstand kann durch Dotierung mit geringen Mengen SbCl_5 ($\text{SbCl}_5:\text{SnCl}_2$ in einem Verhältnis von 0,05) von $R_{\square}=194 \Omega_{\square}$ bei einer undotierten Schicht auf $R_{\square}=25 \Omega_{\square}$ gesenkt werden. Bei Verwendung eines höheren $\text{SbCl}_5/\text{SnCl}_2$ -Verhältnisses kann das Antimon nicht mehr vollständig in das Kristallgitter eingebaut werden, und es bildet sich eine Sb_2O_5 Phase, welche die elektrische Leitfähigkeit der SnO_2 -Schichten verschlechtert [138].

2.5.3 Sprühverfahren

Undotierte SnO_2

Zur Herstellung undotierter SnO_2 -Schichten nach dem Sprühverfahren wird überwiegend SnCl_4 als Precursor eingesetzt [42, 139-141]. Darüber hinaus finden noch weitere Zinnverbindungen wie z.B. Tetra-n-butyl-Zinn(IV), Di-n-butyl-Zinn(IV)-diacetat [142] oder SnCl_4 -ethylacetat [143] Verwendung. Entscheidender Einflussparameter auf die elektrischen und

morphologischen Eigenschaften der Schichten ist neben dem verwendeten Precursor auch die Substrattemperatur während des Beschichtungsvorganges.

Vasu et al. [139] untersuchen undotierte SnO₂-Schichten auf Floatglassubstraten, die in einem Temperaturbereich zwischen 280°C und 440°C aufgesprüht wurden. Als Precursoren dienen wasserfreies SnCl₄ bzw. Zinnpentahydrat. Mit zunehmender Substrattemperatur steigt bei beiden Precursoren sowohl die Ladungsträgerbeweglichkeit μ als auch die Ladungsträgerkonzentration N an. Als maximale Ladungsträgerbeweglichkeit wird ein Wert von $\mu=11,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen.

Murakami et al. [142] untersuchen das Kristallwachstum undotierter SnO₂-Schichten, die mit zwei unterschiedlichen Precursoren, Tetra-n-butyl-Zinn(IV)- bzw. Di-n-butyl-Zinn(IV)-diacetat hergestellt werden. Aufgrund der unterschiedlichen organischen Gruppen der beiden Zinnverbindungen bilden sich unterschiedlich orientierte SnO₂-Schichten. Wird eine 10%ige Tetra-n-butyl-Zinn(IV)-Lösung auf ein auf 340°C aufgeheiztes Substrat gesprüht, wird bevorzugt die [110]-Ebene ausgebildet. Im Gegensatz dazu bildet sich bevorzugt die [200]-Ebene aus, wenn eine 1%-Di-n-butyl-Zinn(IV)-diacetat-Lösung auf ein 480°C heißes Substrat gesprüht wird. Die [110]-Ebene wird ebenfalls bevorzugt ausgebildet, wenn SnCl₄ H₂O mit niedriger Konzentration gesprüht wird. Mit zunehmender Konzentration des Precursors wird die [200]-Ebene bevorzugt ausgebildet [144].

Messard et al. [71] untersuchen Sprühschichten, die in einem Temperaturbereich zwischen 380°C und 560°C und mit einer Zinnkonzentration zwischen 0,2 und 0,8 mol/l SnCl₄ auf Pyrex-Glas aufgetragen werden. Die bei Temperaturen unter 400°C oder mit Sprühlösungen mit hoher Zinnkonzentration (0,8 mol/l) gesprühten Schichten sind amorph. Ab einer Substrattemperatur von 500°C bildet sich eine Säulenstruktur entlang der [100]-Ebene. Bei fester Zinnkonzentration in der Sprühlösung steigt die Kristallitgröße mit zunehmender Substrattemperatur linear an. Die größten Kristallite erhält man bei allen untersuchten Temperaturen bei Zinnkonzentration von 0,2 mol/l in der Sprühlösung. Bei einer Zinnkonzentration von 0,1 mol/l liegen das Minimum des spezifischen Widerstandes und der Ladungsträgerbeweglichkeit bei einer Substrattemperatur von 440°C, bei einer Zinnkonzentration von 0,8 mol/l liegen sie bei einer Substrattemperatur von 525°C. Als maximale Ladungsträgerbeweglichkeit wird ein Wert von $\mu=21,8 \text{ cm}^2/\text{V}$ bei einer Ladungsträgerkonzentration von $N=1,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ für eine Sprühlösung mit einer Zinnkonzentration von 0,1 mol/l bestimmt. Der spezifische Widerstand wird mit $\rho=0,2 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ angegeben.

Dotiertes SnO₂

Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit werden den Sprühlösungen Antimon-, Fluor- oder Chlorverbindung als Dotanden zugesetzt. Als Antimonverbindung wird SbCl₃ [42, 145] zugesetzt, als Fluorverbindung kommen Substanzen wie Ammoniumfluorid NH₄F [41, 146, 147] oder HF [148] in Frage. Als Chlorverbindung wird Ammoniumchlorid zugegeben [149]. Als Zinnprecursoren werden SnCl₄ [41, 42, 148-151], SnCl₂ [148] oder Monobutylzinntrichlorid C₄H₉SnCl₃ [147] eingesetzt.

Shanti et al. [42] untersuchen die elektrischen Eigenschaften von SnO₂-Schichten in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten SbCl₃ bei einer Substrattemperatur von 540°C. Als Precursor verwenden sie SnCl₄. Der spezifische Widerstand sinkt bis zu einer Konzentration von 3 mol% Antimon auf $\rho=2\cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ab und steigt dann mit zunehmender Antimonkonzentration wieder auf einen Wert von $\rho=1\cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ an. Die Ladungsträgerdichte erreicht ein Maximum von $\mu=22 \text{ cm}^2/\text{V}$ bei einer Antimonkonzentration von 1,4 mol%. Bei Antimonkonzentrationen über 1,4 mol% erhöht sich die Anzahl der ionisierten Streuzentren für die Ladungsträger, da nicht mehr als 1,4 mol% Antimon in das SnO₂-Gitter eingebaut werden kann. Die Ladungsträgerdichte erreicht ihr Maximum von $N=8\cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Antimonkonzentration von 6 mol%.

Dutta et al. [41] untersuchen den Einfluss der Substrattemperatur in einem Temperaturbereich zwischen 425°C und 475°C auf die Schichtdicke und auf die elektrischen Eigenschaften von SnO₂-Schichten, gesprüht mit SnCl₄ und dotiert mit Ammoniumfluorid. Bei einer Substrattemperatur von 425°C liegt der spezifische Widerstand einer 140 nm dicken Schicht bei $\rho=1\cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=12 \text{ cm}^2/\text{V}$. Bei 450°C können Schichten mit Schichtdicken bis zu 350 nm abgeschieden werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt auf $\mu=20 \text{ cm}^2/\text{V}$ bei einem spezifischen Widerstand von $\rho=5\cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Bei allen untersuchten Substrattemperaturen erhöht sich die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Schichtdicke durch eine verbesserte Kristallinität der Schichten. Die Kristallitgröße erhöht sich von 150 nm in einem 100 nm dicken Film auf 200 nm in einem 300 nm dicken Film. Dutta et al. [41] untersuchen die elektrischen und strukturellen Eigenschaften fluordotierter SnO₂-Schichten mit Schichtdicken zwischen 100 nm bis 1650 nm bei einer Abscheidungstemperatur von 450°C. Unterhalb einer Schichtdicke von 350 nm sind die Schichten inhomogen und besitzen viele freie Zwischenräume. Bei höherer Schichtdicke sind die Filme homogen und hochkristallin. Die Kristallitgröße in 100 m dicken

Filmen liegt zwischen 50 und 200 nm. In 1650 nm dicken Schichten liegt sie zwischen 150 und 750 nm. Der spezifische Widerstand fällt stetig von $\rho=6 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ auf $\rho=2 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ bei einer Zunahme der Schichtdicke von 100 nm auf 1650 nm. Die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt mit zunehmender Schichtdicke von $\mu=11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (100 nm) auf einen Wert von $\mu=44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (1650 nm). Die Ladungsträgerkonzentration ist unabhängig von der Schichtdicke und liegt bei ca. $N=6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 500 nm dicke Schichten, die unterhalb einer Substrattemperatur von 410°C abgeschieden werden, sind amorph. Erst bei einer höheren Substrattemperatur beginnt die Kristallisation. Die Größe der Kristallite variiert zwischen 50 und 250 nm, bei ungefähr gleicher Kristallitgrößenverteilung. Bei einer Substrattemperatur über 450°C werden Kristallite bis zu einer Größe von 500 nm beobachtet, und der Anteil der großen Kristallite erhöht sich. Der spezifische Widerstand erreicht ein Minimum von $\rho=6 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ und die Ladungsträgerbeweglichkeit ein Maximum $\mu=21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Substrattemperatur von 450°C und einer Ladungsträgerdichte von $N=6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Acosta et al. [150] untersuchen in Abhängigkeit vom zugegebenen Ammoniumfluorid in einem Bereich zwischen 1-40 gew% die elektrischen und strukturellen Eigenschaften der SnO_2 -Schichten bei einer Substrattemperatur von 300°C . Bei Zugabe von 4,5 gew% Ammoniumfluorid wird mit $\rho=6 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ der niedrigste spezifische Widerstand gemessen. Bis zu einer Dopingkonzentration von 8 gew% nimmt die Intensität des [110]-, des [200]- und des [211]-Peaks ab, während der [101]-Peak unverändert ist. Bei einer Dopingkonzentration von 30 gew% Ammoniumfluorid, besetzt überwiegend Fluor die Sauerstofffehlstellen im Gitter, und die Kristallstruktur verändert sich. Die Intensität des [110]-Peaks nimmt stark zu. Bei einer Dopingkonzentration von 40 gew% Ammoniumfluorid steigt die Intensität des [200]-Peaks an, während die Intensität des [110]-Peaks wieder abnimmt, da alle Fluoratome in das Gitter eingebaut werden können.

Gordillio et al. [148] finden eine Abhängigkeit der ausgebildeten Vorzugsrichtung vom eingesetzten Zinnprecursor bei fluordotierten SnO_2 -Schichten. Während sich bei Verwendung von SnCl_4 ausschließlich die [200]-Richtung bevorzugt ausbildet, findet bei SnCl_2 ein ungeordnetes Wachstum mit Tendenz zur bevorzugten Ausbildung in die [101]-, [211]-, und [301]-Richtung statt.

Abass et al. [149] untersuchen den Einfluss von Chlor auf die elektrischen Eigenschaften von SnO_2 -Schichten. Die Autoren finden einen minimalen Flächenwiderstand von $R_{\square}=16\Omega_{\square}$ bei

einem Chlorgehalt von 0,4 gew% bei einer Substrattemperatur von 400°C bis 450°C. Die Transmission der Schicht beträgt 93% bei einer Schichtdicke von 500 nm.

Shanti et al. [151] untersuchen den Einfluss der Antimonkonzentration in einem Bereich zwischen 0 und 12 atom% Antimon in der Sprühlösung und den Einfluss der Substrattemperatur in einem Temperaturbereich zwischen 325°C bis 475°C. Der niedrigste spezifische Widerstand von $\rho=9 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$, die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu=32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die höchste Ladungsträgerkonzentration $N=2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ werden bei einer Substrattemperatur von 400°C und einer Antimonkonzentration von 9 atom% Antimon gemessen. XRD-Untersuchungen an solchen Schichten zeigen, dass unterhalb einer Substrattemperatur von 350°C die Schichten polykristallin sind und bevorzugt in [200]-Richtung ausgebildet werden. Die Transmission der Schicht wird mit 80% angegeben.

Goyal et al. [152] untersuchen die Abhängigkeit der elektrischen und strukturellen Eigenschaften der SnO_2 -Schichten von der Antimonkonzentration in einem Bereich von 0 und 7 atom% bei einer Substrattemperatur von 415°C. Als Precursor diente $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gelöst in einem Methanol-Wasser-Gemisch (Verhältnis 9:1). Alle Schichten besitzen eine Vorzugsorientierung in [200]-Richtung. Daneben finden sich im XRD-Spektrum weitere Orientierungen in [110]-, [101]-, [211]-, [220]-, [310]-, [301]- und [321]-Richtung, aber alle mit geringerer Intensität. Der niedrigste spezifische Widerstand von $\rho=5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ wird bei einer Antimonkonzentration von 2,3 atom% gefunden. Die Ladungsträgerkonzentration erreicht ihr Maximum von $N=8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei 6 atom%. Die Ladungsträgerbeweglichkeit erreicht bei einer Antimonkonzentration von 1,8 atom% ein Maximum von $\mu=20,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Kristallitgröße in den SnO_2 -Schichten liegt bei Antimonkonzentrationen oberhalb von 1,8 atom% bei ca. 60 nm. Ohne Zugabe von Antimon liegt sie bei ca. 50 nm.

Bisht [147] findet die besten Werte für die elektrischen Eigenschaften, wenn Monobutylzinntrichlorid (MBTC) als Precursor verwendet wird. Die Schichten sind polykristallin. Das SnO_2 liegt in einer tetragonalen Rutilstruktur vor mit einer bevorzugten Orientierung in [200]-Richtung. Im Vergleich zum Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition (AACVD)-Prozess besitzen die Schichten einen niedrigeren spezifischen Widerstand, aufgrund höherer Ladungsträgerdichte und größerer Kristallite.

Abbildung 5 gibt einen Überblick über den erreichten spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke undotierter und dotierter (Sb bzw. F) SnO_2 -Schichten, die mit verschiedenen Verfahren hergestellt wurden. Die niedrigsten spezifischen Widerstände werden

mit fluordotierten SnO_2 -Schichten erreicht, die nach dem CVD-Verfahren hergestellt werden, gefolgt von fluordotierten Sprühschichten. Dotierte Sol-Gel-Schichten liegen um eine Zehnerpotenz höher als diese Schichten.

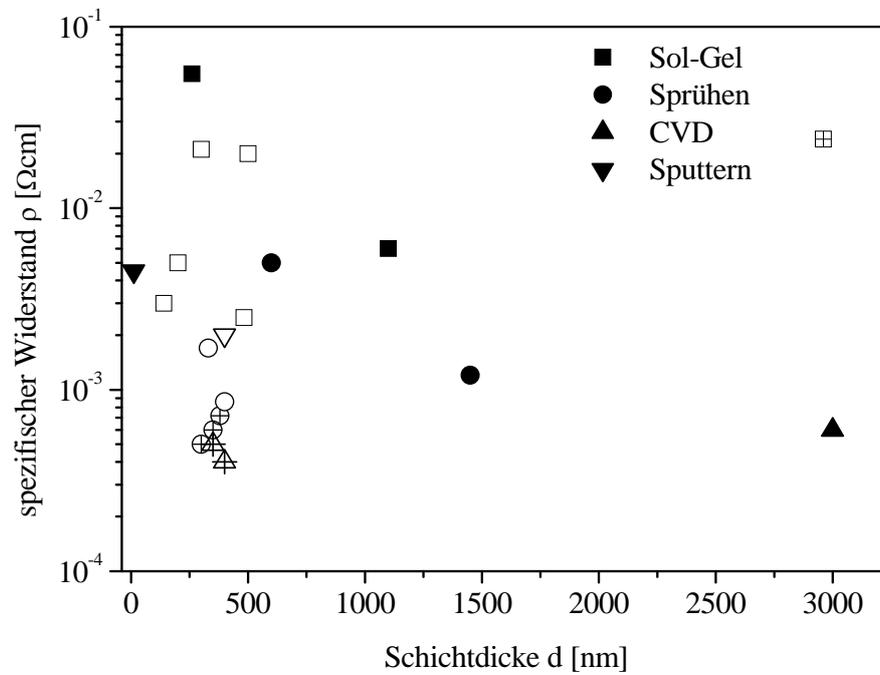


Abb. 5: Typischer spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei verschiedenen Beschichtungsverfahren und verschiedenen Dotanden (offene Symbole: Fluor; geschlossene Symbole: Antimon)

3 Experimenteller Teil

3.1 Beschichtungssole

Die verwendeten Beschichtungslösungen bestehen prinzipiell aus vier verschiedenen Komponenten: einem Zinnprecursor, der in einem Lösungsmittel gelöst wird, einem Dotierungsmittel, welches die Leitfähigkeit der resultierenden SnO_2 -Schichten verbessert und einem Stabilisator, der die Beschichtungsfähigkeit des Sols über einen längeren Zeitraum erhält.

Zinnprecursor

Zur Herstellung der Beschichtungslösungen wurden als Ausgangsverbindungen Dichlorzinn-diacetat ($\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$), Zinntetrabutoxid ($\text{Sn}(\text{tBuO})_4$), und Zinn(II)chlorid (SnCl_2) ausgewählt [8, 153]. Bei allen drei Verbindungen handelt es sich um Feststoffe.

$\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$ ist in Ethanol gut löslich und wenig hydrolyseempfindlich. Dadurch war es möglich, den Lösungsansatz in normaler Atmosphäre durchzuführen.

$\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ wurde als chloridfreier Zinnprecursor ausgesucht, weil Untersuchungen von Pütz [8] ergaben, dass SnO_2 -Einzelsschichten, die aus diesem Precursor hergestellt worden waren, den niedrigsten Flächenwiderstand aller untersuchten Precursoren aufwiesen. $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ ist in Ethanol gut löslich, allerdings stark hydrolyseempfindlich, so dass bei der Herstellung des Solansatzes unter N_2 -Atmosphäre (<5% RH) gearbeitet werden musste.

SnCl_2 konnte ebenso wie $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$ ohne Schutzgas in Ethanol gelöst werden. Es löst sich ebenfalls schnell und vollständig. SnCl_2 wurde ausgesucht, weil es der preisgünstigste erhältliche Zinnprecursor ist.

Dotierungsmittel

Zur Dotierung der Beschichtungslösungen wurden verschiedene Antimonverbindungen verwendet. $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$ - und SnCl_2 -Beschichtungssole wurden mit Antimonchlorid (SbCl_3) dotiert. SbCl_3 ist ein stark hygroskopisches Salz, das in fester Form aufgrund seiner Konsistenz nicht in ausreichend genauem Maße zu der Beschichtungslösung gegeben werden konnte. Die zuzugebende Menge war so gering (570 mg), dass es mit den vorhandenen Hilfsmitteln nicht möglich war, diese Menge definiert zu einer Beschichtungslösung zu geben. Zu

einer reproduzierbaren Dotierung wurde deshalb (unter N_2) eine ethanolische Stammlösung (0,5 M) hergestellt.

Zur Dotierung des $Sn(tBuO)_4$ -Beschichtungssol wurde Antimontriethoxid $Sb(OEt)_3$ gesucht, um ein Einbringen von Chlorid in die Beschichtungslösung zu vermeiden. Von dieser Verbindung wurde ebenfalls eine Stammlösung in Ethanol hergestellt, um eine bessere Dosierbarkeit zu gewährleisten.

Stabilisator

Die Zugabe eines Stabilisators zu der Beschichtungslösung verhindert die Hydrolyse des Precursors und des Dotanden im Beschichtungssol und gewährleistet damit die Langzeitstabilität der Beschichtungslösung. Als Stabilisator des $SnCl_2(OAc)_2$ -Beschichtungssols wurde Diacetonalkohol gewählt; bei den $SnCl_2$ - und $Sn(OEt)_4$ -Beschichtungssolen wurde Weinsäurediethylester als Stabilisator eingesetzt [8].

Lösungsmittel

Als Lösungsmittel konnte stets Ethanol verwendet werden, da alle eingesetzten Verbindungen gut darin löslich sind. Die Beschichtungslösungen auf Ethanolbasis genügen allen Anforderungen, die an die Beschichtungslösung hinsichtlich Benetzung der Substratoberfläche und Verdampfung des Lösungsmittels während des Beschichtungsvorgangs gestellt werden.

Im Folgenden wird die Herstellung der Beschichtungslösungen allgemein beschrieben. Die Menge der zugegebenen Edukte variiert in Abhängigkeit von den veränderbaren Parametern der Lösung. Untersucht wurden der Einfluss der Zinnkonzentration, des Dotierungsgrades und des molaren Verhältnisses Zinn:Stabilisator auf die messbaren Eigenschaften der resultierenden Schichten. Die Beschreibung der Herstellung der Beschichtungssole bezieht sich bei allen drei Precursoren auf eine Lösung mit einer Zinnkonzentration von 0,2 Mol/l, einer Dotierung von 5 mol% Antimon und einem Zinn zu Stabilisator-Verhältnis von 2:1.

Die Beschichtungssole der drei Zinnprecursoren wurden immer gleich hergestellt. Exemplarisch wird für die drei Zinnverbindungen die Herstellungsvorschrift für eine Konzentration des Precursors von 0,2 mol/l, für 5 mol% Dotierung des Precursors und für ein Molverhältnis Precursor zu Stabilisator von 1:2 beschrieben. Bei abweichenden Konzentrationen des Precursors und der Dotanden sowie abweichenden Verhältnissen Zinn:Stabilisator wurde die Zugabe der entsprechenden Mengen der jeweiligen Substanz variiert. Alle hergestellten

Lösungen konnten sowohl zum Dip-Coating-, als auch zum Spin-Coating-Verfahren verwendet werden.

SnCl₂(OAc)₂ Beschichtungssol

Zur Herstellung der SnCl₂(OAc)₂-Beschichtungssole wurden in einem 250 ml Maßkolben ca. 100ml absolutes Ethanol vorgelegt und unter Rühren 15,385 g festes SnCl₂(OAc)₂ gelöst. Nach fünf Minuten Rühren wurden 5 ml der 0,5-molaren ethanolischen Antimonchloridstammlösung zugegeben. Nach Hinzufügen von 12,5 ml Diacetonalkohols wurde die Lösung weitere 5 Minuten gerührt. Nach Auffüllen des Maßkolbens mit Ethanol wurde die Lösung weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es resultierte eine mit steigender Konzentration des SnCl₂(OAc)₂ hellgelbe bis dunkelbraune Lösung, die durch Celluloseacetatspritzenfilter mit der Porengröße 0,8 µm vor- und durch einen Celluloseacetatspritzenfilter mit der Porengröße 0,2 µm fein-filtriert wurden. Die Beschichtungssole konnten bei Raumtemperatur in dicht schließenden Glasflaschen über einen Zeitraum von mindestens 2 Jahren aufbewahrt werden.

Sn(OEt)₄ Beschichtungssol

In einem 250 ml Maßkolben wurde 8,293 g Sn(OEt)₄ in einer Glovebox unter N₂-Atmosphäre in 150 ml absolutem Ethanol gelöst. Unter Rühren wurden 5 ml der 0,5-molaren ethanolischen Sb(OEt)₃-Stammlösung zugegeben. Nach fünfminütigem Rühren wurden 4,124 g Weinsäurediethylester zugegeben. Schließlich wurde bis zur Eichmarkierung des Maßkolben Ethanol zugegeben. Die entstehende farblose Lösung wurde mit einem 0,2 µm Celluloseacetatspritzenfilter filtriert. Die Lösung konnte in festverschließbaren Flaschen lichtgeschützt mindestens 6 Monate aufbewahrt werden.

SnCl₂ Beschichtungssol

Zur Herstellung des SnCl₂-Beschichtungssols wurden in einem 250 ml Maßkolben 9,48 g wasserfreies SnCl₂ in 150 ml absolutem Ethanol gelöst, wobei eine leichte Erwärmung der Lösung stattfand. Nach vollständigem Auflösen des SnCl₂ wurden 5 ml der 0,5-molaren ethanolischen SbCl₃-Stammlösung zugegeben. Nach 5 Minuten Rühren wurde 5,808 g Diacetonalkohol hinzugefügt und mit Ethanol bis zur Eichmarkierung aufgefüllt.

Anschließend wurde die Beschichtungslösung unter Rückfluss (ca. 80°C Ölbad) so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstand. Nach Abkühlen wurde das Sol mit einem 0,2µm

Celluloseacetatspritzenfilter gefiltert. Das Sol konnte über einen Zeitraum vom mindestens 6 Monaten in fest verschlossenen Flaschen lichtgeschützt aufbewahrt werden.

3.2 Schichtherstellung

3.2.1 Substrate

Als Substratmaterialien wurden Borosilikat- und Kieselglas verwendet. Borosilikatglas und Kieselglas besitzen im Gegensatz zu Kalk-Natron Glas eine höhere Temperaturwechselbeständigkeit und einen geringeren Anteil an Natriumionen, die sich negativ auf die elektrische Leitfähigkeit von SnO_2 -Schichten auswirken [154]. Natriumionen sind, wegen ihres kleinen Ioneneradius auch schon bei niedrigen Temperaturen sehr beweglich und wandern in angrenzende Schichten. In den SnO_2 -Schichten wirken sie als Akzeptoren. Sie binden freie Elektronen und verringern die elektrische Leitfähigkeit. Borosilikatglas kann bis zu einer Temperatur von 600°C verwendet werden. Um bei höheren Temperaturen Schichten auszubilden, muss auf Kieselglas zurückgegriffen werden. Kieselglas ist reines SiO_2 und damit frei von störenden Natriumionen. Es hat eine noch höhere Temperaturwechselbeständigkeit als Borosilikatglas und kann bei Temperaturen zwischen 600 und 1100°C benutzt werden. Kieselglas ist allerdings deutlich teurer als Borosilikatglas, weshalb es nur in bei Ausheiztemperaturen größer als 600°C verwendet wurde. Als Substrate dienten 2 mm dicke Borosilikatglasscheiben (Tempax[®] Schottglaswerke) und 1 mm dicke Kieselgläser in verschiedenen Größen, abhängig von der gewählten Beschichtungsmethode. Beim Dip-Coating-Verfahren bis 600°C Ausheiztemperatur wurden Borosilikatglassubstrate, von $\rho=6\cdot 10$ cm benutzt, bei höheren Ausheiztemperaturen ($600\text{-}1000^\circ\text{C}$) wurde auf $2,5\times 7,5$ cm große Kieselgläser (Objektträgergröße) als Substrate zurückgegriffen. Beim Spincoating-Verfahren wurden 6×6 cm und zur Spraypyrolyse 10×10 cm große Borosilikatglassubstrate eingesetzt. In beiden Fällen wurden nicht höher als 550°C ausgeheizt. Generell ist zu beachten, dass die Glassubstrate eine bestimmte Mindestgröße haben müssen, da bei allen drei Beschichtungsverfahren Ergebnis verfälschende Randeffekte auftreten und diese die zur Verfügung stehende Analysefläche einschränken.

3.2.2 Reinigung

Die Reinigung der Glassubstrate ist von großer Bedeutung, um qualitativ hochwertige Schichten bzw. Schichtsysteme über den Sol-Gel Prozess zu erzeugen. Bereits kleinste Verunreinigungen des Substrates können zu einer schlechten Benetzbarkeit der Scheiben führen, und es kommt zu inhomogenen Schichten bzw. Schichtfehlern.

Die Reinigung der Substrate erfolgte in mehreren Schritten. Nach der Beschriftung wurden die Substrate manuell von anhaftendem groben Schmutz und Staub gereinigt. Anschließend wurden sie maschinell in einer kommerziellen Industriespülmaschine der Marke Miele gespült. Das speziell entwickelte Spülprogramm umfasst einen alkalischen Reinigungsschritt (Deconex[®] OP200, Borer Chemie AG), mehrmaliges Zwischenspülen mit deionisiertem Wasser, anschließende Neutralisation mit Mineralsäure (Deconex[®] 26 Plus), ein abschließendes Spülen mit deionisiertem Wasser und das Trocknen der Substrate. Zur Verbesserung der Benetzbarkeit und um eine Gleichmäßigkeit der Substratoberflächen zu erreichen, wurden die Substrate dann in einem Gemisch aus 5% Flußsäure und 5% Salpetersäure 1 Minute geätzt. Danach wurden sie gründlich mit deionisiertem Wasser abgewaschen und erneut in der Spülmaschine gespült.

Nach der Reinigung wurden die Substrate in Reinraumboxen staubfrei aufbewahrt. Unmittelbar vor der Beschichtung wurden die Substrate ein weiteres Mal in der Spülmaschine gereinigt, um eine gleichbleibende Oberfläche der Substrate zu gewährleisten. Bei Mehrfachbeschichtungen wurden die Schichten nach dem Beschichtungsvorgang keiner Zwischenreinigung unterworfen.

3.2.3 Beschichtung

Zur Herstellung der SnO₂:Sb-Schichten wurden Tauch-, Schleuder-, und Sprühverfahren eingesetzt. Tauch- und Schleuderverfahren wurden in einem staubreduzierten, klimatisierten Raum (38% RH, 19°C) durchgeführt. Zur Vermeidung störender Luftbewegungen wurde der Zuluftstrom der Laminar-Flow-Bänke unmittelbar vor dem Beschichtungsvorgang abgeschaltet.

Zusätzlich wurde der Tauchprozess innerhalb einer Acrylglasbox von der Raumluft getrennt durchgeführt, da der Nassfilm während des Herausziehens eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Luftturbulenzen besitzt. Die Parametereingabe und die Steuerung der Linear-Tauch-

zieheinheit erfolgte über einen Rechner. Die Glassubstrate wurden über eine geeignete Halterung an der Lineareinheit befestigt und konnten definiert in das Beschichtungssol getaucht werden. Nach 30 Sekunden Verweildauer wurde das Substrat mit konstanter Geschwindigkeit (1-10 mm) aus der Beschichtungslösung gezogen. Niedrigere Ziehgeschwindigkeiten führten aufgrund von Vibrationen, die von der Lineareinheit auf das Substrat übertragen wurden, zu wellenförmigen Mustern in den Schichten. Höhere Ziehgeschwindigkeiten führten zu inhomogenen Schichten, da überschüssiges Beschichtungssol nicht mehr gleichmäßig ablaufen konnte. Die Schichtausbildung erfolgte durch anschließende thermische Behandlung (siehe Kapitel 3.2.4).

Zur Herstellung von Mehrschichtsystemen mussten die Schichten nach dem Beschichtungsprozess mindestens bei 200°C getrocknet werden, da sich die untere Schicht sonst bei einem erneuten Beschichten wieder löst.

Die Schleuderbeschichtung erfolgte mit einer programmierbaren Spin Coating Anlage. Das Glassubstrat wurde auf einem Drehteller (Chuck) fixiert und in Rotation versetzt. Anschließend wurde 1 ml des Beschichtungssols auf das langsam rotierende Substrat (500 U/min) gegeben und mit niedrigster Beschleunigung auf 2000 U/min beschleunigt. Zur Trocknung des Films wurde das Substrat 15 Sekunden bei dieser Umdrehungsgeschwindigkeit gehalten. Nach der Beschichtung wurde die Schicht einem Trocknungs- oder Ausheizprozess zugeführt (siehe Kapitel 3.2.4).

Beim Sprühverfahren wurde das Glassubstrat in einem Umluftofen auf 550°C aufgeheizt und außerhalb des Ofens die Beschichtungslösung auf das noch heiße Glassubstrat mittels einer Sprühpistole (Sata Minijet, 0,5 mm Düse) aufgesprüht. Die Sprühzeit betrug ca. 5 s, Der Abstand Pistole zu Substrat 5 cm. Dabei bildet sich die transparente leitfähige Schicht direkt. Die Aufbringung der Schicht erfolgte unter einem Abzug, in den das Glassubstrat unmittelbar nach dem Aufheizen gestellt wurde. Die damit verbundene Abkühlung des Glassubstrates ist verfahrenstechnisch bedingt und wurde nicht ausgeglichen. Eine weitere Nachbehandlung der Schichten erfolgte nicht.

3.2.4 Schichtausbildung

Zur Untersuchung des Einflusses des Sinterprozesses auf die Schichteigenschaft von Dip- und Spin-Coating-Schichten wurden folgende Varianten der Schichtausbildung durchgeführt (Abbildung 6): Einzelschichten wurden zum einen unmittelbar nach dem Beschichtungs-

vorgang einer thermischen Schichtausbildung bei hohen Temperaturen größer 500°C (Prozess 1), zum anderen einem Sinterprozess mit Zwischentrocknung bei niedrigen Temperaturen unterzogen (Prozess 2). Bei der Herstellung von Mehrschichten wurden neben direkten Sintern und daran anschließendem erneuten Beschichten (Prozess 1) und neben Trocknen der Schicht und Sintern und anschließendem erneuten Beschichten (Prozess 2) auch noch ein dritter Prozess benutzt. Bei diesem wurden den die Schichten nach dem Beschichtungsvorgang lediglich getrocknet (200°C), anschließend erneut beschichtet und schließlich das Gesamtschichtpaket bei Temperaturen über 500°C gesintert (Prozess 3).

Die Trocknung der Schichten erfolgte von 20°C bis 300°C in einem Trockenschrank (Hereaus). Im Temperaturbereich von 300°-450°C wurde ein Umluftofen benutzt. Die Sinterung der Schichten wurde im Temperaturbereich von 500°C-600°C in einem Umluftofen (Hereaus) durchgeführt. Um Schichten bei Temperaturen zwischen 600°C bis 1000°C zu realisieren, wurde ein Hochtemperaturmuffelofen (Nabatherm) benutzt. Zur Halterung der Substrate im Trockenschrank bzw. im Umluftofen wurden Stahlständer verwendet, im Hochtemperaturofen wurden Ständer aus Al₂O₃ eingesetzt.

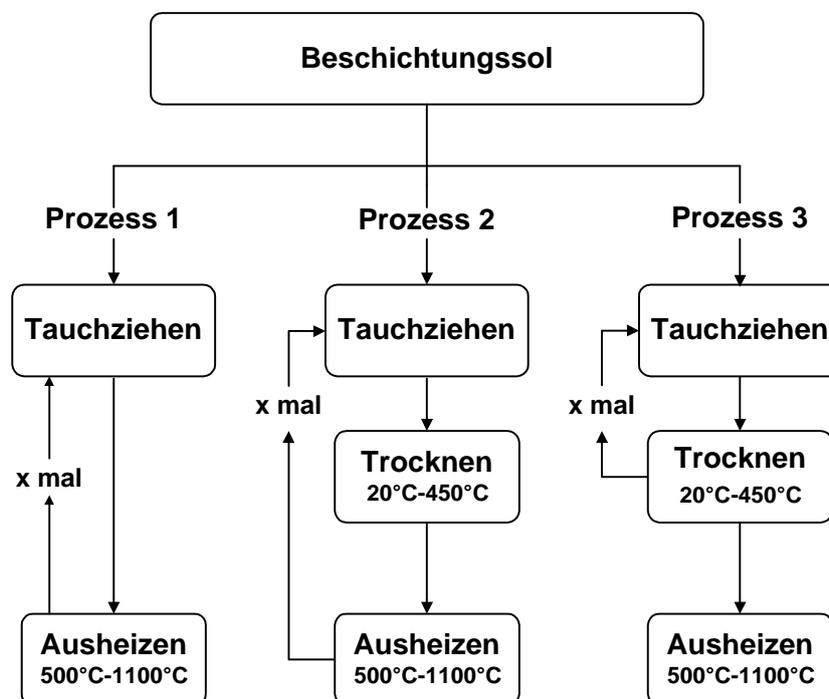


Abb. 6: Flussdiagramm zur Herstellung von Ein- und Mehrschichten im Dip-Coating Verfahren

3.3 Analysemethoden

3.3.1 Lösungscharakterisierung

Viskosität

Die Viskosität des Beschichtungssols wird durch die Teilchengröße beeinflusst. Jede Veränderung der Partikelgröße in der Lösung, die z.B. bei einer Hydrolyse der Beschichtungslösung auftritt, wirkt sich unmittelbar auf die Viskosität aus. Das Altern des Sols geht mit einem Partikelwachstum einher und kann daher leicht durch die Messung der Viskosität beobachtet werden.

Bestimmt wird die kinematische Viskosität ν (mm^2/s) nach der Ubbelohde-Methode (DIN 51562). Physikalische Grundlage für das Messverfahren ist das Hagen Poiseuillesche Gesetz, das den laminaren Fluss durch Röhren beschreibt.

$$\nu = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot g \cdot h \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad [\text{mm}^2/\text{s}] \quad (29)$$

- r: Kapillarradius [m]
- g: Schwerebeschleunigung [$9,81 \text{ ms}^{-2}$]
- h: hydrostatische Druckhöhe [m]
- t: Durchflusszeit [s]
- V: Durchflussvolumen [m^3]
- l: Länge der Kapillare [m]

Das Messprinzip beruht auf der Messung des Volumenflusses. Das Volumen selbst ist durch den bekannten Durchmesser der Kapillare und zwei Markierungen, zwischen denen die Durchflusszeit gemessen wird, festgelegt. Als Kapillaren wurden Micro-Ubbelohde-Kapillaren eingesetzt, um mit möglichst wenig Beschichtungslösung (4 ml) die Messung durchführen zu können. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Viskosität wurde die Messung in einem auf 20°C temperierten Gefäß durchgeführt. Diese Temperatur wurde ausgewählt, da bei dieser Temperatur die Beschichtungen durchgeführt wurden.

3.3.2 Schichtcharakterisierung

3.3.2.1 Struktur

Schichtdicke

Die genaue Kenntnis der Schichtdicke ist bei elektrisch leitfähigen Schichten eine unbedingte Voraussetzung zur Bestimmung des spezifischen Widerstands der Schicht. Dabei ist hinsichtlich der Vielzahl der zu untersuchenden Proben vor allem eine schnelle und einfache Untersuchungsmethode gewünscht.

In der Literatur sind unterschiedliche Methoden beschrieben, mit denen die Schichtdicke bestimmt werden kann. Zum einen kann sie mit optischen Messmethoden ermittelt werden. Beispiele hierzu sind die Berechnung der Schichtdicke aus den Transmissions- bzw. Reflexionsspektren oder die Ellipsometrie. Ein mechanisches Prinzip liegt bei der Profilometrie vor, bei der die Schichtdicke durch Abtasten einer in der Schicht erzeugten Kante bestimmt wird.

Die optischen Messmethoden konnten für die Bestimmung der SnO₂-Schichten nicht herangezogen werden. Die Transmissionsspektren von SnO₂-Schichten größer 100 nm weisen keine Interferenzmaxima und -minima auf. Die Ellipsometrie ist eine aufwendige Messmethode, die zu routinemäßigen und schnellen Bestimmungen der Schichtdicke nicht geeignet ist. Zur Bestimmung der Schichtdicke mittels Ellipsometrie müssen sich die Brechungsindizes des Schichtmaterials und des Substrates signifikant unterscheiden. Der Brechungsindex der hergestellten SnO₂-Schichten liegt typischerweise bei 1,51, also ungefähr im Bereich des Brechungsindex des Glassubstrates. Deswegen konnte die Schichtdicke mittels Ellipsometrie nicht bestimmt werden.

Die Wahl fiel deshalb auf die Profilometrie. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann schnell und zuverlässig die Schichtdicke auch sehr dünner Schichten mit einer Auflösung von 500 µm gemessen werden. Als Messgerät wurde das Profilometer P 10 der Firma Tencor verwendet. Bei der Profilometermessung wird eine Prüfspitze über die Oberfläche geführt und die senkrechte Bewegung des Tasters in ein elektrisches Signal umgewandelt. Die Messstrecke, welche die Nadel abtastet, beträgt 5 mm. Um sicherzustellen, in diesem Bereich den Übergang Schicht zu Substrat zu beschreiben, ist eine scharfe Kante vom Substrat zu Schicht notwendig. Diese Kante wurde folgendermaßen in der Schicht erzeugt: Ein

Lochringverstärker (Lochdurchmesser ca. 5mm) wurde auf das beschichtete Substrat geklebt. In die Mitte des Lochringverstärkers wurde etwas Zinkpulver gegeben, welches anschließend mit einem in verdünnter HCl angefeuchteten Wattestäbchen verrieben wurde. Das Zinkpulver reagiert mit der Salzsäure und bildet naszierenden Wasserstoff, der das SnO_2 zu einer flüchtigen Zinnverbindung (SnH_2) reduziert. Das Verfahren eignet sich auch für Sb-dotierte SnO_2 -Schichten, da das Antimon mit dem entstehenden Wasserstoff zu Sb- bzw. flüchtigem SbH_3 reduziert wird. Nach Abschluss der Reaktion (5s) wird das Substrat mit destilliertem Wasser von überschüssigem Zink und Reaktionsrückständen befreit. Der Lochringverstärker wird entfernt und anhaftende Kleberreste werden mit Aceton abgewaschen. Der entstehende scharfe Übergang kann dann abgetastet und die Schichtdicke ermittelt werden. Bei dem so erzeugten Loch in der Schicht wurde der Übergang Schicht zu Substrat an mehreren Stellen gemessen, um eine ausreichende Statistik durchführen zu können. Ergebnis verfälschende Substrat-Unebenheiten können durch die Beschränkung der Messstrecke auf 500 μm ausgeschlossen werden.

Nachteil dieser Methode gegenüber optischen Methoden ist, dass die Schicht an der Messstelle zerstört wird. Das beschichtete Substrat wurde daher vor der Profilometriemessung in mehrere Stücke zerschnitten. Aufgrund der ausgezeichneten Homogenität der Sol-Gel Beschichtungen bleibt somit trotzdem genügend Material mit gleicher Schichtdicke für andere Messungen übrig.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist ein Verfahren, um Schichtmorphologie (z.B. Schichtdicken, Säulenstruktur und Texturen), Gefüge (z.B. Kristallstruktur), Kristalldefekte (z.B. Stapelfehler, Versetzungen) und den Grenzflächenverlauf (z.B. Oberflächentopographien) bei Werkstoffen oder Dünnschichtsystemen zu untersuchen. Das Verfahren liefert ein Bild der Schicht im Querschnitt mit atomarer Auflösung.

Dazu werden 2 Stücke einer Probe an der Substratseite mit einem Epoxid-Harz zusammengeklebt. Die Dicke des Klebefilms beträgt 450 nm.

Die Proben müssen mittels Querschnittspräparation vorbereitet werden. Aus der zusammengeklebten Probe wird mit einem Ultraschallbohrer eine Scheibe mit einem Durchmesser von ca. 1 mm parallel zur Schichtoberfläche herausgeschnitten. Die Scheibe wird mit einem Metallring stabilisiert. Anschließend wird die Probe mechanisch bis auf eine Dicke von ca. 100 μm abgedünnt und danach durch Ionenätzung unter flachem Winkel ($\angle \leq 12^\circ$) und

rotierender Probe eine Keilform erzeugt. Voraussetzung dafür, dass Proben mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht werden können, ist, dass sie nur eine Dicke von ca. 20-40 nm aufweisen, da die Proben für Elektronen transparent sein müssen. Außerdem wird dadurch eine starke Absorption von Elektronen durch die Probe vermieden. Die präparierte Probe wird dann in ein Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskop (HR-TEM, Philips CM 200 FEG) eingeschleust. Die kristallinen Beschichtungen werden im Beugungs- und im Strukturkontrast abgebildet.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) stellt ein wichtiges Verfahren zur Untersuchung der Morphologie der hergestellten SnO₂-Schichten dar. Bei der Röntgendiffraktometrie treffen Röntgenquanten auf die Probenatome und regen deren Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Die angeregten Atome senden eine Sekundärstrahlung aus, die die Frequenz der anregenden Strahlung besitzt. In Kristallen besitzen die Atome (Streuzentren) eine regelmäßige periodische Anordnung mit Atomabständen, die etwa gleich groß sind wie die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung. Es kommt daher zur Überlagerung (Interferenz) mit der von benachbarten Atomen ausgehenden Sekundärstrahlung. In bestimmten Richtungen verstärkt sich die emittierte Strahlung, in anderen erfolgt Auslöschung. Aus dem gemessenen Bild kann die Kristallstruktur des untersuchten Probenbereichs ermittelt werden. Es lassen sich Aussagen über Kristallitgröße und Textur der Schicht treffen.

Bei XRD-Untersuchungen in konventioneller Bragg-Brentano-Geometrie (θ - 2θ -Geometrie) dringt die Röntgenstrahlung zu tief in die Probe ein. Deshalb wird zur Charakterisierung dünner Schichten auf die streifende Röntgenbeugung zurückgegriffen. Dabei fällt die Röntgenstrahlung unter einem flachen Winkel zwischen $0,2$ - 2° ein. In diesem Winkel liegt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung zwischen einigen Nanometern (Totalreflexion) und einigen Mikrometern (bei 2°).

Die Messungen wurden mit einem Siemens D500-Diffraktometer mit Dünnschichtaufsatz durchgeführt, und ein Szintillationszähler wurde als Detektor verwendet. Der Einfallswinkel betrug 2° , und 2θ durchlief den Bereich von 20° bis 60° . Als Strahlung wurde Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm) verwendet. Die Auswertung der Spektren auf in der Schicht vorliegende Phasen und Texturen erfolgte durch Vergleich mit den in der JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) Datenbank vorhandenen Karten. Die Kristallitgröße wurde aus den Halbwertsbreiten der gemessenen Reflexe mittels des Programmpakets *Difffrac AT* der

Firma Siemens ermittelt. Zur Bestimmung der Halbwertsbreite (FWHM) der Reflexe wurde nach Subtraktion des Untergrunds vom Gesamtspektrum an jeden einzelnen Reflex eine Pearson-7-Split-Funktion angepasst, aus der die Halbwertsbreite gewonnen werden konnte. Die Kristallitgröße lässt sich dann mittels der Scherrer-Gleichung berechnen:

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta\theta \cos\theta} \quad (30)$$

D ist der mittlere Durchmesser der Kristallite, die senkrecht zur reflektierenden Netzebene liegen, $\Delta\theta$ die Linienbreite beim halben Maximum, θ der Beugungswinkel, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und $K \approx 0,9$ eine Konstante.

Für Cassiterit sind die Reflexe [110], [101] und [200] (Miller-Notation) charakteristisch, die theoretisch alle dieselbe Kristallitgröße liefern. Um Fehler bei der Auswertung zu minimieren, wurde jeweils aus allen drei Reflexen die Kristallitgröße berechnet und aus diesen der Mittelwert gebildet. Die Fälle, bei denen die Kristallitgrößenbestimmung nur anhand eines Peaks durchgeführt wurde, sind gesondert vermerkt.

Rutherford-Back Scattering (RBS)

Mit Hilfe dieser Messmethode kann die Dichte von Schichten bestimmt werden. Dazu werden ^4He -Ionen mit Energien zwischen 0,3 und 2 MeV auf die Schicht geschossen. Die Heliumionen erleiden auf dem Weg von der Oberfläche zum Streuzentrum und zurück Energieverluste. Die Heliumionen verlieren bei der Rückstreuung Energie an den Targetkernen (Rückstoßenergie, E_r). Der Energieverlust ist umso größer, je leichter der Targetkern ist. Er ist ein Maß zur Elementidentifizierung. Aus den gemessenen Energieverteilungen wird die relative Elementverteilung pro cm^2 bestimmt. Aus dieser wurde mittels des Atomgewichts und der profilometrisch ermittelten Schichtdicke die Massendichte der Schichten in g/cm^3 errechnet [155]. Die Messungen wurden am Institut für angewandte Physik der Universität Padua durchgeführt.

Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS)

Diese Messmethode dient zur Identifizierung der Elemente sowie zur Bestimmung von deren Verteilung in der Schicht bis ca. 300 nm Tiefe. SNMS zeichnet sich durch einfache und gute Quantifizierbarkeit sowie niedrige Nachweisgrenzen von Elementen, verbunden mit sehr guter Tiefenauflösung aus. Bei diesem Messverfahren wird die Schicht mit einem

energiereichen Primärionenstrahl (0.5 – 25 keV) beschossen. Dadurch wird atomlagenweise Material von der Probe abgetragen. Diese meist neutralen Atome oder Moleküle werden nachionisiert, um sie einer massenspektrometrischen Analyse zugänglich zu machen. Die Nachionisation erfolgt durch Elektronenstoß-Ionisation in einem Niederdruckplasma. Die Teilchen werden dann in einem Massenspektrometer analysiert. Die gemessenen Intensitäten sind ein Maß für die jeweiligen Elementkonzentrationen. Durch Auftragung der Intensität gegen die Messzeit erhält man ein Elementtiefenprofil. Die Messungen wurden am *Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS)* in Kaiserslautern mit einer Leybold INA3-Elektronengas-SNMS-Anlage mit Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt. Wegen der dielektrischen Substrate erfolgten die Untersuchungen im Hochfrequenz-Modus (HFM). Die im Hochvakuum ($2 \cdot 10^{-6}$ mbar) befindliche Probe wurde abwechselnd mit Ar^+ -Ionen und Elektronen beschossen, um eine Aufladung der Oberfläche durch den Ionenbeschuss zu vermeiden. Die Ar^+ -Ionen wurden mittels einer Beschleunigungsspannung $U_a = 460 \text{ V}$ beschleunigt. Die dabei erreichte Strahlstromdichte betrug $0,6 \text{ mA/cm}^2$. Es wurde ein Bereich von 3 mm im Durchmesser analysiert. Aufgrund der Entkopplung von Emissions- und Ionisationsprozess ist die Nachweiswahrscheinlichkeit verschiedener Atome oder Moleküle nahezu unabhängig von der Probenzusammensetzung, woraus sich die gute Quantifizierbarkeit von gemessenen SNMS-Intensitäten ableitet.

3.3.2.2 Elektrische Eigenschaften

Es wurden die elektrischen Größen Flächenwiderstand, spezifischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration gemessen. Die Messung von R_{\square} erfolgte mittels 4-Punkt-Messung oder Van der Pauw-Methode, die anderen Größen mittels kombinierter Hall-Messungen. Die 4-Punkt-Messung wurde zur routinemäßigen Kontrolle des Flächenwiderstandes verwendet. Bei der Van der Pauw/Hall-Messung hingegen muss die zu untersuchende Probe erst aufwendig präpariert werden, bevor gemessen werden kann. Im folgenden werden die beiden Messmethoden und die Probenvorbereitung für die Van der Pauw/Hall-Messung kurz skizziert.

4-Punkt-Messung

Eine bequeme Methode zur Bestimmung des Flächenwiderstandes in dünnen oxidischen Schichten ist die 4-Punkt-Messmethode. Dazu genügen vier Goldelektroden, die auf der Oberfläche der Schicht aufliegen, in Parallel-Anordnung mit einem Abstand von 3 mm [37]

und ein Digitalmultimeter mit 4-Polmessmöglichkeit. Abb. 7 zeigt schematisch den Messaufbau zur Ermittlung des Flächenwiderstandes.

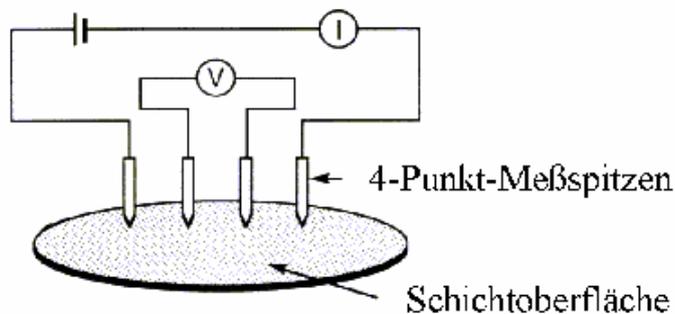


Abb. 7: Schematische Darstellung der 4-Punkt-Messmethode [156].

Der Messmethode liegt folgendes Messprinzip zu Grunde: An den äußeren Elektroden wird ein Strom angelegt und der sich ergebende Potentialabfall U (Spannung) zwischen den beiden inneren Elektroden wird gemessen. Das Digitalmultimeter zeigt einen Widerstand R an, der multipliziert mit der Konstante K den Flächenwiderstand ergibt (Gleichung 31).

$$R_{\square} = K \frac{U}{I} \quad (31)$$

K : Konstante

Die Konstante K ist abhängig vom Aufbau und vom Abstand der Kontakte. Ist die Schicht in ihrer Ausdehnung groß im Vergleich zum Probenaufbau (theoretisch lateral unendlich ausgedehnt, in der Praxis genügt eine Probengröße von 25x25 mm) und ist auch der Abstand der Elektroden groß genug (mindestens 3 mal größer im Vergleich zur Schichtdicke), dann gilt für die Konstante K [37]:

$$K = \frac{\pi}{\ln 2} = 4,53 \quad (32)$$

Die Gleichung ist gültig für dünne Filme auf nicht leitenden Substraten. Als Randbedingung muss noch gelten, dass der Abstand der Elektroden vom Probenrand mindestens drei mal größer ist, als der Abstand der Elektroden untereinander, sonst ist die Quasi-Unendlichkeits-

bedingung verletzt und es müssen zum Teil sehr komplizierte Korrekturfunktionen verwendet werden, um richtige Resultate zu erhalten [37].

Wie aus Gleichung 31 zu erkennen ist, benötigt man zur Bestimmung des Flächenwiderstandes nicht die Dicke der Schicht. Die 4-Punkt-Messmethode eignet sich deshalb sehr gut zur schnellen Ermittlung des Flächenwiderstandes R_{\square} , ohne dabei die Probe zu zerstören.

Aus der Größe R_{\square} kann mit bekannter Schichtdicke nach Formel 33 der spezifische Widerstand ρ berechnet werden.

$$\rho = d \cdot R_{\square} \quad (33)$$

ρ : spez. Widerstand in Ωcm

d : Schichtdicke in cm

van der Pauw-Messung

Die von van der Pauw entwickelte Messmethode erlaubt die Bestimmung des Flächenwiderstandes auf einem nicht leitenden Substrat unabhängig von der Schichtgeometrie [157]. Der spezifische Widerstand wird nach Gleichung 34 berechnet, dazu muss die Schichtdicke bekannt sein. Zur Messung muss die Probe an vier Stellen kontaktiert werden. Die Kontaktstellen können willkürlich auf der Oberfläche angeordnet sein (Abb.8).

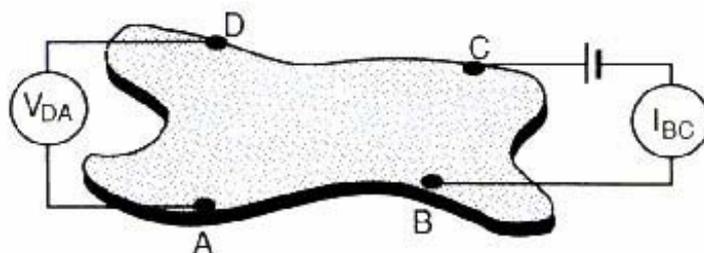


Abb. 8: Messprinzip der van der Pauw-Messung mit beliebiger Probengeometrie [156].

Die Kontakte A, B, C und D werden nach einem bestimmten Schema mit Strom beschickt oder zur Spannungsmessung verwendet. Der spezifische Widerstand kann dann aus Gleichung 34 ermittelt werden

$$\exp\left(-\frac{\pi d V_{CD}}{\rho I_{AB}}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d V_{DA}}{\rho I_{BC}}\right) = 1 \quad (34)$$

I_{AB} bezeichnet den zwischen den Kontakten A und B fließenden Strom und V_{CD} die dabei zwischen den Kontakten C und D abfallende Spannung. Die Bedeutung von I_{BC} und V_{DA} ist analog.

Zur Messung des spezifischen Widerstandes mittels der van der Pauw-Methode mussten die Proben vorbereitet werden. Dazu wurde aus dem beschichteten Substrat ein 10x10 mm großes Stück ausgeschnitten. Da die Kontaktierung mit Kontaktstiften für hochohmige Proben ($R_{\square} > 2k\Omega_{\square}$) zu unsicher war, wurden an den vier Ecken der Proben Kupferdraht mit Hilfe eines Silber-Leitklebers (feinverteiltes Silber in einem Epoxidkleber) befestigt. Zur Aushärtung des Klebers wurde die Probe für 30 min bei 130°C in den Trockenschrank gelegt. Nachdem die Probe abgekühlt war, wurden die Kupferdrähte mit Kontaktstellen der Messvorrichtung verlötet.

Die Messungen erfolgten rechnergestützt mittels einer Software des Herstellers MMR Technology, Mountain View, CA (van der Pauw/Hall-Software 2.0). Vor der eigentlichen Messung wurde ein Prüfstrom angelegt, um die Kontaktierung zu überprüfen und den Arbeitsbereich zu definieren.

Hall-Messung

Die Hall-Messung liefert die Größen Ladungsträgerbeweglichkeit μ (cm^2/Vs) und Ladungsträgerdichte N (cm^{-3}). Der Hall-Messung muss immer eine van der Pauw-Messung vorausgehen, da die spezifische Leitfähigkeit zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit benötigt wird. Die Hall-Messung kann direkt im Anschluss an die van der Pauw-Messung durchgeführt werden, so dass auf eine spezielle Probenvorbereitung für die Hall-Messung verzichtet werden kann.

Bei der Hall-Messung wird mit einer Messanordnung, wie sie schematisch in Abbildung 9 dargestellt ist, ein Magnetfeld senkrecht zur Schicht anlegt.

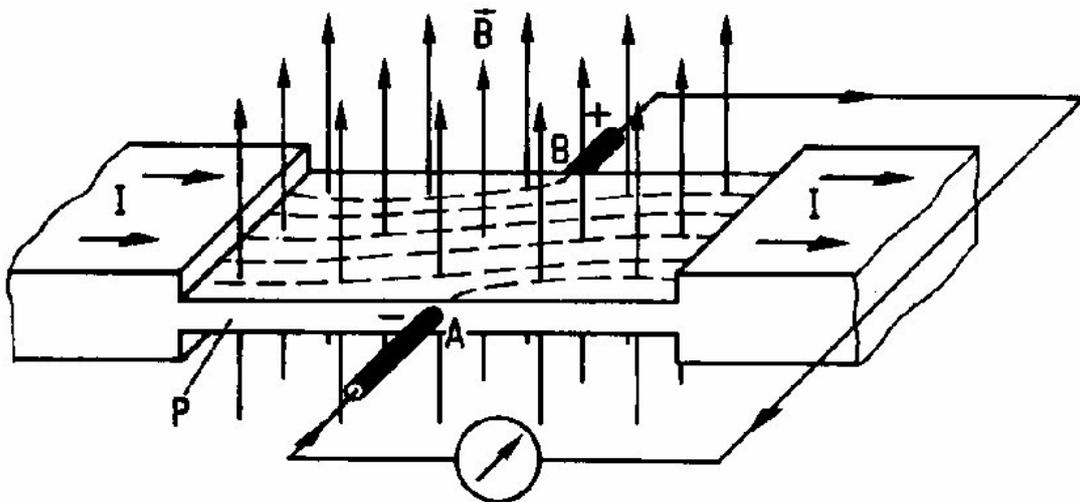


Abb. 9: Schematische Darstellung einer Messeinrichtung zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration [48].

Durch Anlegen der elektrischen Spannung bewegen sich die freien Elektronen durch die Schicht. Sie werden allerdings durch das angelegte Magnetfeld von ihrer Bahn abgelenkt. Diese Ladungsverschiebung erzeugt eine elektrische Spannung, die so genannte Hall-Spannung U_H . Diese kann über zwei Kontakte, die senkrecht zum Magnetfeld in der Ebene des Stromflusses liegen, abgegriffen werden. Aus der Hall-Spannung U_H ergibt sich aus Gleichung 35 der Hallkoeffizient [48].

$$U_H = R_H \frac{B \cdot I}{d} \quad (35)$$

R_H : Hallkoeffizient

B : magnetische Flussdichte

I : Messstrom

d : Schichtdicke

Mit Hilfe der Gleichungen 36 und 37 können nun mittels des Hallkoeffizienten R_H die Ladungsträgerkonzentration N und die Ladungsträgerbeweglichkeit μ berechnet werden.

$$N = \frac{1}{R_H \cdot e} \quad (36)$$

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (37)$$

Je nach Vorzeichen von R_H spricht man von einem positiven bzw. negativen Halleffekt. Ist R_H negativ, handelt es bei den bewegten Ladungen um Elektronen. Bei einem positiven Hallkoeffizienten handelt es sich um Löcher.

Zur Messung des Hallkoeffizienten wurde die für die van der Pauw-Messung verwendete Messvorrichtung mit der Probe so zwischen den Polschuhen eines Labormagneten, der ein maximales Feld von 0,3 T liefert, befestigt, dass das Magnetfeld die Probe senkrecht zur Schichtoberfläche durchsetzt. Die Kontakte A und C (Abbildung 8) wurden wechselseitig mit Strom beschickt und die zwischen den Kontakten D und B entstehende Hall-Spannung gemessen. Das Magnetfeld durchsetzt die von den Messelektroden aufgespannte Ebene senkrecht. Dann wechseln die Strom führenden Elektroden und Messelektroden ihre Funktion, und die Messung wird in dieser Konfiguration wiederholt.

Voraussetzung für eine Van der Pauw- und Hall-Messung sind homogene, loch- und rissfreie Schichten.

4 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel ist in 2 Abschnitte unterteilt. In Abschnitt 4.1 werden die Untersuchungen an elektrisch leitfähigen SnO₂-Sol-Gel-Einschicht- und Doppelschichtsystemen dargestellt und diskutiert. In Abschnitt 4.2 folgen die Untersuchungen von elektrisch leitfähigen SnO₂-Sol-Gel-Mehrschichtsystemen. Diese Einteilung folgt der experimentellen Vorgehensweise mit dem Ziel der Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit von SnO₂-Sol-Gel-Schichten mit einer kleinstmöglichen Anzahl an Experimenten. Anhand der Einschichtsysteme wurden zunächst diejenigen Parameter bestimmt, die die Morphologie und damit die elektrischen Eigenschaften von SnO₂-Sol-Gel-Schichten am stärksten beeinflussen. Mit den so gefundenen Parametereinstellungen konnten dann Mehrschichtsysteme hergestellt werden, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Bei der Schichtherstellung wurden nacheinander Luftfeuchtigkeit, Dotierkonzentration, Ziehgeschwindigkeit, Schichtdicke, und Sinterparameter wie Sintertemperatur, Sinterzeit, Sinterdauer und Sinterverfahren variiert.

4.1 Einzel- und Doppelschichten

4.1.1 Temperatur und Luftfeuchtigkeit

Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit während des Beschichtungsvorgangs beeinflussen wesentlich die Eigenschaften von SnO₂-Sol-Gel-Schichten [107]. Daher wurde versucht, einen Bereich von Temperatur und Luftfeuchtigkeit zu finden, der es erlaubt, Schichten mit optimalen elektrischen Eigenschaften herzustellen. Zur Ermittlung dieser Klimabedingungen wurden Borosilikatglassubstrate bei vier verschiedenen Temperaturen (18°C, 20°C, 22°C, 25°C) und variabler Luftfeuchtigkeit (20%-90% in 10% Schritten) in einem regelbaren Klimaschrank (EY-101 Tabai Espec Corp.) im Tauchziehverfahren beschichtet. Dazu wurde eine Ziehanlage in den Klimaschrank gestellt. Die Schichten wurden bei 550°C direkt ausgeheizt und der Flächenwiderstand mittels 4-Punkt-Messung bestimmt. Als Beschichtungslösung diente eine mit 5% Antimonchlorid dotierte 0,2-molare DZD-Lösung. Abb. 10 zeigt die gemessenen Flächenwiderstände R_{\square} in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit während des Beschichtungsvorganges.

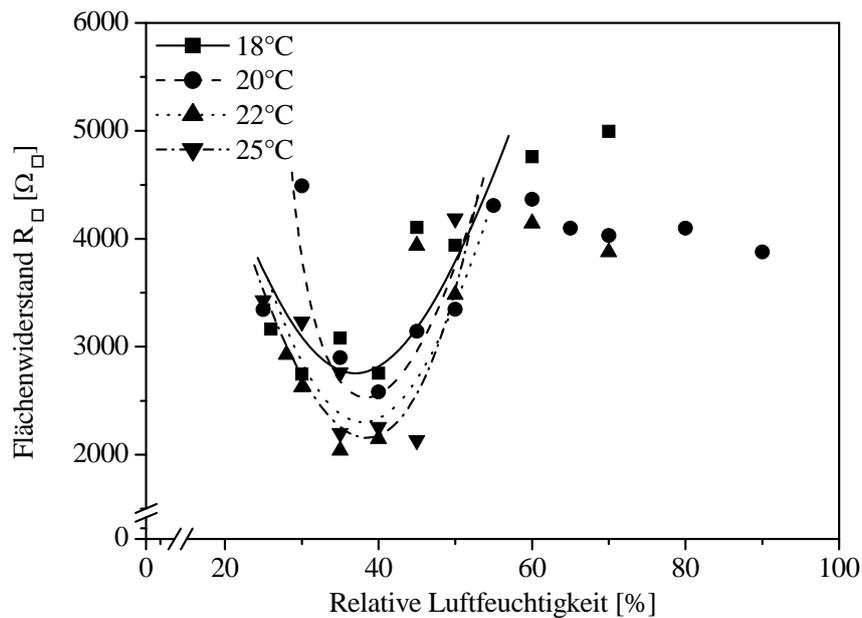


Abb. 10: Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf den Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten bei unterschiedlichen Beschichtungstemperaturen. Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1), Substrat: Borosilikatglas.

Der Flächenwiderstand nimmt bei allen Beschichtungstemperaturen mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit zunächst ab. Unabhängig von der gewählten Temperatur erreicht er ein Minimum bei ungefähr 40% relativer Luftfeuchtigkeit. Erhöht man die relative Luftfeuchtigkeit, so steigt der Flächenwiderstand bis zu einem Wert von über 4 kΩ_□ an. Bei höheren Temperaturen ergibt sich zwar ein niedrigerer Flächenwiderstand, allerdings kommt es ab einer Temperatur von 22°C mit zunehmender Luftfeuchtigkeit zur Eintrübung der Schichten. Dabei verdunstet vermutlich das Lösungsmittel zu schnell, es bilden sich Risse in der Schicht und die hohe Luftfeuchtigkeit führt zu rascher Oxidbildung. Der Arbeitsbereich für alle weiteren Versuche wurde bei Temperaturen um 20°C und 40 % Luftfeuchtigkeit festgelegt. Unter den gegebenen Laborbedingungen war die Feuchte mit einer Genauigkeit von 5% und die Temperatur mit einer Genauigkeit von 1% einstellbar und leicht abhängig von den klimatischen Außenbedingungen. Aus diesem Grund wurden die Beschichtungen für zu untersuchende Messreihen so weit möglich immer innerhalb eines Tages durchgeführt.

4.1.2 Dotierung

Die elektrische Leitfähigkeit undotierter SnO_2 -Sol-Gel-Schichten ist für eine Reihe von Anwendungen zu niedrig (siehe Kapitel 2.3.4.4). Deshalb wird, um eine höhere elektrische Leitfähigkeit zu erhalten, ein Dotierungsmittel zugefügt. Zur Dotierung von SnO_2 -Sol-Gel-Schichten wird fast ausschließlich Antimon verwendet (siehe Kapitel 2.3.4).

Um den Einfluss der Dotierung auf die elektrischen und optischen Eigenschaften von SnO_2 -Schichten zu untersuchen, wurden eine undotierte 0,2-molare DZD-Beschichtungslösung und 0,2-molare DZD-Beschichtungslösungen mit unterschiedlicher SbCl_3 -Dotierung (1-10%) hergestellt. Im Tauchziehverfahren wurden Einzelschichten auf Glassubstrate aufgebracht und bei einer Temperatur von 550°C bzw. 800°C direkt gesintert. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 5 mm/s . Als Substrat wurde Borosilikatglas bei einer Sintertemperatur von 550°C verwendet und Kieselglas bei einer Sintertemperatur von 800°C .

4.1.2.1 Morphologie

Abbildung 11 zeigt die Veränderung der Schichtdicke bei unterschiedlichen Antimonkonzentrationen für Einschichtsysteme, die bei 550°C bzw. 800°C ausgeheizt wurden.

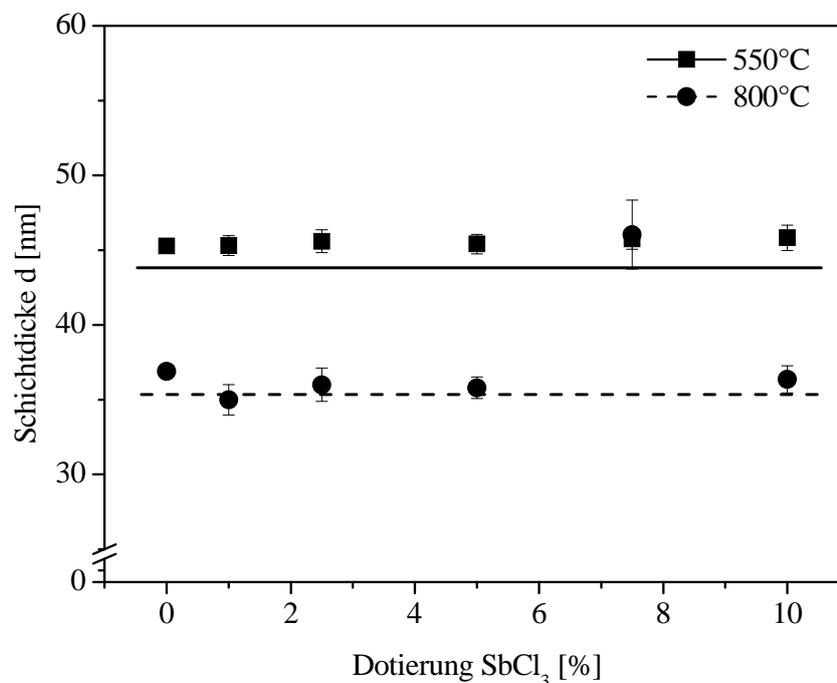


Abb. 11: Einfluss der Antimondotierung auf die Schichtdicke von SnO_2 -Einzelschichten gesintert bei 550°C bzw. 800°C für 15 Minuten (Prozess 1), Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas/ 550°C , Kieselglas/ 800°C

Die Schichtdicke variiert bei beiden Sintertemperaturen nur sehr wenig über den untersuchten Dotierungsbereich. Es sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar, die darauf schließen lassen, dass die Schichtdicke von der Antimondotierung abhängt.

Die folgenden Abbildungen 12 und 13 zeigen Spektren, die mittels streifender Röntgenbeugung an den verschiedenen dotierten Proben gemessen wurden. Aufgrund der geringen Schichtdicke (vgl. Abbildung 11) sind die Reflexe nur sehr schwach ausgeprägt (siehe auch Kapitel 3.3.2). Die Phasenanalyse ergibt, dass die Schichten aus einer Phase bestehen. Dabei handelt es sich um Cassiterit (JPCDS 21-1250). Es gibt keine Reflexe des SnO, was auf keinen bzw. nur einen geringen Anteil von SnO in der Schicht hindeutet. Eine separate Antimonphase kann nicht identifiziert werden, was darauf schließen lässt, dass sich der Dotand im SnO₂-Gitter vollständig löst.

Aus der Peakverbreiterung ist erkennbar, dass die Kristallinität der hergestellten Schichten mit zunehmender Dotierungskonzentration abnimmt – unabhängig von der Sintertemperatur [155]. Die Reflexe werden mit abnehmender Antimonkonzentration und mit zunehmender Sintertemperatur ausgeprägter (Abbildungen 12 und 13).

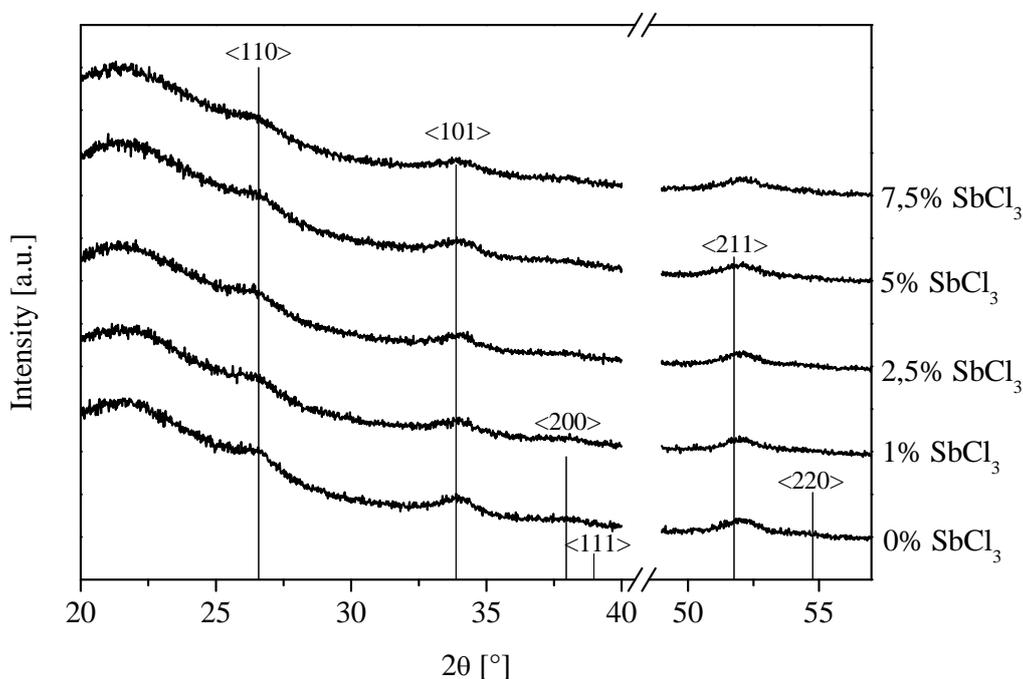


Abb. 12: XRD-Aufnahmen einer undotierter SnO₂-Einzelschicht und unterschiedlich Sb-dotierter SnO₂-Einzelschichtsysteme gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1), Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas
Schichtdicke: 0% SbCl₃ 45 nm; 1% SbCl₃ 42 nm; 2,5% SbCl₃ 45 nm; 5% SbCl₃ 45 nm; 7,5% SbCl₃ 45 nm

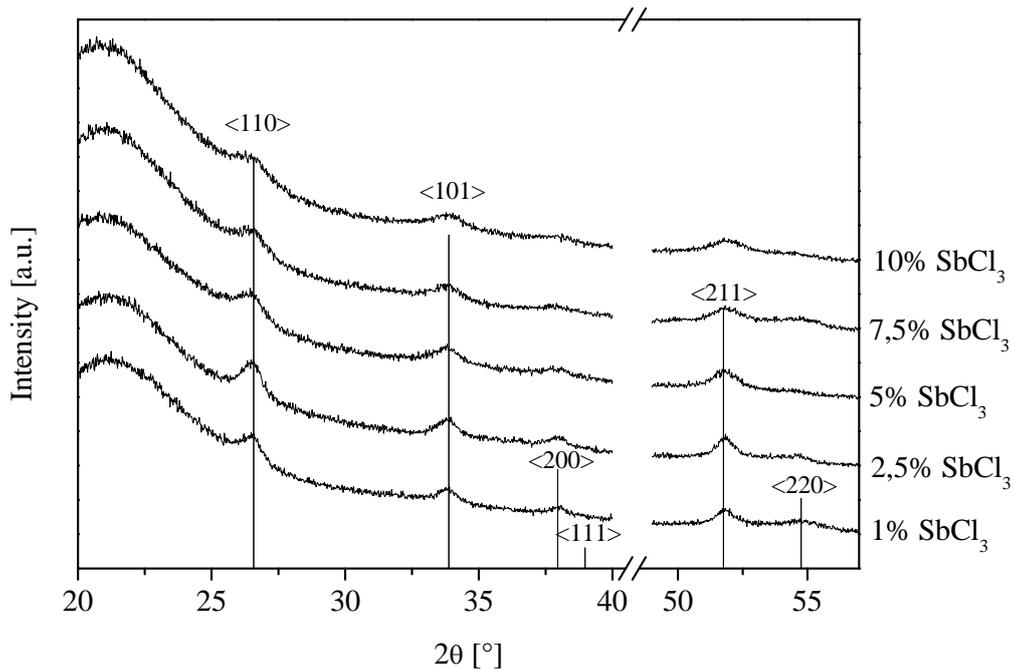


Abb. 13: XRD-Aufnahmen einer undotierter SnO_2 -Einzelschicht und unterschiedlich Sb-dotierter SnO_2 -Einschichtsysteme gesintert bei 800°C für 15 Minuten, (Prozess 1) Precursor: DZD, Substrat: Kieselglas
Schichtdicke: 1% SbCl_3 33 nm; 2,5% SbCl_3 36 nm; 5% SbCl_3 36 nm; 7,5% SbCl_3 46 nm; 10% SbCl_3 36 nm;

Abbildung 14 zeigt die nach Gleichung 30 aus den Abbildungen 12 und 13 berechneten Kristallitgrößen für die beiden Sintertemperaturen. Die aufgetragene Kristallitgröße ist jeweils der Mittelwert, der aus den [110]-, [101]- und [211]-Reflexen bestimmten Kristallitgrößen.

Die Kristallite in den bei 800°C gesinterten Schichten sind generell und unabhängig von der Dotierungskonzentration größer als die Kristallite bei den bei 550°C gesinterten Schichten. Auffällig ist die starke Abnahme der Kristallitgröße bei zunehmender Dotierungskonzentration und bei 800°C Sintertemperatur: Während die Kristallitgröße bei einer Antimon-dotierung von 1 % bei 17 nm liegt, sinkt sie im weiteren Verlauf bis zur höchsten untersuchten Dotierungskonzentration von 10 % im Sol auf einen Wert von ca. 10 nm ab.

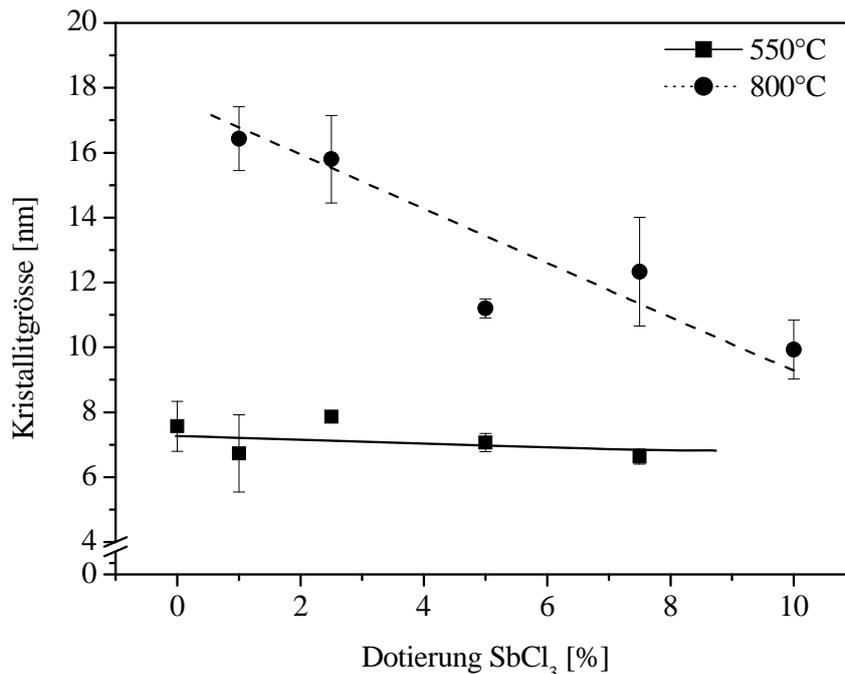


Abb. 14: Einfluss der Antimondotierung auf die Kristallitgröße von SnO₂-Einschichtsystemen bei unterschiedlichen Sintertemperaturen gesintert bei 550°C bzw. 800°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas/550°C, Kieselglas/800°C

Beim Einbau von Antimon wird der Sauerstoff im Gitter durch die höhere Partialladung des Antimons stärker angezogen, wodurch die Kristallitgröße sinkt. Wie Pyke et al. [69] vermuten, liegt das maximal mögliche Antimon-Zinnverhältnis bei 4%. Höhere Dotierung führen dazu, dass sich Antimon(III) auf der Oberfläche der Kristallite abscheidet [79, 158]. Mit zunehmender Antimondotierung wird eine immer größere Oberfläche benötigt, um die elektrostatischen Abstoßungskräfte im Gleichgewicht zu halten. Diese große Oberfläche kann nur durch kleinere Kristallite erzeugt werden. Bei 550°C Sintertemperatur kann ein solcher Verlauf nicht beobachtet werden. Bei 550°C liegt die maximale Kristallitgröße bei 7-8 nm (Die Kristallitgröße wird stark von der Sintertemperatur beeinflusst, siehe Kapitel 4.1.3). Bei dieser Größe ist die Oberfläche ausreichend, um überschüssiges Antimon bis zu einer Dotierung von 12% aufzunehmen. Der Einfluss des Antimon auf die Größe der Kristallite wird in ähnlicher Weise wie für die vorliegenden Schichten auch bei Pulvern beobachtet [158]. Für reine SnO₂-Pulver sind die Kristallite um einen Faktor 2 größer als die Größe der Kristallite bei einer Zugabe von 5% Antimon.

SNMS-Messungen

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigen, dass die vorgegebene Antimonkonzentration in der Beschichtungslösung einen deutlichen Einfluss auf die Kristallitgröße in den Schichten ausübt. Es konnte auch gezeigt werden, dass sich keine separate Antimonphase bildet. Allerdings kann mittels der XRD-Messung nicht bestimmt werden, wie hoch die Dotierung mit Antimon in der Schicht tatsächlich ist. Es liegt durchaus im Bereich des Möglichen, dass nur ein geringer Teil des in der Beschichtungslösung vorliegenden Antimons in die Schicht eingebaut wird.

Eine Messmethode, mit der das Zinn-Antimonverhältnis in der Schicht bestimmt werden kann, ist die Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS). Aus den Ergebnissen dieser Messungen kann dann geschlossen werden, ob die Menge Antimon, die in der Beschichtungslösung vorgelegt wird, vollständig in die Schicht eingebaut wurde oder ob eine Sättigungskonzentration erreicht wird. Bei dieser Messung war die Verteilung von Sn, Sb, und O im Schichtkörper und der relative Gehalt dieser Elemente von besonderem Interesse. Darüber hinaus wurde der Kohlenstoff- und Chloranteil untersucht, um festzustellen, ob Reste des Precursors in den Schichten zurückgeblieben sind. Silizium wurde ebenfalls detektiert, um mögliche Diffusionsprozesse von Silizium aus dem Substrat in die Schicht festzustellen.

Untersucht wurden Schichten, die im Tauchziehverfahren aus 0,2 molaren DZD-Beschichtungslösungen ohne Antimon (Abbildungen 15-16) und mit einem Antimongehalt von 2,5% (Abbildungen 17-18), 5% (Abbildungen 19-20) und 10 % (Abbildungen 21-22) hergestellt wurden. Die Schichten wurden 15 Minuten bei 550°C direkt gesintert. Als Substrat wurde Borosilikatglas verwendet. Alle Schichten waren ca. 50 nm dick. Das Absputtern der Schichten dauerte jeweils 20 Sekunden.

Die linken Abbildungen zeigen jeweils die Atomanteile der Elemente Zinn, Sauerstoff, und Silizium, bei den dotierten Schichten auch die Atomanteile von Antimon in Abhängigkeit von der Sputterzeit. Die gemessenen Konzentrationen von Chlor und Kohlenstoff waren bei allen Proben so gering, dass sie nicht aufgetragen wurden. Dies weist darauf hin, dass praktisch keine Kohlenstoff- oder Chlorreste in der Schicht verblieben sind, der Precursor also vollständig umgesetzt wurde. Der Schnittpunkt der Si-Signalkurve mit der Kurve des Sn-Signals wird im folgenden als Substrat/Schicht-Grenze interpretiert. Die rechten Abbildungen zeigen das Verhältnis der Elemente Sauerstoff zu Zinn in Abhängigkeit von der Sputterzeit bei der undotierten SnO₂-Schicht bzw. das Verhältnis der Elemente Sauerstoff zu Zinn

+Antimon und das Verhältnis von Zinn zu Antimon in Abhängigkeit von der Sputterzeit bei den dotierten Schichten.

Abbildungen 15-16 zeigen den Atomanteil der Elemente Sauerstoff, Zinn und Silicium für die undotierte SnO₂-Schicht. Der Sauerstoffgehalt nimmt von der Schichtoberfläche zum Substrat ab. Der erhöhte Sauerstoffgehalt an der Oberfläche der Schicht kann auf die Adsorption von Sauerstoff und anderen atmosphärischen Gasen (z.B. H₂O, CO₂ oder NO_x) zurückgeführt werden. Gerade undotierte Schichten adsorbieren Gase besonders gut, weshalb sie auch in der Regel als Gassensoren verwendet werden [159]. Der gemessene Zinngehalt steigt von der Schichtoberfläche in Richtung Substratoberfläche an. Allerdings kann dies darauf zurückgeführt werden, dass in den schichtoberflächennahen Bereichen die adsorbierten Gase mitgemessen werden. Dies führt dazu, dass der Zinngehalt der Schicht dort scheinbar niedriger liegt.

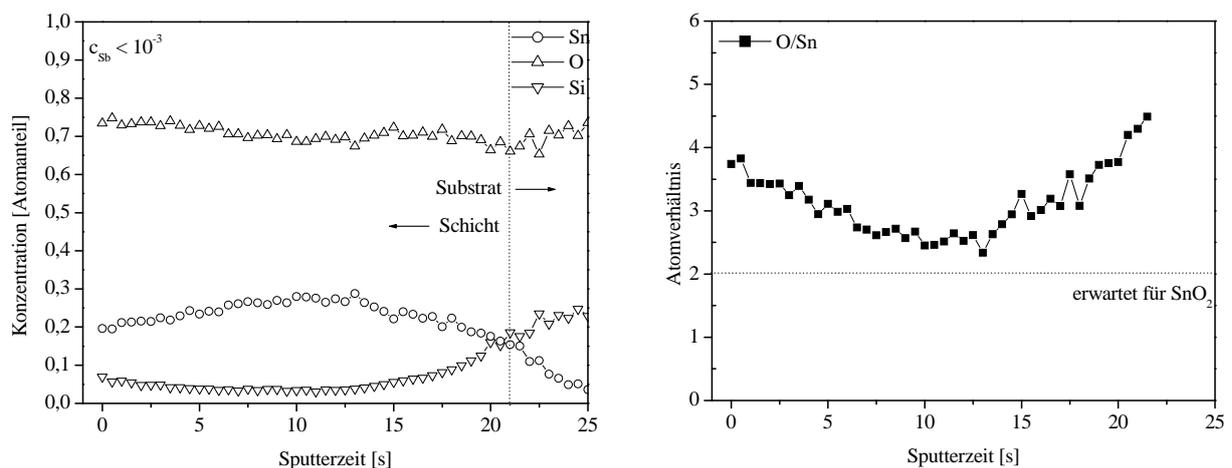


Abb. 15-16: SNMS-Tiefenprofil einer undotierten SnO₂-Einzelschicht gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1) Schichtdicke: 47 nm
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Dies zeigt sich auch im Atomverhältnis Sauerstoff zu Zinn. Es ist an der Schichtoberfläche 2 mal höher als für reines SnO₂ (O/Sn=2) zu erwarten gewesen wäre. In Richtung Substratoberfläche sinkt der Wert des Sauerstoff-Zinn-Verhältnis stetig, bleibt aber auch an der Substratoberfläche über dem theoretischen Wert von 2.

Die höhere Konzentration von Silizium an der Oberfläche der Schicht kann auf eine Eindiffusion von Stickstoff während des Aufheizens zurückgeführt werden. N₂ weist mit $m/z=28$ das gleiche Masse-Ladungs-Verhältnis wie Si auf und wird deshalb fälschlicherweise als Silizium detektiert.

Abbildungen 17 und 18 zeigen das SNMS-Tiefenprofil für eine SnO_2 -Einzelschicht, die aus einer mit 2,5 % Antimon dotierten Beschichtungslösung hergestellt wurde. Die linke Abbildung zeigt jetzt zusätzlich den Atomanteil von Antimon (multipliziert mit einem Faktor 10) und die rechte Abbildung das berechnete Atomverhältnis von Sauerstoff zu Zinn+Antimon und von Zinn zu Antimon. Im Gegensatz zu der undotierten SnO_2 -Schicht erkennt man, dass der Gehalt der Elemente Zinn, Sauerstoff, Antimon und Silizium im gesamten Schichtverlauf relativ konstant ist. Durch Zugabe bzw. den Einbau von Antimon in die Schicht wird die Adsorption von Sauerstoff und anderen atmosphärischen Gasen unterdrückt. Nach Belanger [79] scheidet sich Antimon an den Kristallitoberflächen ab und könnte so eine Adsorption der gasförmigen Stoffe Schicht zu Substrat verhindern. Ab ca. 10 nm vor der Substratoberfläche fällt der Sauerstoffgehalt von ca. 0,7 auf 0,5 ab und steigt dann wieder auf 0,7 an. Gleichzeitig nimmt der Zinngehalt in diesem Bereich der Schicht schneller ab als der Antimongehalt. Diese Abnahme könnte eventuell auf eine Anreicherung von Antimon hindeuten, entweder in Form metallischen Antimons oder sauerstoffarmer Sb/Sn-O Verbindungen.

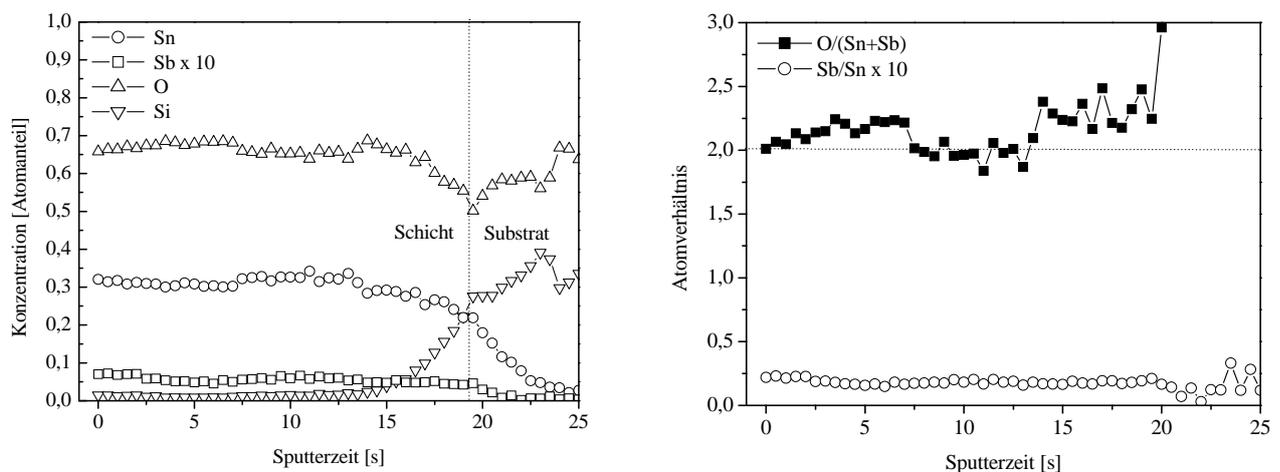


Abb. 17- 18: SNMS-Tiefenprofil einer mit 2,5% Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschicht gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1) Schichtdicke: 46 nm
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Betrachtet man das Verhältnis Sauerstoff zu Zinn+Antimon (Abbildung 17), so schwankt es um den Wert 2, welcher dem theoretischen Verhältnis entspricht. Das Verhältnis Antimon zu Zinn liegt in den ersten 5 nm der Schicht bei dem zu erwartenden Wert von 0,25. Im tieferen Schichtbereich wird ein niedrigerer Wert gemessen. Dies spricht für eine Anreicherung von Antimon in einer oberflächennahen Schicht.

Abbildungen 19 und 20 zeigen das SNMS-Tiefenprofil einer SnO_2 -Schicht, die aus einer mit 5% Antimon dotierten DZD-Beschichtungslösung hergestellt wurde. Der Zinngehalt in der

Schicht ist in der gesamten Schicht konstant (Abbildung 19). Der Sauerstoffgehalt steigt in Richtung Substratoberfläche leicht an und sinkt dann ab. Das Verhältnis Zinn zu Antimon liegt analog zu der vorherigen Schicht bis ca. 10 nm unter der Schichtoberfläche bei dem zu erwartenden Sn zu Sb Verhältnis. Im tieferen Schichtkörper ist es geringer.

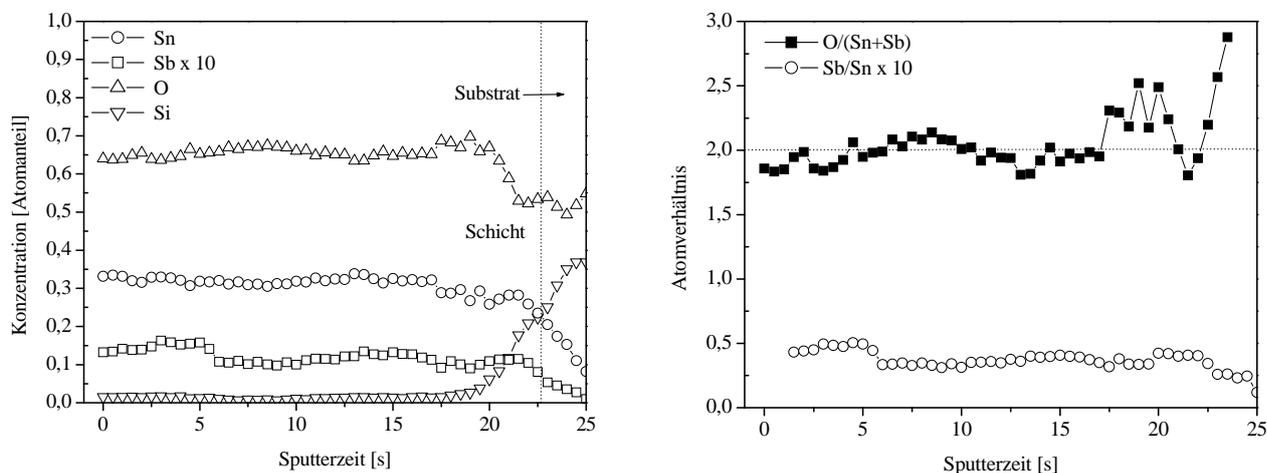


Abb. 19- 20: SNMS-Tiefenprofil einer mit 5% Sb-dotierten SnO₂-Einzelschicht gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1) Schichtdicke: 49 nm
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Das Verhältnis Sauerstoff zu Zinn+Antimon schwankt um einen Wert von 2, wobei es bis ca. 15 nm unter der Schichtoberfläche zwischen 1,8 und 2 liegt. Dieser Effekt ist deutlicher als bei der mit 2,5% Sb-dotierten Schicht (Abbildung 18). Eine mögliche Erklärung ist, dass sich an der Schichtoberfläche überschüssiges Antimon an der Oberfläche der Kristallite als Antimon (III) abscheidet, während in der tieferen Schicht nur reines Sn/SbO_x mit Sn/Sb =4% vorliegt. Die Messung deutet auf eine nicht homogene Schichtzusammensetzung hin. Schichtoberfläche und der darunter liegende Schichtkörper könnten sich in ihrer Struktur unterscheiden (siehe hierzu auch Kapitel 4.2).

Abbildungen 21 und 22 zeigt das SNMS-Tiefenprofil einer SnO₂-Schicht, die aus einer mit 10% Sb-dotierten DZD- Beschichtungslösung hergestellt wurde.

Der Zinngehalt und der Sauerstoffgehalt ist in der gesamten Schicht relativ konstant (Abbildung 21). Der Antimongehalt in der Schicht schwankt auffällig in Abhängigkeit von der Schichttiefe. Besonders auffällig ist hier ein Maximum im Tiefenverlauf der Schicht bei ca. 15 nm unterhalb der Schichtoberfläche. Es liegt damit etwas tiefer als in der vorher gezeigten Schicht.

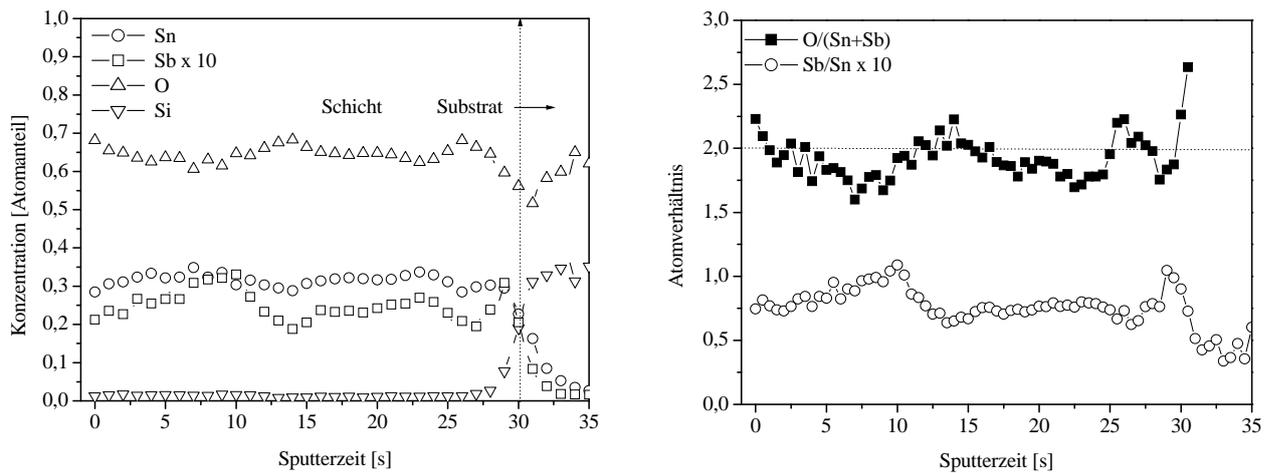


Abb. 21- 22: SNMS-Tiefenprofil einer mit 10% Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschicht gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1) Schichtdicke: 49 nm
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Das Verhältnis Sauerstoff/Zinn+Antimon liegt an der Schichtoberfläche über dem zu erwarteten Wert von 2, sinkt dann aber im weiteren Verlauf auf fast 1,6 ab, um anschließend wieder auf über einen Wert von 2 zu steigen. Danach sinkt das Verhältnis wieder ab. Diese starken Schwankungen des Sauerstoff/Zinn+Antimon Verhältnisses in Abhängigkeit von der Schichttiefe wurden bei den anderen untersuchten Schichten in diesem Maße nicht beobachtet. Das Atomverhältnis Zinn zu Antimon liegt an der Schichtoberfläche bei ca. 7,5% und damit niedriger als das Verhältnis Zinn zu Antimon in der Beschichtungslösung. Im weiteren Verlauf steigt es dann auf 10% an (bei ca. 15 nm unterhalb der Schichtoberfläche), um dann wieder abzufallen. Der durchschnittliche Wert Sb in SnO_2 im tieferen Schichtbereich liegt bei 7,5%. Der Verlauf der Kurven deutet auf eine sehr inhomogene Verteilung des Antimons in der Schicht hin. Dies kann eine Folge eines inhomogenen Schichtaufbaus sein. Die Oberfläche der Schicht scheint eine andere Zusammensetzung zu besitzen als der tiefere Schichtbereich. Der Anteil des nicht in das Gitter eingebauten Antimons ist bei einer 10%-Dotierung am höchsten. Das Antimon scheidet sich vermehrt an der Oberfläche der Kristallite ab und führt dadurch auch zu einer Abnahme der Kristallitgröße mit zunehmender Dotierung (siehe Kapitel 4.1.2.1). Das über weite Strecken unterhalb von 2 liegende Sauerstoff/Zinn+Antimon-Verhältnis lässt vermuten, dass in der Schicht sauerstoffarme Sb-Verbindungen oder sogar metallisches Sb vorliegen könnten.

Die SNMS-Messungen an den Schichten geben keinen genauen Aufschluss über die Zusammensetzung der Schichten. Sie zeigen aber, dass es keine Sättigungskonzentration für den Einbau des Antimons gibt. Prozentual geht der Anteil des eingebauten Antimons zwar

zurück, trotzdem wird bei höherer Antimondotierung mehr Antimon eingebaut. Die Messungen zeigen auch, dass die Schichten nicht homogen aufgebaut sind. Die Elementverteilung bzw. des Elementverhältnis in der Schichtoberfläche und der darunter liegende Schichtbereich unterscheiden sich voneinander.

Zusammenfassend gilt für die SNMS-Tiefenprofile:

- *In undotierten Schichten zeigt sich eine erhöhte Adsorption von Sauerstoff und anderen atmosphärischen Gasen.*
- *Bei dotierten SnO₂-Schichten wird mit zunehmender Dotierung (2,5 %-10% in der Lösung) prozentual immer weniger Antimon in die Schicht eingebaut (90-75%), und immer mehr Sb scheidet sich im oberflächennahen Bereich der Schicht auf den Kristalliten ab.*
- *Schichtoberfläche und Schichtbulk sind unterschiedlich aufgebaut.*

4.1.2.2 Elektrische Eigenschaften

Die im vorherigen Kapitel gefundene Abhängigkeit der Morphologie der Schichten von der Dotierung sollte einen deutlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten haben.

An den Schichten wurden deshalb mittels Hall- und van de Pauw-Messungen die elektrischen Eigenschaften Ladungsträgerbeweglichkeit, Ladungsträgerdichte und spezifischer Widerstand gemessen.

Die folgende Abbildung 23 zeigt zunächst die Veränderung von Ladungsträgerbeweglichkeit, Ladungsträgerdichte und spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Antimondotierung bei einer Sintertemperatur von 550°C.

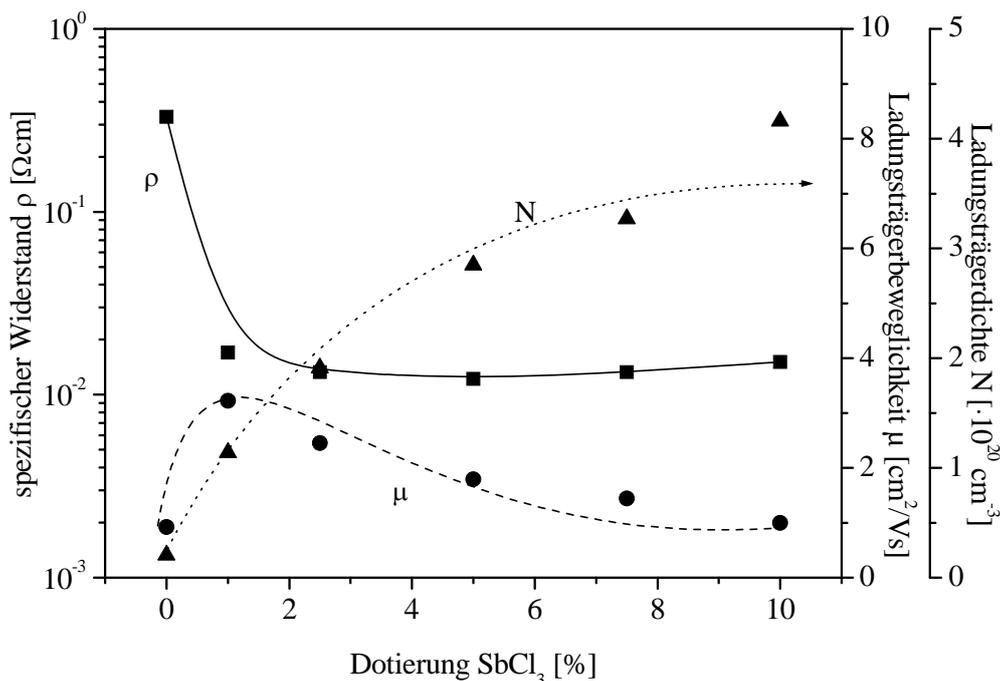


Abb. 23: Einfluss der Antimondotierung auf die elektrischen Eigenschaften spezifischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1) Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Der spezifische Widerstand ρ sinkt mit zunehmender Dotierungskonzentration des Antimons ab. Bei einer undotierten Schicht liegt ρ bei ca. $\rho=3,3 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$. Durch die Erhöhung der Dotierungskonzentration von 0 auf 2,5 %, sinkt ρ um mehr als einen Faktor 10 auf $\rho=1,3 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$. Bei weiterer Erhöhung der Dotierungskonzentration sinkt der spezifische Widerstand noch leicht ab und erreicht ein Minimum bei einer Antimonkonzentration von ungefähr 5 %. Bei weiterer Zugabe von Antimon steigt der spezifische Widerstand wieder an. Das Maximum der Ladungsträgerbeweglichkeit liegt bei einer Dotierungskonzentration von nur 1%. Bei höheren Dotierungskonzentrationen fällt die Ladungsträgermobilität dann ab. Bei einer Dotierungskonzentration von 10% beträgt die Ladungsträgerbeweglichkeit ca. $\mu=1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und liegt damit um einen Faktor 3 niedriger als bei einer Dotierung von 1 %, bei der die Ladungsträgerbeweglichkeit einen Wert von ca. $\mu=3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ besitzt. Im Gegensatz dazu steigt die Ladungsträgerdichte kontinuierlich mit zunehmender Dotierungskonzentration an und erreicht bei einer Dotierung von 10% einen Wert von ca. $N=4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Durch die Erhöhung der Sintertemperatur von 550°C auf 800°C zeigen sich für den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration vergleichbare Kurvenverläufe (Abb. 24).

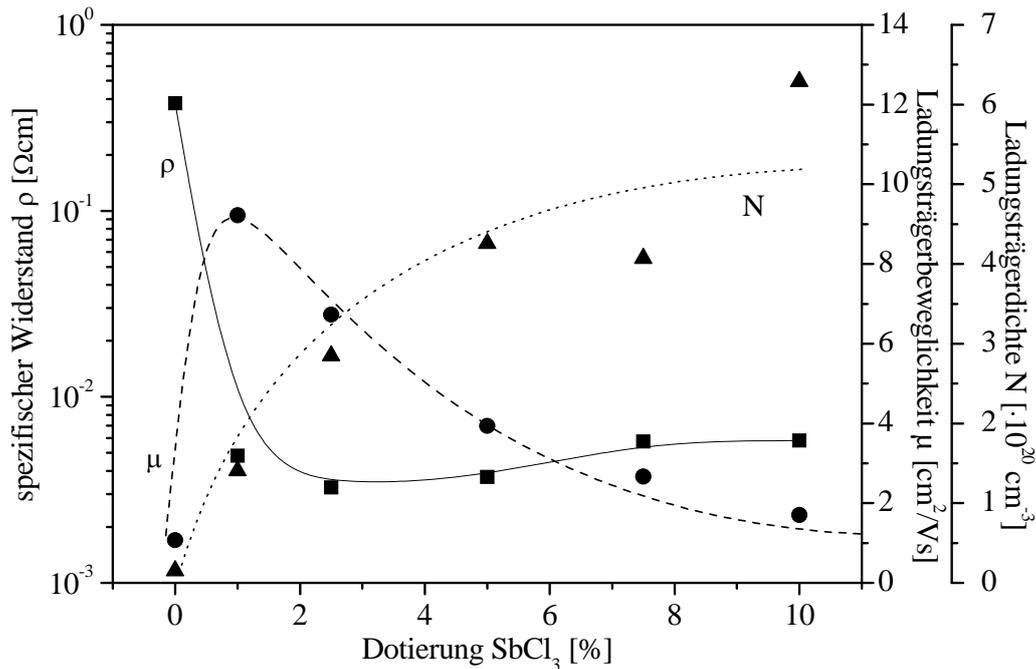


Abb. 24: Einfluss der Antimondotierung auf die elektrischen Eigenschaften spezifischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert bei 800°C für 15 Minuten (Prozess 1) Precursor: DZD, Substrat: Kieselglas

Der spezifische Widerstand sinkt durch die Zugabe des Dotierungsmittels zunächst stark ab. Bei einer undotierten Schicht wird ein spezifischer Widerstand von $\rho = 3 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ gemessen. Durch eine Dotierung mit 2,5% SbCl₃ sinkt er um einen Faktor 100 auf $\rho = 2,3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Bei weiterer Dotierung steigt der spezifische Widerstand bis auf einen Wert von $\rho = 3,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einer Dotierung von 10% SbCl₃ an. Das Maximum der Ladungsträgerbeweglichkeit liegt bei einer Dotierungskonzentration von 1 % mit einem Wert von $\mu = 9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und fällt nach Erreichen des Maximums kontinuierlich bis auf einen Wert von ca. $\mu = 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Dotierung von 10% SbCl₃ ab. Die Ladungsträgerdichte steigt kontinuierlich mit der Dotierungskonzentration an und erreicht bei einer Dotierungskonzentration von 10% einen Wert von ca. $N = 6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Die Messungen zeigen, dass der Dotand sowohl die Ladungsträgerdichte als auch die Ladungsträgerkonzentration in den Schichten deutlich beeinflusst.

Da der spezifische Widerstand nach Gleichung 15 abhängig von der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Ladungsträgerdichte ist, kann mit Hilfe des Verlaufs der Kurven der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Ladungsträgerdichte der Kurvenverlauf des spezifischen Widerstandes gut erklärt werden. Ohne Dotierung ist die Ladungsträgerdichte in den Schichten nur sehr gering, sie wird nur von der Anzahl der Sauerstofffehlstellen und der

Defekte im Kristallgitter bestimmt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist ebenfalls noch gering. Durch Zugabe einer kleinen Menge Antimon werden Ladungsträger in das Kristallgitter eingebracht. Gleichzeitig erhöht sich auch die Ladungsträgerbeweglichkeit. Beides führt zu einem Absinken des spezifischen Widerstandes nach Gleichung 15. Bei einer Dotierungskonzentration von 1% ist die Ladungsträgerbeweglichkeit hoch, allerdings ist die Ladungsträgerdichte noch sehr gering, deshalb ist der spezifische Widerstand hier niedrig. Durch Zugabe von weiterem Antimon in das Kristallgitter erhöht sich zwangsläufig die Ladungsträgerdichte, allerdings sinkt jetzt die Ladungsträgerbeweglichkeit deutlich ab, da das Antimon als Streuzentrum für die Elektronen wirkt, und durch Zugabe von mehr Antimon die Anzahl der möglichen Streuzentren erhöht wird, was die Beweglichkeit der Elektronen einschränkt. Die Zunahme der Ladungsträgerdichte ist bis zu einer Dotierungskonzentration von 5 % allerdings so groß, dass, obwohl gleichzeitig die Ladungsträgerbeweglichkeit abnimmt, der spezifische Widerstand abnimmt. Bei höherer Dotierungskonzentration stiegt die Ladungsträgerdichte nicht mehr an und die Ladungsträgerbeweglichkeit sinkt weiter, so dass der spezifische Widerstand abnehmen muss. Ein optimaler Dotierungsgrad bezüglich des spezifischen Widerstandes liegt bei einer Sintertemperatur von 550°C bei einer Antimondotierung von 5%. Maximale Ladungsträgerbeweglichkeit erhält man bei einem Dotiergrad von 1% Antimon. Die Erhöhung der Sintertemperatur von 550°C auf 800°C führt zu einer Verdopplung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Die höhere Ladungsträgerbeweglichkeit der bei 800°C gesinterten Schichten beruht auf zwei Effekten: Die Kristallite sind größer (siehe Abb. 14), so dass sich die Beweglichkeit der Elektronen innerhalb der Kristallite erhöht. Darüber hinaus vergrößert sich die Kontaktfläche zwischen den Kristalliten, so dass sich die Elektronen leichter von einem Kristallit zum nächsten bewegen können (siehe auch Kapitel 4.1.3). Der optimale Dotierungsgrad bei einer Sintertemperatur von 800°C liegt bei 2,5% Antimon. Er liegt damit niedriger als bei einer Sintertemperatur von 550°C. Hier macht sich die Abnahme der Kristallitgröße durch die steigende Dotierung bemerkbar. Der optimale Dotierungsgrad hängt deutlich von der Sintertemperatur ab.

Bemerkbar machen sich die Effekte auch beim Flächenwiderstand, wie Abbildung 25 zeigt. Der Flächenwiderstand sinkt in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration zunächst stark ab, um danach wieder leicht anzusteigen. Er erreicht sein Minimum bei einer Dotierungskonzentration von 5% bei einer Sintertemperatur von 550°C bzw. bei einer Dotierungskonzentration von 2,5% bei einer Sintertemperatur von 800°C. Als minimaler Wert wird ein

Flächenwiderstand von ca. $R_{\square}=880 \Omega_{\square}$ bei einer Ausheiztemperatur von 800°C erreicht. Im Vergleich dazu liegt der Flächenwiderstand einer undotierten Schicht bei dieser Sinter-temperatur und vergleichbarer Schichtdicke bei $R_{\square}=100 \text{ k}\Omega_{\square}$.

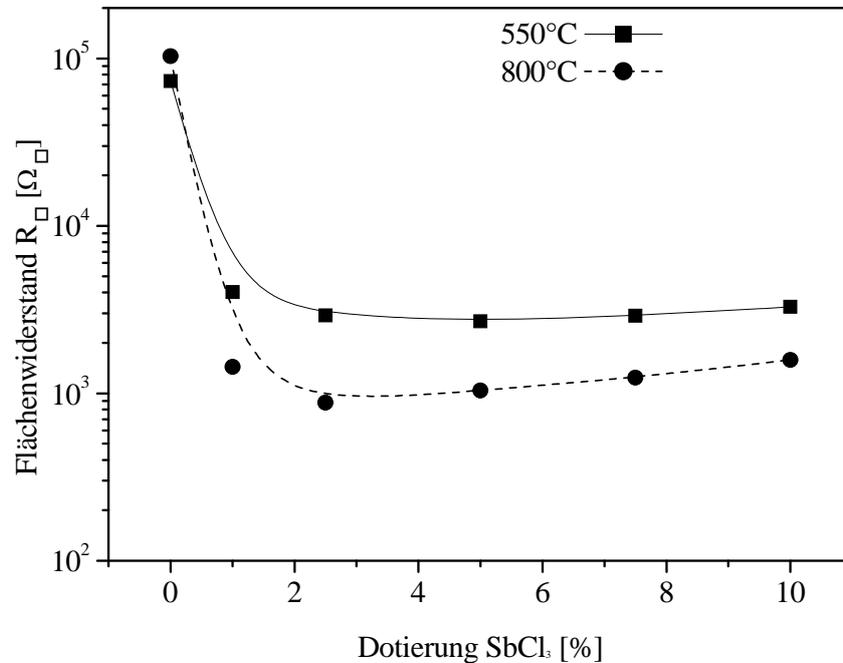


Abb. 25: Einfluss der Antimondotierung auf den Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten, gesintert bei 550°C bzw. 800°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas/ 550°C , Kieselglas/ 800°C

Zusammenfassend lässt sich festhalten: Die Dotierung von SnO_2 -Schichten hat einen wesentlichen Einfluss auf ihre elektrischen Eigenschaften. So sinkt der Flächenwiderstand durch Zugabe von 1% Antimon um einen Faktor 100. Für jede Sintertemperatur muss der optimale Dotierungsgrad neu bestimmt werden, da eine höhere Antimondotierung zwar eine höhere Ladungsträgerdichte bewirkt, gleichzeitig aber die Kristallitgröße mit zunehmender Dotierung ab- und die Anzahl der Streuzentren zunimmt und damit die Ladungsträgerbeweglichkeit insgesamt abnimmt.

4.1.2.3 Transmission

Abbildung 26 zeigt die verschiedenen Transmissionsspektren für eine undotierte und für verschiedene Sb-dotiertere SnO_2 -Einzelschichten, die direkt bei 550°C gesintert wurden. Die Transmissionsmessung wurde jeweils an einem beidseitig beschichteten Substrat vorgenommen. Zusätzlich zeigt die Abbildung das Spektrum eines unbeschichteten Borosilikatglassubstrates.

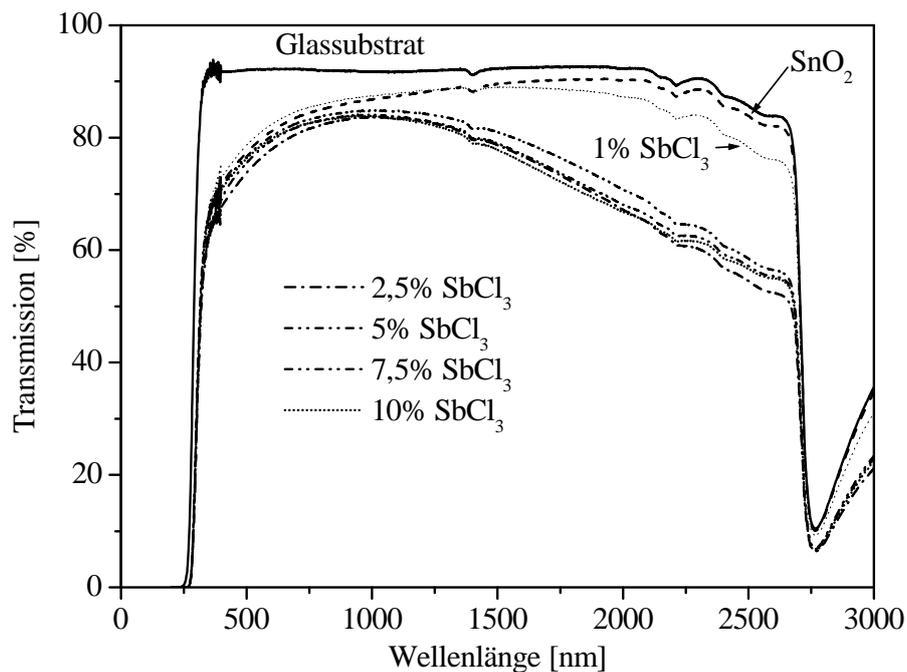


Abb. 26: Transmissionsspektren von verschiedenen Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten und einer undotierten SnO₂-Einzelschicht gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Die Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt unabhängig von der Dotierung der Schichten bei über 80 %. Erst ab einer Wellenlänge von 1000 nm lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. Während die Transmission der undotierten SnO₂-Schicht und der mit 1 % Antimon dotierten SnO₂-Schicht bis zu einer Wellenlänge von 2200 nm ansteigt, sinkt die Transmission bei den höher dotierten Schichten ab einer Wellenlänge von 1000 nm bis auf einen Wert von 55 % bei einer Wellenlänge von 2500 nm ab. Für die Abnahme der Transmission mit zunehmender Dotierung können nicht die gemessenen morphologischen Veränderungen verantwortlich sein. Die Schichtdicke ist bei allen Schichten annähernd gleich, auch die Kristallitgrößen ändern sich nicht mit zunehmenden Dotierungsgrad. Auch die elektrischen Eigenschaften Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte können nicht die Ursache für die beobachteten Kurvenverläufe der Transmission sein. Die Ladungsträgerbeweglichkeit von einer undotierten Schicht ist deutlich niedriger als bei einer mit 1% dotierten Schicht, die Transmissionsspektren der beiden Schichten verlaufen aber gleich. Die Ladungsträgerdichte steigt mit zunehmender Dotierung an. Die Zunahme der Ladungsträgerdichte von einer undotierten Schicht auf eine mit 1% dotierte Schicht ist größenmäßig gleich der Zunahme der Ladungsträgerdichte von einer 1% dotierten Schicht auf eine mit 2,5% Antimon dotierte Schicht. Der Unterschied im Transmissionsspektrum wird

aber nur zwischen der mit 1% Antimon dotierten Schicht und der mit 2,5% Antimon dotierten Schicht beobachtet.

4.1.3 Sintertemperatur

Die Untersuchungen im vorherigen Kapitel zeigen, dass die Sintertemperatur die Morphologie der Schichten und damit deren elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Der Einfluss der Sintertemperatur soll in diesem Kapitel genauer untersucht werden.

Dazu wurden SnO_2 -Einzelschichten hergestellt, die direkt für 15 Minuten bei Temperaturen zwischen RT und 1100°C ausgeheizt wurden. Als Beschichtungslösung wurde eine mit 5% Antimonchlorid dotierte 0,2-molare DZD-Lösung verwendet. Die Herstellung der Schichten erfolgte im Tauchziehverfahren mit einer Ziehgeschwindigkeit von 5 mm/s. Zusätzlich wurde neben DZD in einer weiteren Messreihe SnCl_2 als Precursor verwendet, um parallel einen möglichen Einfluss des Precursors auf morphologische und elektrische Eigenschaften der Schichten zu untersuchen. Im Falle des SnCl_2 diente eine mit 5% Antimonchlorid dotierte 0,2-molare SnCl_2 -Lösung als Beschichtungslösung. Die Sinterdauer betrug ebenfalls 15 Minuten, bei Sintertemperaturen zwischen RT und 1100°C . Für beide Messreihen wurde Kieselglas als Substrat verwendet, da Borosilikatglas nur bis zu Sintertemperaturen von 550°C verwendet werden kann. Bei höheren Sintertemperaturen wird es weich und verformt sich, so dass Schichtdickenmessungen nicht mehr möglich sind. Außerdem bildet sich an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht eine elektrische nicht leitende Silicium-Zinnverbindung.

4.1.3.1 Morphologie

Die Schichtausbildung erfolgte – wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben – in zwei Phasen: zunächst eine Trocknungsphase, die zu einem SnO_2 -Gelfilmen führt, und anschließend eine Wärmebehandlung. Die Kristallisation und Nukleation beginnt erst bei 250°C - 300°C [160]. Bis zu Temperaturen von ca. 500°C ist die Schicht allerdings noch weich und das Netzwerk nicht vollständig ausgebildet, erkennbar am hohen elektrischen Widerstand. Bis zu dieser Temperatur kann auch die Schichtdicke nicht hinreichend genau bestimmt werden. Deshalb sind die Schichtdicken bei beiden Precusoren erst ab einer Sintertemperatur von 500°C aufgetragen. Definierte Peaks bei XRD-Messungen an SnO_2 -Schichten werden deshalb auch erst bei Temperaturen über 450°C gefunden [96].

Precursor DZD

Abbildung 27 zeigt die mit Hilfe des Profilometers gemessenen Schichtdicken für SnO₂-Einzelschichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1100°C bei Verwendung des Precursors DZD.

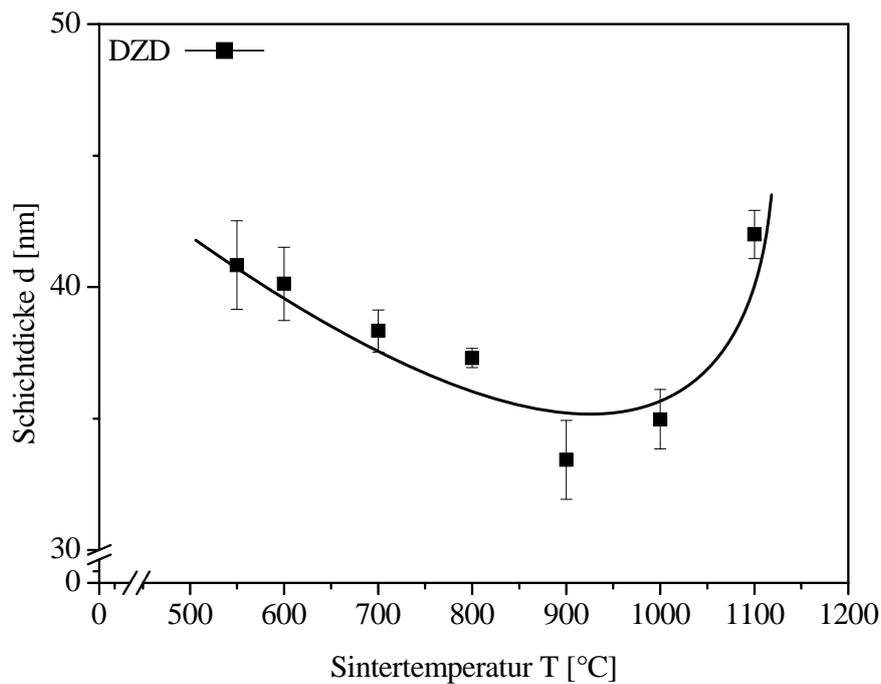


Abb. 27: Einfluss der Sintertemperatur auf die Schichtdicke von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas bis 550°C bzw. Kieselglas bis 1100°C

Die Schichtdicke der Schichten nimmt zunächst mit zunehmender Sintertemperatur bis ca. 900°C ab, um mit höheren Sintertemperaturen wieder anzusteigen. Die Abnahme der Schichtdicken bis 900°C beruht auf der zunehmenden Verdichtung der Schichten, die bei ca. 900°C optimal ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung sind die Kristallite schon so groß (siehe Abbildung 31), dass sich keine dicht gepackte Schicht mehr bilden kann. Es entstehen inhomogene Schichtoberflächen, die deutlich während der Schichtdickenmessung am Profilometer erkennbar waren. Zusätzlich kommt es bei höheren Temperaturen zu Rissbildungen in der Schicht, die aufgrund des unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht auftreten.

SnCl₂

Abbildung 31 zeigt die mit Hilfe des Profilometers gemessenen Schichtdicken in Abhängigkeit von der Sintertemperatur im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1100°C für SnO₂-Einzelschichten, bei denen zur Herstellung SnCl₂ als Precursor verwendet wurde.

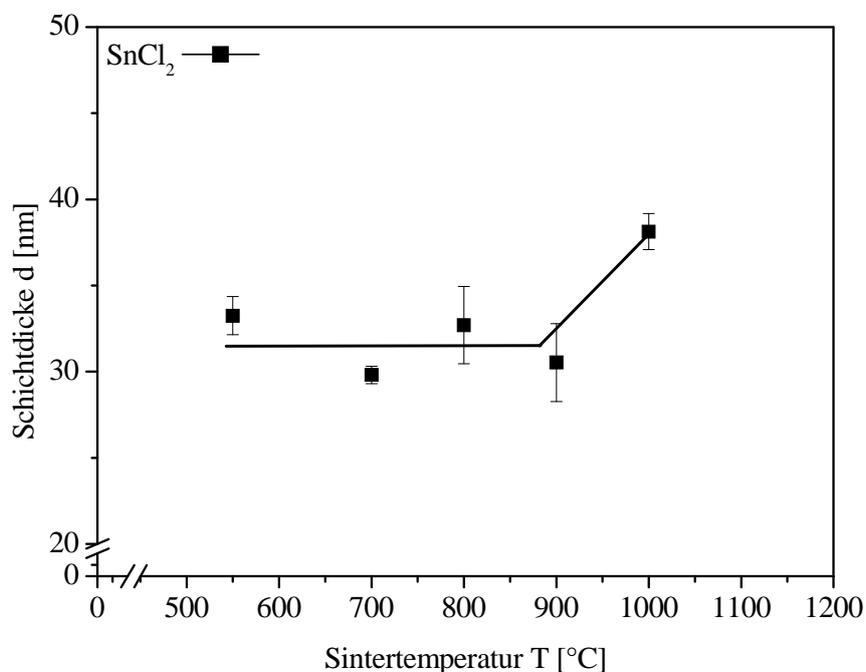


Abb. 28: Einfluss der Sintertemperatur auf die Schichtdicke von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert für 15 min (Prozess 1)
Precursor: SnCl₂, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas bis 550°C bzw. Kieselglas bis 1100°C

Im Gegensatz zu der Verwendung von DZD als Precursor ist bei der Verwendung von SnCl₂ mit zunehmender Sintertemperatur im Temperaturbereich zwischen 500°C und 900°C keine Änderung der Schichtdicke erkennbar. Sie ist in diesem Temperaturbereich annähernd konstant. Erst bei Temperaturen über 900°C nimmt die Schichtdicke zu, wahrscheinlich aufgrund größerer Kristallite. Bei 1100°C konnte keine Schichtdicke mehr ermittelt werden, weil durch sehr starke Rissbildung eine Messung mit dem Profilometer nicht möglich war.

Die Schichten aus SnCl₂ sind schon bei niedrigeren Temperaturen höher verdichtet als die Schichten aus DZD. Weiterhin ist die Oberfläche der Schichten aus SnCl₂ im Vergleich zu den SnO₂-Schichten aus DZD sehr viel rauer, erkennbar an einer höheren Standardabweichung der gemessenen Schichtdicken und durch Messen der Rauigkeit am Profilometer. Die Standardabweichung der Schichtdicke beträgt bei den SnCl₂-Schichten bis zu 5 nm, bei den DZD-Schichten lag sie nur bei 2 nm. Rauigkeitsmessungen am Profilometer ergaben

einen um 5% höheren Rauigkeitswert der SnCl_2 -Schichten im Vergleich zu den DZD-Schichten.

DZD

Zur Kristallitgrößenbestimmung der SnO_2 -Schichten aus DZD wurden an vier Einzelschichten, die bei Sintertemperaturen von 550°C , 700°C , 900°C und 1100°C ausgebildet wurden, XRD-Messungen durchgeführt.

Abbildung 29 zeigt die gemessenen Beugungsspektren der vier SnO_2 -Einzelschichten.

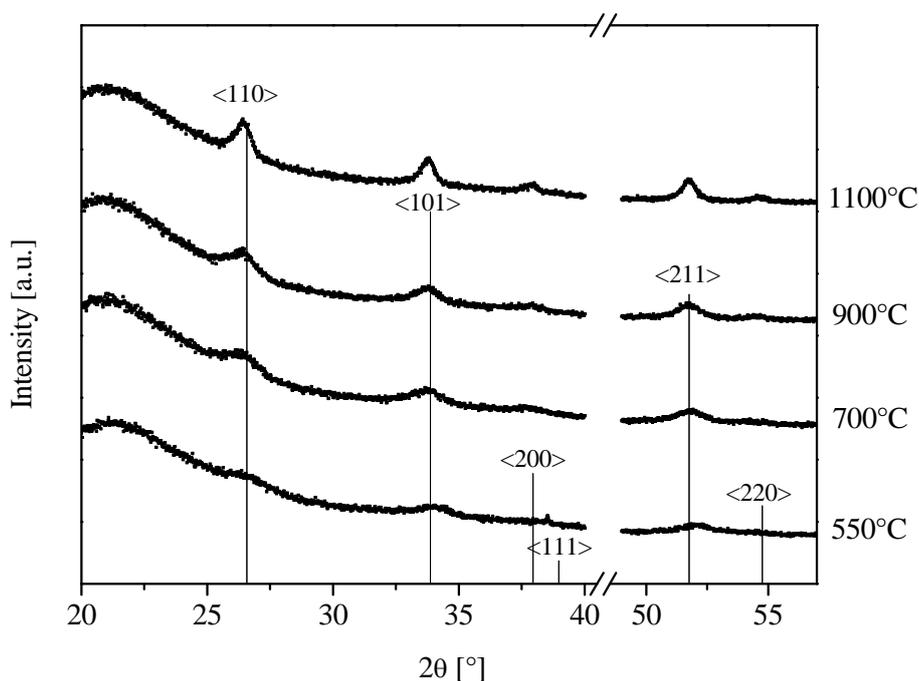


Abb. 29: XRD-Aufnahmen von Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten gesintert bei Temperaturen von 550°C , 700°C , 900°C und 1100°C für 15 min (Prozess1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas bei 550°C bzw. Kieselglas bei 700°C , 900°C und 1100°C

Alle untersuchten SnO_2 -Schichten sind polykristallin und weisen die Cassiteritstruktur auf. Die bei niedrigeren Temperaturen ausgebildeten Schichten sind röntgenamorph, die bei höheren Temperaturen ausgebildeten sind dagegen kristallin. Die breiten Beugungspeaks deuten darauf hin, dass die Schicht aus Kristalliten mit kleinen Kristallitgrößen aufgebaut ist. Bei höheren Sintertemperaturen werden die Beugungspeaks höher und schärfer, was auf eine Zunahme der Kristallitgröße zurückgeführt werden kann [161]. Beides bestätigt sich, wenn die Kristallitgrößen berechnet und aufgetragen werden (siehe Abbildung 31). Weitere Phasen von

Zinn-Sauerstoffverbindungen, reinen Zinnverbindungen oder Antimonoxidverbindungen sind nicht erkennbar.

SnCl₂

An drei SnCl₂-SnO₂-Schichten, die bei Temperaturen von 500°C, 800°C und 1100°C gesintert wurden, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Abbildung 30 zeigt die Beugungsspektren der drei Schichten.

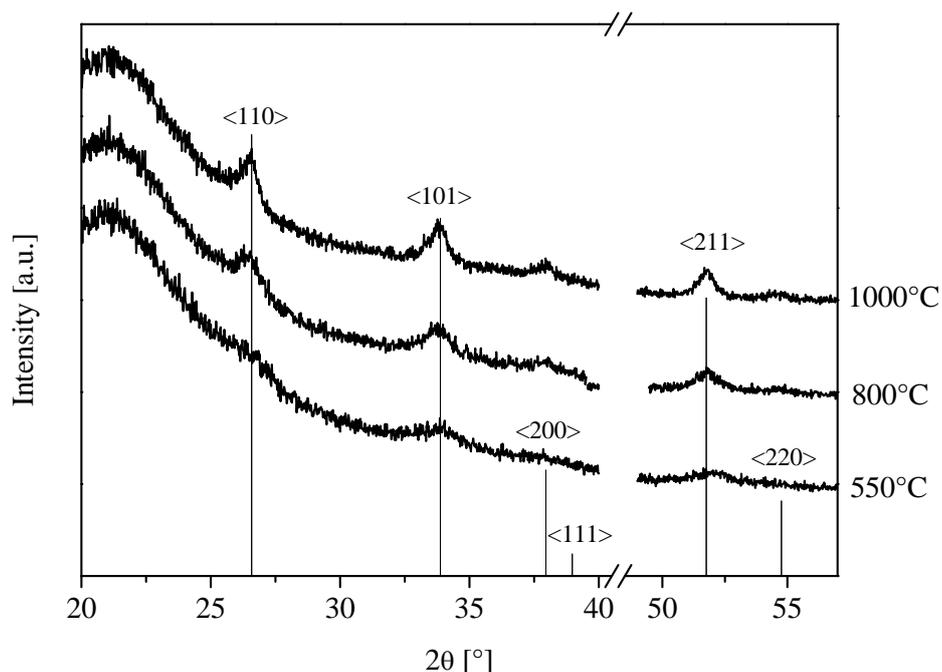


Abb. 30 XRD-Aufnahmen von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert bei Temperaturen von 550°C, 800°C, und 1000°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: SnCl₂, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas bei 550°C bzw. Kieselglas bei 800°C und 1000°C

Die bei niedrigeren Temperaturen ausgebildeten Schichten sind röntgenamorph, die bei höheren Temperaturen ausgebildeten Schichten dagegen kristallin. Auch beim Precursor SnCl₂ deuten die breiten Beugungspeaks der bei 550°C ausgebildeten Schicht darauf hin, dass die Schicht aus Kristalliten mit kleinen Kristallitgrößen aufgebaut ist. Mit zunehmender Sinter-temperatur werden die Beugungspeaks schmaler und deutlicher ausgeprägt. Dies weist auf eine bessere Kristallinität und größere Kristallite hin. Auch hier sind keine weiteren Phasen von Zinn-Sauerstoffverbindungen, reinen Zinnverbindungen oder Antimonoxidverbindungen erkennbar.

Abbildung 31 zeigt die aus den XRD-Spektren für die beide Precursoren DZD (Abbildung 29) und SnCl₂ (Abbildung 30) berechneten Kristallitgrößen nach der Debey-Scherer Methode.

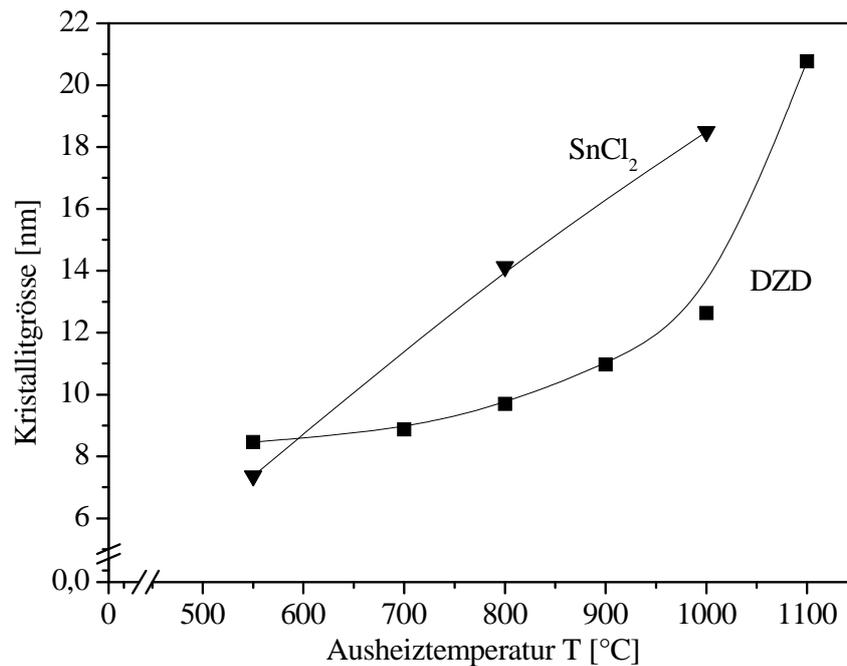


Abb. 31 Einfluss der Sintertemperatur auf die Kristallitgröße von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD und SnCl₂, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas bei 550°C bzw. Kieselglas bis 1100°C

Die Kristallitgröße für SnCl₂-SnO₂-Einzelschichten nimmt über den gesamten untersuchten Temperaturverlauf stetig zu. Sie steigt von 7 nm bei einer Sintertemperatur von 550°C auf 14 nm bei einer Sintertemperatur von 800°C. Die Kristallitgröße der DZD-SnO₂-Schichten steigt nur langsam an. Ab einer Sintertemperatur von ca. 1000°C kommt es allerdings zu einer deutlichen Zunahme der Kristallitgröße. Sie steigt um ca. 50% an. Diese starke Zunahme der Kristallitgröße ist verantwortlich dafür, dass die Schichtdicke von DZD-Schichten mit zunehmender Sintertemperatur wieder ansteigt. Vergleicht man beide Precursoren, so sind die Kristallite der SnO₂-Schichten im Temperaturbereich zwischen 600°C und 1000°C bei Verwendung von SnCl₂ als Precursor durchweg größer als bei Verwendung von DZD. Scheinbar setzt bei SnO₂-Schichten aus SnCl₂ das Kristallitwachstum bei sehr viel niedrigeren Temperaturen ein als bei SnO₂-Schichten aus DZD. Dies kann darin begründet sein, dass die beiden Precursoren in der alkoholischen Beschichtungslösung in unterschiedlicher Form vorliegen und die Abgabe der anhängenden organischen Reste bei unterschiedlichen Temperaturen stattfindet.

Mit Hilfe der Querschnittspräparation und anschließender Beobachtung durch ein Transmissionselektronenmikroskop gelingt es, die Kristallitgrößen in den Schichten visuell darzustellen. Von drei DZD-SnO₂-Schichten, gesintert bei Temperaturen von 550°C, 800°C und

1100°C, wurden solche TEM–Aufnahmen angefertigt. Abbildungen 32-34 zeigen die Querschnittsaufnahmen dieser Schichten.

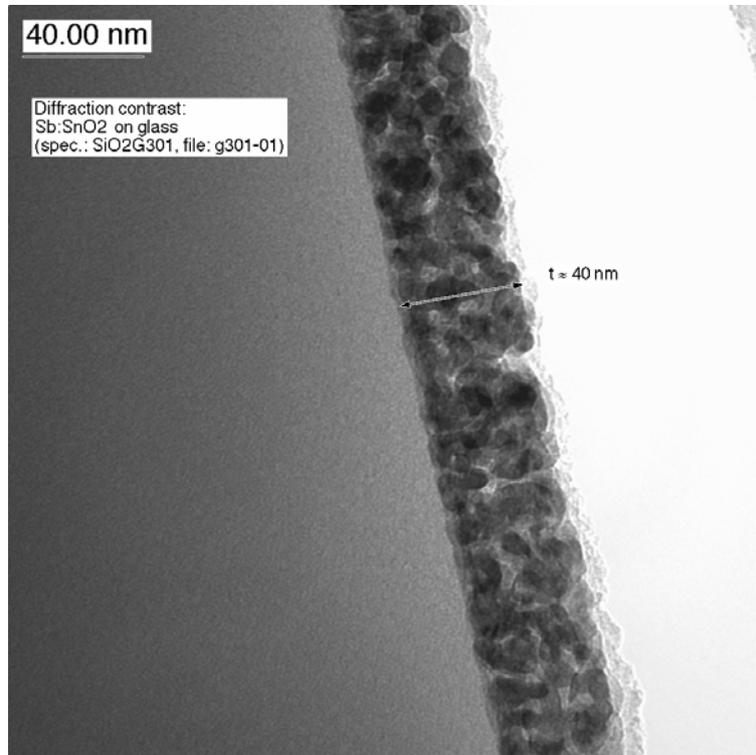


Abb. 32: HRTEM-Querschnittsaufnahme einer Sb-dotierten SnO₂-Einzelschicht gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1), Schichtdicke ca. 40 nm
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

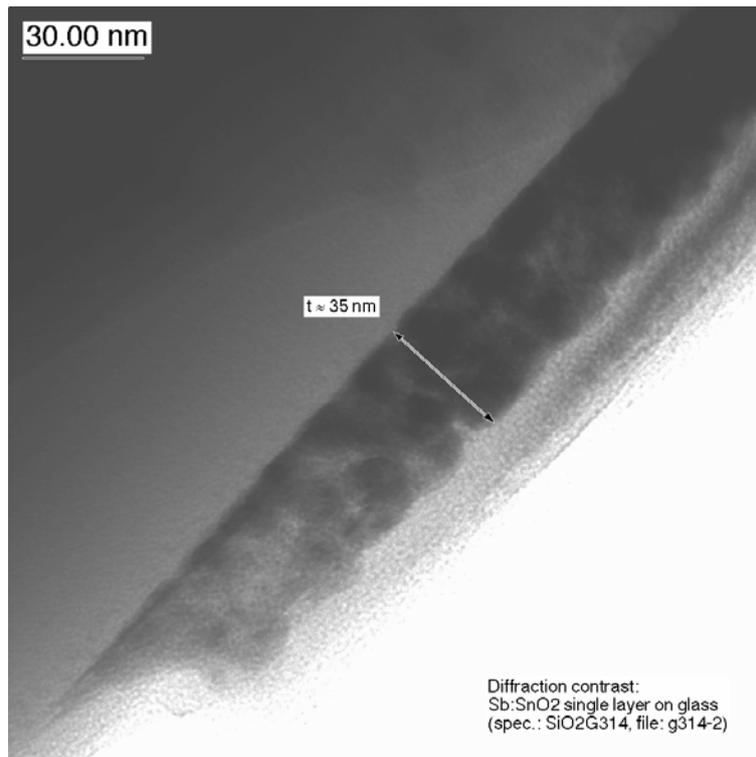


Abb. 33: HRTEM-Querschnittsaufnahme einer SnO₂-Einzelschicht gesintert bei 800°C (Prozess 1) für 15 min, Schichtdicke ca. 40 nm
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Kieselglas

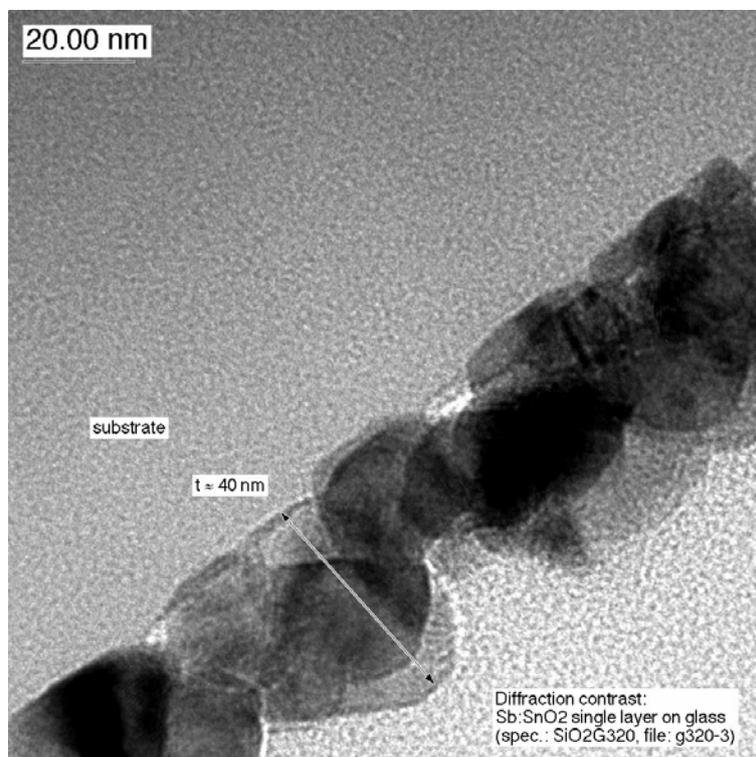


Abb. 34: HRTEM-Querschnittsaufnahme einer Sb-dotierten SnO₂-Einzelschicht gesintert bei 1100°C (Prozess 1) für 15 min, Schichtdicke ca. 40 nm
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Kieselglas

Die Abbildungen verdeutlichen, dass mit steigender Sintertemperatur die Kristallitgrößen in den Schichten zunehmen. Bei einer Sintertemperatur von 550°C (Abbildung 32) besteht die Schicht aus sehr kleinen, locker gepackten Kristalliten. Die hellen Flecken in der Schicht zeigen die relativ hohe Porosität. Die bei einer Sintertemperatur von 800°C ausgeheizten Schichten sind bereits dichter gepackt, bestehen aber auch noch aus relativ kleinen Kristalliten. Bei Sintertemperaturen von 1100°C erkennt man deutlich die großen Kristallite und eine inhomogene Schichtoberfläche. Diese inhomogene Schichtoberfläche wurde bereits bei der Profilometermessung erkannt.

Man erkennt, dass sich bei höheren Sintertemperaturen weniger, dafür sehr viel größere Kristallite bilden. Bei diesen Temperaturen wird die Nukleationsphase sehr schnell durchlaufen, und es bilden sich wenige Nukleationskeime, woraus dann größere Kristallite wachsen können. Da nur wenige Kristallite vorhanden sind, können sie ungestört in alle Richtungen wachsen, was zu inhomogenen Oberflächen und wenigen Kontaktflächen zwischen den Kristalliten führt. Zusätzlich kommt es in den Schichten zu Rissbildungen, da der Ausdehnungskoeffizient von Schicht und Glas unterschiedlich ist und die Schicht beim Abkühlen reißt.

Die strukturellen Eigenschaften Schichtdicke und Kristallitgröße von SnO₂-Einzelschichten aus DZD-Beschichtungslösungen zeigen eine große Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Bis 900°C nimmt die Schichtdicke stetig ab, um dann wieder anzusteigen. Die Kristallite wachsen bis zu dieser Temperatur nur wenig, erst über 900°C wachsen sie stark an. Gleichzeitig steigt die Schichtdicke wieder an. Etwas anders sieht es für SnO₂-Schichten aus SnCl₂ aus, dort ändert sich die Schichtdicke nur unwesentlich, dafür wachsen die Kristallite kontinuierlich mit zunehmender Sintertemperatur.

Zusammenfassend lässt sich festhalten: Mit zunehmender Sintertemperatur steigt die Kristallitgröße an und die Schichtdicke nimmt, aufgrund einer höheren Verdichtung der Schicht ab. Dabei spielt der verwendete Precursor dahingehend eine Rolle, dass die absolute Kristallitgröße unterschiedlich ist. Bei Temperaturen größer 1000°C kommt es zu Rissbildungen in den Schichten. Die Homogenität der Schichtoberfläche wird vom verwendeten Precursor stark beeinflusst, wobei bei Verwendung von SnCl₂ die Schichtoberfläche deutlich rauer ist als bei Verwendung von DZD.

4.1.3.2 Elektrische Eigenschaften

Die beobachteten Änderungen in der Schichtdicke (Verdichtung) und in den Kristallitgrößen der Schichten mit steigender Sintertemperatur sollten zu einer merklichen Änderung der elektrischen Eigenschaften führen.

An den Schichten wurden deshalb die elektrischen Eigenschaften Ladungsträgerbeweglichkeit, Ladungsträgerdichte und spezifischer Widerstand mittels Hall- und van de Pauw-Messungen bestimmt und aufgetragen. An Schichten, die mit Temperaturen unterhalb 400°C gesintert wurden, konnten mit der verwendeten Messapparatur keine sinnvollen Messungen durchgeführt werden. Die Schichtausbildung bzw. die Vernetzung in den Schichten ist unterhalb dieser Temperatur noch nicht ausreichend, damit ein Strom fließen kann.

DZD

Abbildung 35 zeigt die Veränderung der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Sintertemperatur der DZD-SnO₂-Schichten ab einer Sintertemperatur von 400°C.

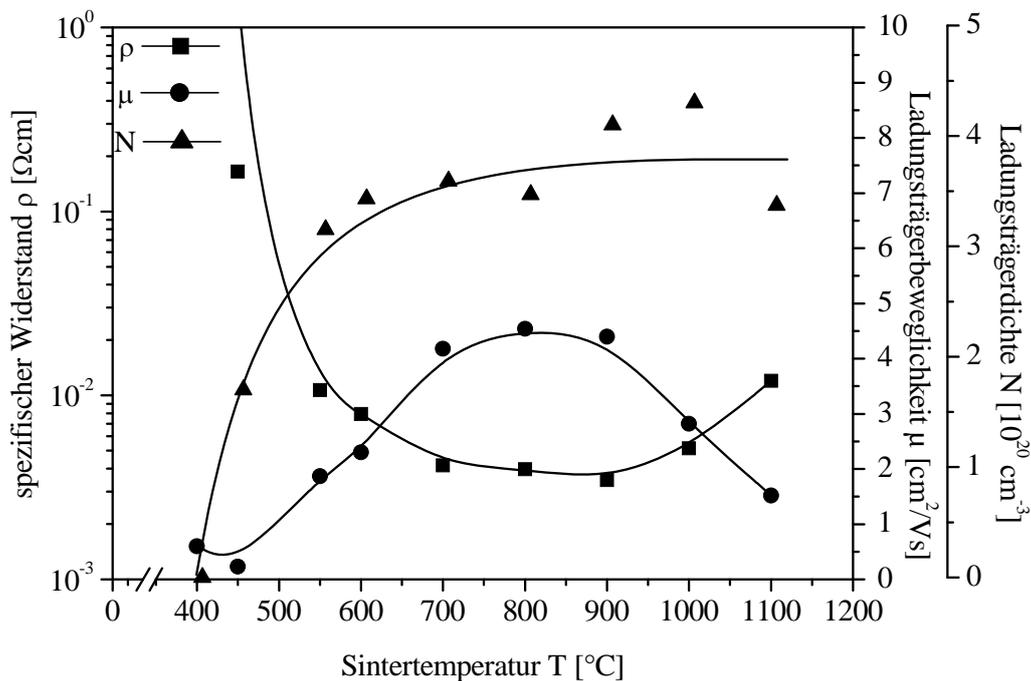


Abb. 35: Einfluss der Sintertemperatur auf den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas bis 550°C bzw. Kieselglas bis 1100°C

Der spezifische Widerstand liegt bei einer Sintertemperatur von 400°C bei ca. $\rho = 1 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$. Durch das Erhöhen der Sintertemperatur auf 450°C sinkt der spezifische Widerstand stark ab,

auf einen Wert von ca. $\rho=2 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$. Bei weiterer Erhöhung der Sintertemperatur verlangsamt sich die Abnahme des spezifischen Widerstandes, und er erreicht ein Minimum zwischen einer Sintertemperatur von 800°C und 900°C . Bei höherer Sintertemperatur steigt er wieder leicht an. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ steigt ab einer Sintertemperatur von 500°C von einem Wert unter $\mu=0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf einen maximalen Wert von ca. $\mu=4,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zwischen einer Sintertemperatur von 800°C und 900°C an. Bei weiterer Erhöhung der Sintertemperatur fällt sie dann wieder ab. Die Ladungsträgerdichte N steigt ebenfalls mit zunehmender Sintertemperatur an: Bei 400°C liegt sie um $N=1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, bei 600°C erreicht sie einen Wert von $N=3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Bei weiterer Erhöhung der Sintertemperatur steigt sie etwas an und verharrt dann bei einem Wert um ca. $N=3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

SnCl₂

Abbildung 36 zeigt die elektrischen Eigenschaften spezifischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Sintertemperatur in einem Temperaturbereich zwischen 550°C und 1000°C der Sb-dotierten $\text{SnCl}_2\text{-SnO}_2$ -Einzelschichten auf Kieselglas. Sinnvolle Messpunkte konnten hier nur bis zu einer Sintertemperatur von 1000°C erhalten werden. Bei höheren Sintertemperaturen war aufgrund der Rissbildung keine Pauw/Hall-Messung mehr möglich, da die Messmethoden nur für rissfreie Schichten korrekte Ergebnisse liefern [156, 157].

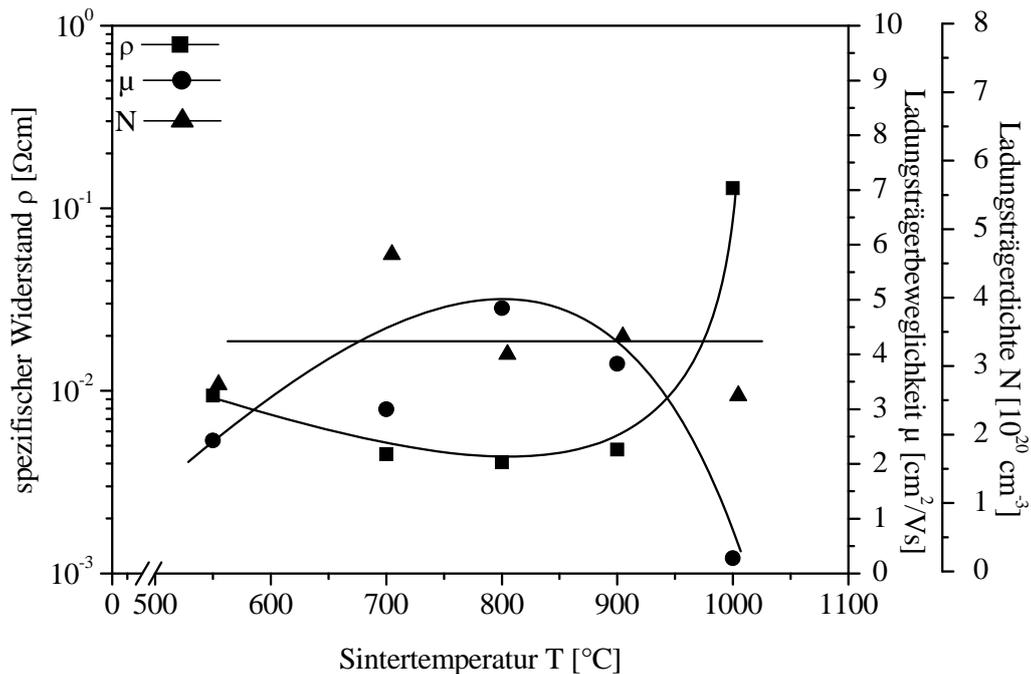


Abb. 36: Einfluss der Sintertemperatur auf den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: SnCl₂ 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas bis 550°C bzw. Kieselglas bis 1100°C

Der spezifische Widerstand ρ der Schichten sinkt ab einer Sintertemperatur von 550°C mit zunehmender Sintertemperatur langsam ab und erreicht ein Minimum bei $\rho=3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einer Sintertemperatur von ca. 800°C. Mit höherer Sintertemperatur steigt er erst langsam, ab einer Sintertemperatur von 900°C sehr stark an, bis zu einem spezifischen Widerstand von $\rho=1 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ bei einer Sintertemperatur von 1000°C. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ erreicht ihr Maximum von ca. $\mu=5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Sintertemperatur von 800°C. Bei höherer Sintertemperatur fällt sie wieder ab und liegt bei einer Sintertemperatur von 1000°C unter $\mu=0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Ladungsträgerdichte N schwankt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich um einen Wert von ca. $N=3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Abbildung 37 zeigt den Flächenwiderstand der Einzelschichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

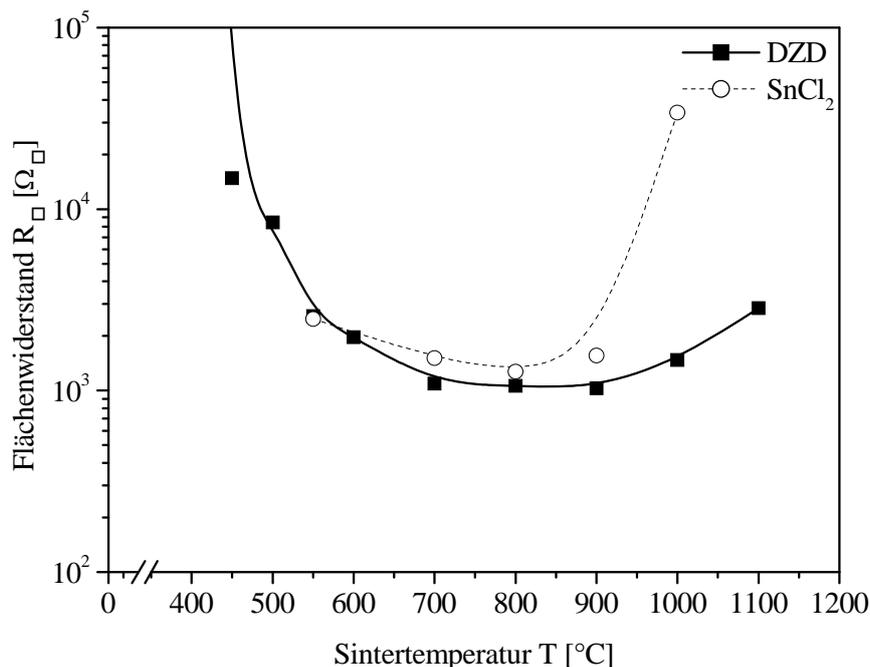


Abb. 37: Einfluss der Sintertemperatur auf den Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, SnCl₂ 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas bis 550°C bzw. Kieselglas bis 1100°C

Der Flächenwiderstand R_{\square} der SnO₂-Schicht (DZD-Precursor) liegt bei einer Sintertemperatur von 400°C bei $R_{\square}=8000 \text{ k}\Omega_{\square}$. Er sinkt aber bei einer Sintertemperatur von 450°C stark ab, auf ca. $R_{\square}=10 \text{ k}\Omega_{\square}$. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur führt zu einer weiteren Abnahme des Flächenwiderstandes auf ca. $R_{\square}=1 \text{ k}\Omega_{\square}$ bei 700°C. Bis zu einer Sintertemperatur von 900°C verharrt der Flächenwiderstand bei diesem Wert, erst ab dieser Sintertemperatur steigt er wieder an. Er verdreifacht sich bei einer Sintertemperatur von 1100°C auf ca. $R_{\square}=3 \text{ k}\Omega_{\square}$.

Der Flächenwiderstand R_{\square} der SnO₂-Schicht (SnCl₂-Precursor) liegt bei einer Sintertemperatur von 550°C bei einem Wert von $R_{\square}=2,5 \text{ k}\Omega_{\square}$. Mit zunehmender Sintertemperatur sinkt er bis zu einem Wert von $R_{\square}=1,25 \text{ k}\Omega_{\square}$ bei einer Sintertemperatur von 800°C ab. Bei weiterer Erhöhung der Sintertemperatur steigt er wieder bis auf $R_{\square}=3,4 \text{ k}\Omega_{\square}$ an bei einer Sintertemperatur von 1100°C.

Die Veränderungen des spezifischen Widerstandes bzw. des Flächenwiderstandes mit zunehmender Sintertemperatur lassen sich mit den Veränderungen der Ladungsträgerbeweglichkeit μ und der Ladungsträgerdichte N erklären, da letztere mit dem spezifischen Widerstand über Gleichung 15 unmittelbar voneinander abhängen.

In den SnO_2 -Schichten (DZD-Precursor) liegt der spezifische Widerstand bei 400°C noch sehr hoch, was auf eine fehlende Vernetzung der Schicht zurückgeführt werden kann. Die Ladungsträgerdichte ist dadurch sehr gering, die Ladungsträgerbeweglichkeit kaum messbar. Ab ca. 450°C beginnt sich das Netzwerk langsam auszubilden. Der spezifische Widerstand sinkt ab. Die Ladungsträgerdichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit steigen an, sind aber aufgrund der noch unvollständigen Schichtbildung bzw. der noch unvollständig ausgebildeten Netzstruktur niedrig. Den Elektronen stehen nur wenige Wege zur Verfügung, die Schicht zu durchqueren. Bei einer Erhöhung der Sintertemperaturen wird das Netzwerk vervollständigt, dadurch verbessert sich die Ladungsträgerbeweglichkeit, weil den Elektronen immer mehr Kristallitübergänge zur Verfügung stehen. Zusätzlich wird bei höherer Sintertemperatur die Schicht dichter, was eine bessere Kontaktierung der Kristallite und damit gleichfalls eine höhere Beweglichkeit der Ladungsträger innerhalb der Schicht bewirkt. Darüber hinaus wird die Ladungsträgerbeweglichkeit durch die Zunahme der Kristallitgrößen (vgl. Kapitel 4.1.3.1) verbessert. Je größer die Kristallite sind, umso länger ist der Weg, den die Elektronen innerhalb des Kristallits zurücklegen können, ohne an den Korngrenzen der Kristallite gestreut zu werden. Der Anstieg des spezifischen Widerstandes ab einer Sintertemperatur von 900°C ist dagegen auf die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit bei dieser Sintertemperatur zurückzuführen, da die Ladungsträgerdichte relativ konstant bleibt. Bei höheren Temperaturen kommt es, während die Kristallitgröße weiterhin zunimmt, zu einer Rissbildung in der Schicht. Durch die Rissbildung werden Kontaktflächen zwischen den Kristalliten zerstört, und den Elektronen stehen nur noch eingeschränkte Bewegungsmöglichkeiten zwischen den Kristalliten zu Verfügung. Der Grund für die Rissbildung kann ein zu schnelles Entweichen des Lösungsmittels während der Vernetzung sein, was verhindert, dass sich das Netzwerk ungehindert aufbauen kann.

Die Ladungsträgerkonzentration steigt bis zu einer Temperatur von 600°C (Dotand wird aktiv) an, dann sind Netzwerkbildung und Verdichtung der Schicht abgeschlossen. Es werden keine weiteren Elektronen mehr in das Leitungsband gebracht. Eine Sättigung der Elektronendichte (Plateau) ist dann erreicht. Der leichte Abfall bei der sehr hohem Sintertemperatur kann auf flüchtige Antimonverbindungen (z.B. SbH) zurückgeführt werden. Dieses Antimon steht dann nicht mehr für die Dotierung zur Verfügung, und die Ladungsträgerdichte sinkt.

Bei den SnO_2 -Schichten (SnCl_2 -Precursor) kann die Abnahme des spezifischen Widerstandes ab einer Sintertemperatur von 550°C bis zu einer Sintertemperatur von 900°C auf die Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit zurückgeführt werden, da die Ladungsträgerdichte

nahezu konstant bleibt. Der starke Anstieg des spezifischen Widerstandes bei einer Sintertemperatur von 1000°C ist bedingt durch den starken Abfall der Ladungsträgerbeweglichkeit bei dieser Temperatur. Ab dieser Temperatur treten Risse auf, die zu einem Kontaktverlust zwischen den Kristalliten führen.

Die Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit der SnO₂-Schichten (SnCl₂-Precursor) ist in erster Linie auf die Erhöhung der Kristallitgröße zurückzuführen und nicht auf die zunehmende Verdichtung der Schicht, da diese im untersuchten Temperaturbereich nur sehr gering ist.

Die gefundenen Ergebnisse zeigen, dass es bei SnO₂-Schichten, unabhängig davon, ob DZD oder SnCl₂ als Precursor verwendet wird, mit zunehmender Sintertemperatur zu einer höheren Verdichtung der Schichten und zu einer Erhöhung der Kristallitgrößen kommt. Dabei ist der Grad der Verdichtung der SnO₂-Schichten (DZD-Precursor) im beobachteten Temperaturbereich höher als bei den SnO₂-Schichten (SnCl₂-Precursor). SnO₂-Schichten (DZD-Precursor) können bis zu Temperaturen von ca. 1000°C gesintert werden, ohne dass es zu einer Rissbildung kommt, für SnO₂-Schichten (SnCl₂-Precursor) ist diese Temperatur bereits zu hoch. Die Oberfläche der SnO₂-Schichten (SnCl₂-Precursor) ist deutlich rauer, als die der SnO₂-Schichten (DZD-Precursor).

Bis zu einer Sintertemperatur von ca. 900°C erhöht sich die Ladungsträgerbeweglichkeit und der spezifische Widerstand sinkt. Während die Ladungsträgerdichte bei SnO₂-Schichten (DZD-Precursor) mit zunehmender Sintertemperatur ansteigt, ist die Ladungsträgerdichte bei SnO₂-Schichten (SnCl₂-Precursor) nahezu konstant.

Die optimale Sintertemperatur hinsichtlich des Flächenwiderstandes für SnO₂-Schichten liegt damit im Bereich zwischen 800-900°C, unabhängig davon, ob DZD oder SnCl₂ als Precursor verwendet wird.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der gemessenen elektrischen Eigenschaften von SnO₂-Einzelschichten hergestellt aus DZD- bzw. SnCl₂-Beschichtungslösungen, die bei 800°C gesintert wurden. Unterschiede sind beim spezifischen Widerstand und beim Flächenwiderstand erkennbar.

Tab. 2: Vergleich der elektrischen Eigenschaften von SnO₂-Einzelschichten gesintert bei 800°C mit unterschiedlichen Precursoren

Precursor	d[nm]	R _□ [Ω]	ρ [Ωcm]	μ [cm ² /Vs]	N [cm ⁻³]
DZD	37	1060	4,6·10 ⁻³	4,2	3,5·10 ²⁰
SnCl ₂	33	1270	4·10 ⁻³	4,9	3,2·10 ²⁰

Die optimale Sintertemperatur für SnO₂-Schichten liegt bei 800°C. Allerdings müssen dann die Schichten auf Kieselglas aufgetragen werden, da es bei dieser Temperatur nicht möglich ist, Schichten auf Borosilikatglas auszubilden, da sich Borosilikatglassubstrate ab einer Temperatur von 600°C verformen. Der überwiegende Teil der untersuchten Schichten wurde aber auf Borosilikatglassubstrate aufgetragen, weil diese sehr viel günstiger zu beschaffen sind. Die Schichten wurden dann nur mit einer maximalen Temperatur von 550°C gesintert.

4.1.3.3 Transmission

Abbildung 38 zeigt die Transmissionskurven von SnO₂-Einzelschichten (DZD-Precursor) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Die Transmissionsmessung erfolgte an einem beidseitig beschichteten Substrat. Zusätzlich zeigt die Abbildung das Spektrum eines unbeschichteten Kieselglassubstrates.

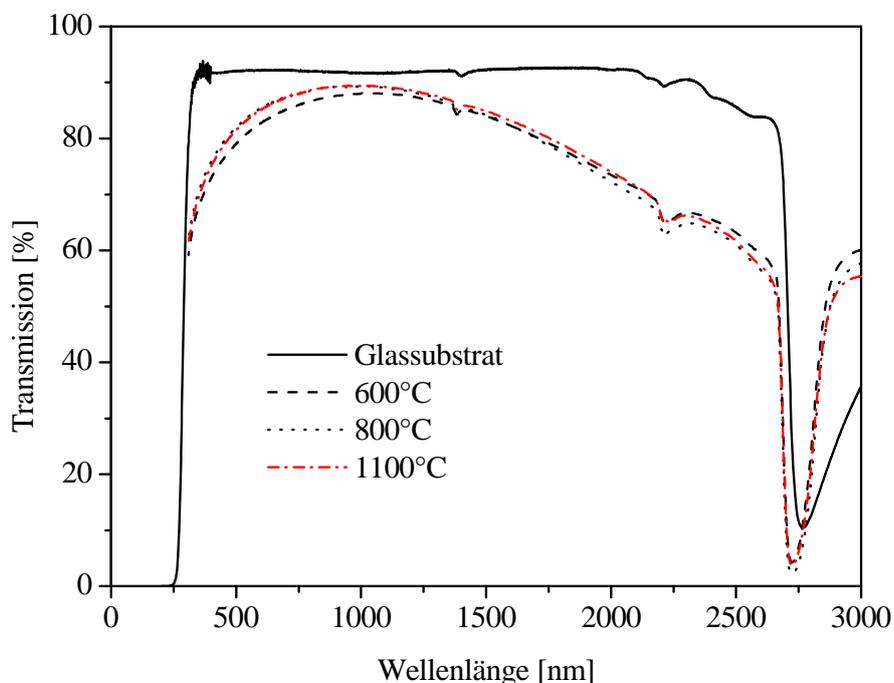


Abb. 38: Transmissionsspektren von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten gesintert bei Temperaturen von 600°C, 80°C und 1100°C für 15 Minuten (Prozess 1) Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Kieselglas

Die Transmission steigt mit zunehmender Sintertemperatur an. Sie erreicht ihr Maximum bei Wellenlängen im Bereich zwischen 800 nm und 900 nm und liegt bei ca. 90%. Die Veränderungen in der Morphologie der Schichten mit steigender Sintertemperatur beeinflussten die Transmission der Schichten kaum.

4.1.4 Sinterdauer

Im folgenden Kapitel werden drei verschiedene Messreihen zusammengefasst, bei denen versucht wurde, durch Variation der Sinterdauer die Morphologie der Schichten zu verändern. Neben einer Verkürzung der Sinterdauer bei hohen Sintertemperaturen (1000°C), und einer Verlängerung der Sinterdauer bei 550°C, wurde auch ein nachträgliches Tempern der Schichten untersucht.

Bisher betrug die Sinterdauer der untersuchten Schichten konstant 15 Minuten. Zugrundegelegt wurden dabei Vorversuche, bei denen die optimale Sinterdauer für eine Sintertemperatur von 550°C durch Messung des minimalen Flächenwiderstandes mittels der 4-Punkt-Messmethode der Schichten bestimmt wurde. Die dadurch gefundene optimale Sinterdauer lag bei 15 Minuten. Diese Sinterdauer wurde zunächst auch für die höheren Sintertemperaturen im vorherigen Kapitel 4.1.3 beibehalten. Allerdings zeigten die Untersuchungen im vorherigen Kapitel 4.1.3, dass bei einer 15-minütigen Sinterdauer und einer Sintertemperatur von 1000°C eine Rissbildung eintritt. Eine Verkürzung der Sinterdauer bei dieser Temperatur könnte hier die Rissbildung vermeiden.

Im Gegensatz dazu könnte bei Sintertemperaturen von 550°C eine längere Sinterdauer ebenfalls zu einer Veränderung der Morphologie in den Schichten führen, die zum einem zu einer höheren Verdichtung der Schichten und zum anderen zu einem Wachstum der Kristallite führen könnte. Beides würde einen niedrigeren elektrischen Widerstand bedingen.

Ein nachträgliches Tempern der Schichten nach ihrer Ausbildung könnte eine weitere Möglichkeit sein, die Morphologie der Schichten zu verändern, da es ein Wachstum der Kristallite in der ausgebildeten Schicht initiieren könnte.

In der *ersten* Versuchsreihe wurde untersucht, wie lange die SnO₂-Einzel- und Doppelschichten bei 1000°C gesintert werden können, ohne dass eine Rissbildung in den Schichten beobachtet werden kann. Als Indikator diente dabei die elektrische Leitfähigkeit der Schichten. Dabei galt, dass, wenn keine Leitfähigkeit mehr gemessen werden kann, die Schicht eine zu starke Rissbildung aufweist. Die Leitfähigkeit der Schichten wurde mittels

der van der Pauw/Hall-Messmethode bestimmt. Die Herstellung der Schichten erfolgte im Tauchziehverfahren auf Kieselglas mit einer Ziehgeschwindigkeit von 5 mm/s bei den Einzelschichten und 2 mm/s bei den Doppelschichten. Als Beschichtungslösung diente eine mit 5% Antimonchlorid dotierte 0,2-molare DZD-Lösung. Die Einzelschichten wurden sofort nach dem Beschichten, jeweils für unterschiedlich lange Zeitdauern bei 1000°C gesintert. Bei den Doppelschichten wurde zunächst eine Schicht aufgetragen, bei 1000°C für eine unterschiedlich lange Zeit gesintert, dann auf RT abkühlen gelassen und erneut beschichtet und wiederum für die jeweilige Zeitdauer bei einer Temperatur von 1000°C gesintert. Untersucht wurde eine Sinterdauer zwischen 1 bis 15 Minuten.

In der *zweiten* Versuchsreihe wurde untersucht, ob eine längere Sinterdauer bei Sintertemperaturen von 550°C bei den Sol-Gel-Schichten zu einer Veränderung der Schichtstruktur führt. Dazu wurden im Tauchziehverfahren SnO₂-Schichten hergestellt und für eine unterschiedlich lange Zeit bei 550°C gesintert. Als Beschichtungslösung diente eine mit 5% Antimonchlorid dotierte 0,2-molare DZD-Lösung. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 5 mm/s. Als Substrat wurde Borosilikatglas verwendet. Die Sinterdauer betrug zwischen 10 und 240 Minuten. Jede Schicht wurde nur einmal gesintert. Bestimmt wurden die Schichtdicken mittels Profilometer und die elektrischen Eigenschaften mittels van der Pauw/Hall-Messung.

In einer *dritten* Versuchsreihe wurde ein mögliches Kristallwachstum durch ein wiederholtes Tempern untersucht. Dazu wurde ein Kieselglassubstrat beschichtet und eine bestimmte Zeitdauer gesintert, anschließend wurde die Schicht röntgenographisch untersucht und aus dem gemessenen XRD-Spektren die Kristallitgröße bestimmt. Nach der Messung wurde die gleiche Probe erneut eine bestimmte Zeitdauer gesintert und wiederum die Kristallitgröße röntgenographisch bestimmt. Dieses Vorgehen wurde bis zu 5 Mal wiederholt. Zum Vergleich dazu wurde ein Kieselglassubstrat beschichtet und gesintert. An dieser Schicht wurde eine XRD-Messung durchgeführt und aus den gemessenen Spektren die Kristallitgröße berechnet. Danach wurde diese Probe dann allerdings nicht noch einmal gesintert. Zur Untersuchung einer längeren Sinterdauer wurde eine neue Probe hergestellt und diese für eine längere Zeitdauer gesintert. Anschließend wurde an dieser Schicht eine XRD-Messung durchgeführt und aus den gemessenen XRD-Spektren die Kristallitgröße bestimmt. Die Proben in dieser letzten Versuchsreihe erfuhren also jeweils nur eine Temperaturbehandlung im Gegensatz zu den Proben der vorherigen Versuchsreihe, die mehrere Temperaturbehandlungen erfuhren.

Für alle Behandlungsmethoden wurde als Beschichtungslösung eine mit 5% Antimonchlorid dotierte 0,2-molare DZD-Lösung verwendet. Die Schichten wurden im Tauchziehverfahren auf Kieselglasobjektträger hergestellt. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 5 mm/s. Die Sinter-temperatur in dieser Versuchsreihe betrug 700°C bzw. 900°C. Bestimmt wurden die Kristallitgrößen aus den XRD-Spektren. Schichtdicke und elektrische Eigenschaften wurden nicht bestimmt.

4.1.4.1 Morphologie

Schichtdicke

Abbildung 39 zeigt die mittels Profilometrie gemessenen Schichtdicken in Abhängigkeit von der Sinterzeit, für die bei 1000°C gesinterten Einzel- bzw. Doppelschichten der *ersten* Versuchsreihe.

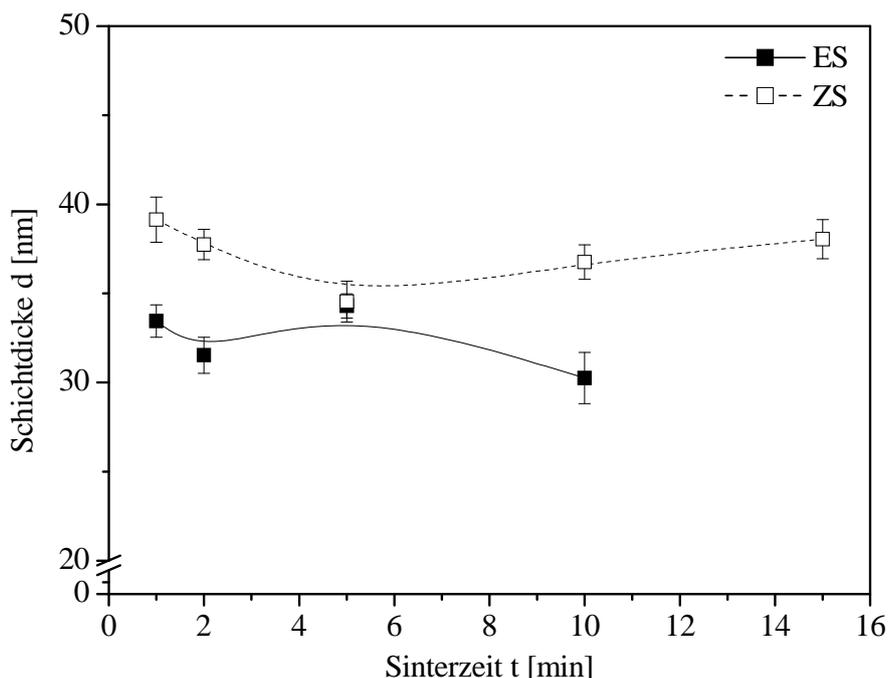


Abb. 39: Einfluss der Sinterzeit auf die Schichtdicke von Sb-dotierten SnO₂-Einzel- und Doppelschichten gesintert bei 1000°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD 5% Antimondotierung, Substrat: Kieselglas

Nach einer Sinterzeit von 1 Minute sind die Schichten bereits so weit ausgebildet, dass problemlos die Schichtdicke gemessen werden kann. Eine signifikante Abnahme der Schichtdicke mit zunehmender Sinterdauer ist bei den Einzelschichten nicht erkennbar. Länger als 10 Minuten kann die Einzelschicht allerdings nicht gesintert werden. Ab dieser Sinterdauer

beginnt die Rissbildung (erkennbar während der Schichtdickenmessung am Profilometer). Eine Schichtdickenmessung ist dann nicht mehr möglich. Die gemessene Schichtdicke bei den Doppelschichten zeigt ebenfalls keine signifikante Änderung mit zunehmender Sinterdauer. Allerdings kann eine Doppelschicht länger als 10 Minuten gesintert werden, ohne dass eine Rissbildung beobachtbar ist.

Das Nichtvorhandensein der Risse in den Doppelschichten könnte dadurch erklärt werden, dass die Risse, die nach dem ersten Sintervorgang entstanden sind, durch das zweite Beschichten aufgefüllt werden. Eine andere Erklärung ist, dass die Schichtdicke der Einzelschicht zu hoch ist und dass durch die Wahl einer niedrigeren Ziehgeschwindigkeit, wie bei den Doppelschichten, und damit einer geringeren Schichtdicke die Risse nicht mehr auftreten. Eventuell ist die Differenz des Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht zu unterschiedlich, so dass die Schichten, die direkt auf das Substrat aufgebracht werden, reißen, während die Schichten, die auf eine SnO₂-Schicht aufgetragen werden, nicht reißen, da deren Ausdehnungskoeffizient gleich ist. Bei sehr kurzen Sinterzeiten macht sich die Differenz des Ausdehnungskoeffizienten nicht bemerkbar. Bei den Doppelschichten kann anhand der Messungen nicht unterschieden werden, ob die untere Schicht gerissen ist und nur die obere rissfrei ist, oder ob beide Schichten rissfrei sind.

Die Versuchsreihe zeigt, dass die Sinterdauer bei 1000°C keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Schichtdicke hat. Eine möglichst kurze Sinterdauer kann bei hohen Temperaturen eine Rissbildung von Einzelschichten vermeiden, und je geringer die Schichtdicke ist, umso länger kann die Sinterdauer gewählt werden.

Abbildung 40 zeigt die mittels Profilometer gemessene Schichtdicke in Abhängigkeit von der Sinterdauer für Schichten der *zweiten* Versuchsreihe, die bei einer Sintertemperatur von 550°C ausgebildet wurden.

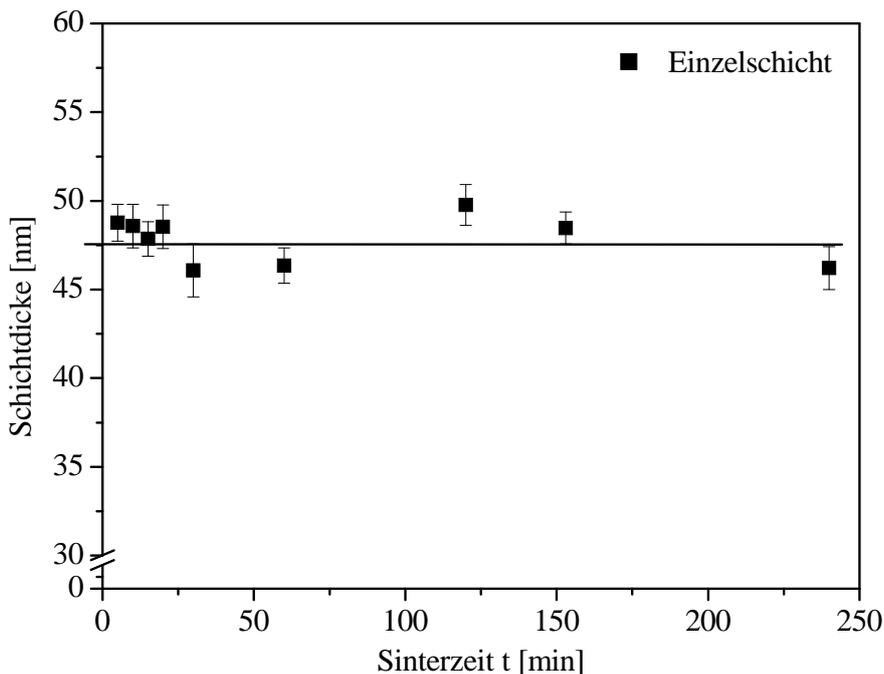


Abb. 40: Einfluss der Sinterzeit auf die Schichtdicke von Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Schichtdicke verändert sich nicht signifikant mit zunehmender Sinterdauer. Die geringen Schwankungen der Schichtdicke können darauf zurückgeführt werden, dass die Klimabedingungen während des Beschichtens nicht hinreichend konstant gehalten werden konnten. Eine zunehmende Verdichtung der Schichten mit längerer Sinterdauer ist jedenfalls im untersuchten Bereich der Sinterdauer nicht zu beobachten. Die Schichten sind homogen. Es konnten auch bei langer Sinterdauer keine Risse während der Schichtdickenmessung am Profilometer beobachtet werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Schichtdicke der SnO_2 -Schichten bei einer Sintertemperatur von 550°C unabhängig von der Sinterdauer ist. Ist das Netzwerk erst einmal gebildet, so verändert es sich bei dieser Sintertemperatur nicht mehr, es kommt zu keiner weiteren Verdichtung. Die minimale notwendige Sinterdauer, um die Schichten bei einer Sintertemperatur von 550°C vollständig auszubilden, liegt bei ca. 10 Minuten.

Abbildung 41 zeigt die aus den XRD-Spektren berechneten Kristallitgrößen in Abhängigkeit von der Sinterdauer für die Schichten der *dritten* Versuchsreihe, die bei Sintertemperaturen von 700°C und 900°C getempert wurden (geschlossene Symbole) bzw. für Schichten, die zum Vergleich bei 700°C und 900°C eine unterschiedlich lange Zeitdauer getempert wurden (offene Symbole).

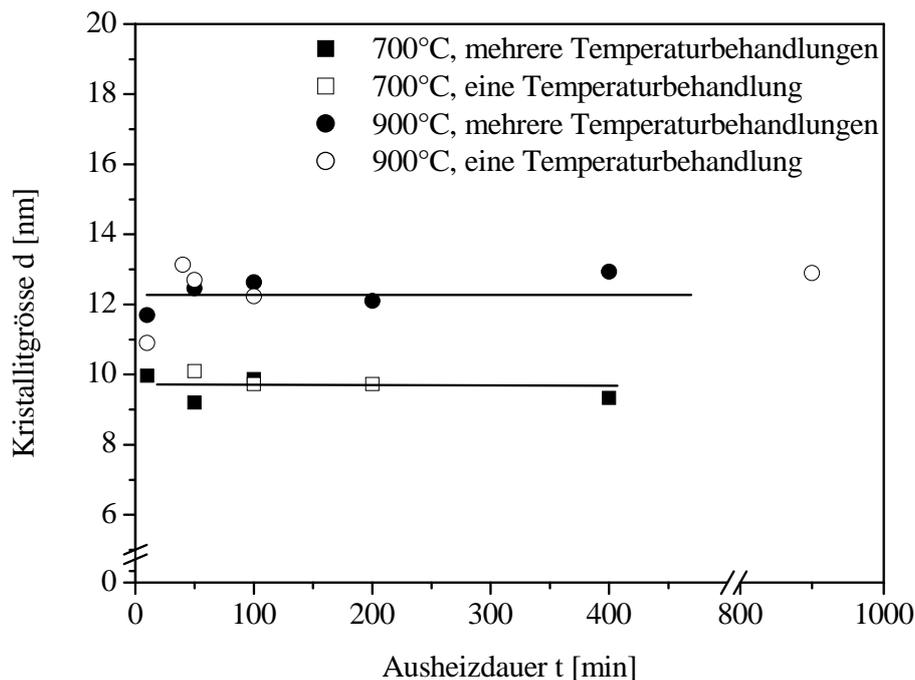


Abb. 41: Einfluss der Ausheizdauer auf die Kristallitgröße von unterschiedlich lange gesinterten Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten bei Sintertemperaturen von 700°C und 900°C
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Kieselglas

Die Kristallitgröße der mehrfach getemperten Proben verändert sich mit zunehmender Sinterdauer nicht, unabhängig von der gewählten Sintertemperatur. Gleiches gilt für die Kristallitgröße der Schichten, die nur eine Temperaturbehandlung erfahren haben. Auch hier bleibt die Kristallitgröße nahezu konstant. Die Kristallitgröße liegt sowohl bei den mehrfach getemperten als auch bei den nur einmal gesinterten Proben bei ca. 9 nm für eine Sintertemperatur von 700°C bzw. bei ca. 12 nm für eine Sintertemperatur von 900°C . Ein Kristallitwachstum aufgrund eines nachträglichen Temperns oder einer längeren Sinterdauer ist in dem untersuchten Bereich nicht zu beobachten.

Zusammenfassend für die drei Versuchsreihen kann festgehalten werden, dass die Sinterdauer nur so lange eine Rolle spielt, bis die Netzwerkbildung abgeschlossen ist. Eine längere Sinterdauer führt dann bei den untersuchten SnO_2 -Sol-Gel-Schichten zu keiner Veränderung in der Morphologie, weder kommt es zu einer weiteren Verdichtung, noch zu einem weiteren Kristallitwachstum. Ein nachträgliches Tempern der Schichten führt ebenfalls zu keiner Veränderung der Morphologie der Schichten. Die optimale Sinterdauer hängt im Wesentlichen von der Sintertemperatur ab. Bis zu einer Sintertemperatur von ca. 900°C sind in der Regel ca. 15 Minuten ausreichend. Bei Sintertemperaturen von ca. 1000°C muss eine niedrigere Sinterdauer gewählt werden (unter 5 Minuten), da längere Sinterdauern zu

Rissbildung führen. Bei Sinteremperaturen unter 1000°C tritt eine Rissbildung auch nach mehrstündigem Sintern nicht auf.

4.1.4.2 Elektrische Eigenschaften

Von den Schichten der ersten Versuchsreihe wurden die elektrischen Eigenschaften spezifischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte mittels van der Pauw/Hall-Messung bestimmt. In Abbildung 42 sind sie in Abhängigkeit von der Sinterdauer aufgetragen. Einzelschichten, die länger als 10 Minuten gesintert wurden, wiesen Risse auf, dadurch waren sinnvolle van der Pauw/Hall-Messungen an diesen Schichten nicht möglich.

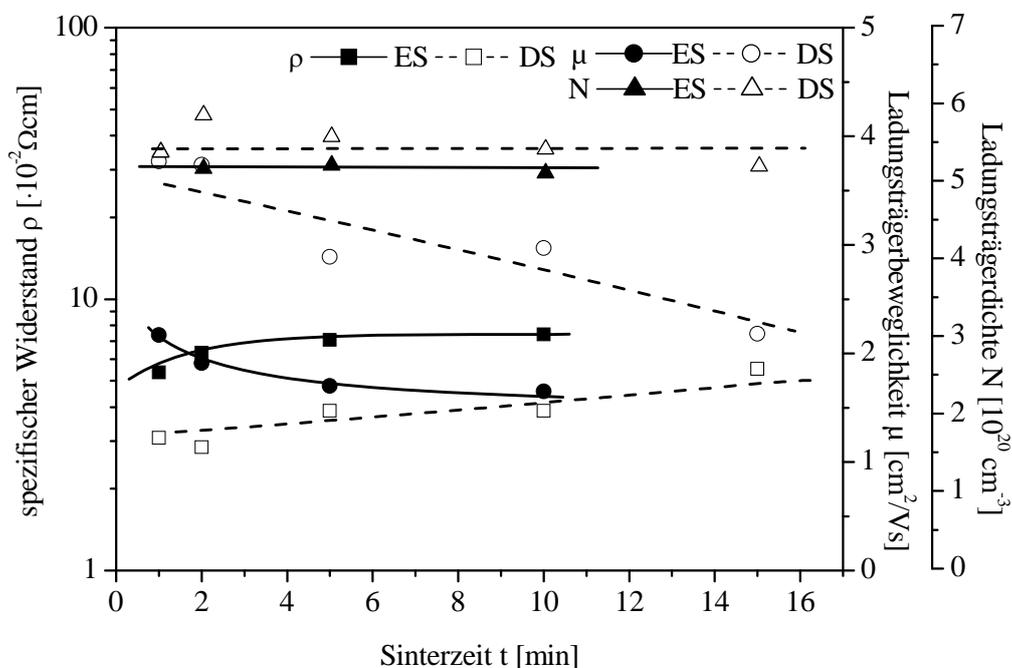


Abb. 42: Einfluss der Sinterzeit auf den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit von Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten gesintert bei 1000°C (Prozess 1); Schichtdicke ca. 30 nm Einzelschicht (ES), 36 nm Doppelschicht (DS) (Einzelschicht (ES) geschlossene Symbole, Doppelschicht (DS) offene Symbole)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Kieselglas

Der niedrigste spezifische Widerstand wird unabhängig davon, ob eine Einzel- oder Doppelschicht vorliegt, bei einer Sinterdauer von einer Minute gefunden. Mit zunehmender Sinterdauer steigt der spezifische Widerstand deutlich an. Bei der Einzelschicht steigt er von ca. $\rho = 1,6 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einer Sinterdauer von einer Minute auf ca. $\rho = 2,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einer Sinterdauer von 10 Minuten an. In der Doppelschicht verdoppelt er sich annähernd von

$\rho=3\cdot 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ bei einer Sinterdauer von einer Minute auf $\rho=5,5\cdot 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ bei einer Sinterdauer von 15 Minuten. Grund für den Anstieg des spezifischen Widerstandes ist die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Sinterdauer. Bei einer Sinterdauer von einer Minute liegt die Ladungsträgerbeweglichkeit bei ca. $\mu=2\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ in der Einzelschicht und bei ca. $\mu=3,5\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ in der Doppelschicht, bei einer Sinterdauer von 10 bzw. 15 Minuten liegt die Ladungsträgerbeweglichkeit nur noch bei ca. $\mu=1,5\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ in der Einzelschicht bzw. bei ca. $\mu=2\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ in der Doppelschicht. Die Ladungsträgerdichte bleibt dabei weitgehend konstant bei einem Wert von $N=5,2\cdot 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$.

Für die Veränderung der Ladungsträgerbeweglichkeit können aufgrund der morphologischen Untersuchung einige Effekte ausgeschlossen werden. Eine Verdichtung der Schicht konnte nicht beobachtet werden, so dass dieser Effekt sich nicht bemerkbar machen sollte. Im übrigen führt eine höhere Verdichtung zu einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit. Eine Veränderung der Kristallitgröße lässt sich ebenfalls nicht beobachten. Ein Ausdiffundieren des Antimons kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da sich die Ladungsträgerdichte nicht verändert. Würde Antimon aus der Schicht austreten, müsste die Ladungsträgerdichte sinken. Vermutlich kommt es bereits zu einer Rissbildung in den Schichten. Diese führt zu einer Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit, da Kontakte zwischen einzelnen Kristallen zerstört werden, die Ladungsträgerdichte bleibt trotz dieser Rissbildung aber konstant. Die Rissbildung ist bei kurzer Sinterdauer allerdings noch nicht so weit fortgeschritten, dass ein Stromfluss durch die Schicht und dadurch auch die Bestimmung der elektrischen Parameter mittels van der Pauw-Messung unmöglich ist.

Von den Schichten der zweiten Versuchsreihe wurden ebenfalls die elektrischen Eigenschaften spezifischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte mittels van der Pauw/Hall-Messung bestimmt. In Abbildung 43 sind sie in Abhängigkeit von der Ausheizdauer für eine Sintertemperatur von 550°C aufgetragen.

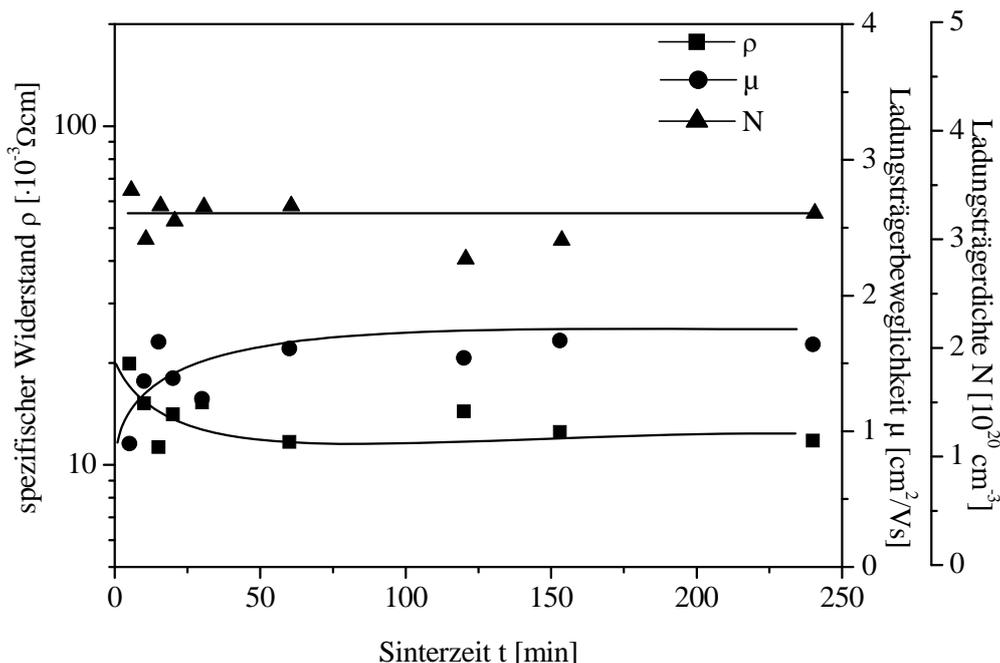


Abb. 43: Einfluss der Sinterzeit auf den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit von Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten gesintert bei 550°C (Prozess 1)
Precursor: DZD 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Der spezifische Widerstand sinkt zunächst bis zu einer Sinterdauer von 20 Minuten auf einen Wert von $\rho = 1,3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ab und verändert sich dann nicht mehr, auch nicht bei längerer Sinterdauer. Das Absinken des spezifischen Widerstands ist auf die Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit bis zu einer Sinterdauer von 15 Minuten zurückzuführen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt bis zu einer Sinterdauer von ca. 15 Minuten auf einen Wert von $\mu = 1,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an. Sie verändert sich ebenfalls nicht mehr bei einer Sinterdauer über 15 Minuten. Die Ladungsträgerdichte beeinflusst das Absinken des spezifischen Widerstandes nicht, da sie über den gesamten beobachteten Bereich mit einem Wert von ca. $N = 3,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ nahezu konstant bleibt. Die Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit ist bedingt durch die fortschreitende Ausbildung des SnO_2 -Netzwerkes, die nach ca. 15 Minuten abgeschlossen ist. Übersteigt die Sinterzeit 20 Minuten, sind keine signifikanten Änderungen der Ladungsträgerbeweglichkeit und deshalb keine Änderungen des spezifischen Widerstandes mehr zu beobachten. Auch die Ladungsträgerdichte bleibt nahezu konstant. Die Untersuchungen zeigen auch, dass die Schichten mindestens 4 Stunden bei 550°C gesintert werden können, ohne dass es zu einer Diffusion des Antimons an die Oberfläche der Kristallite bzw. an die Oberfläche der Schicht kommt. Bei dieser Sintertemperatur ist der Einfluss der Sinterdauer nur im Zeitbereich bis ca. 15 Minuten relevant. Danach ist die

Netzwerkbildung abgeschlossen, und es kommt zu keiner Veränderung der Morphologie und damit auch zu keinen Veränderungen der elektrischen Eigenschaften der Schichten. Eine Sinterdauer von 15 Minuten ist bei 550°C völlig ausreichend. Die gefundenen Ergebnisse bestätigen die in Vorversuchen mit Hilfe des 4-Punkt-Messgeräts bestimmte optimale Sinterdauer von 15 Minuten, die als Sinterdauer bei 550°C zur Untersuchung anderer Parameter ausgewählt wurde. Eine längere Sinterzeit führt bei einer Sintertemperatur von 550°C nicht dazu, dass größere Kristallite entstehen. Für die Größe der Kristallite ist nur die Höhe der gewählten Sintertemperatur von Bedeutung.

Zusammenfassend kann folgendes hinsichtlich der Sinterdauer festgehalten werden:

- *Bei Sintertemperaturen von 1000°C kann durch eine sehr kurze Sinterzeit (1 Minute) oder sehr dünne Einzelschichten eine Rissbildung vermieden werden.*
- *Ein Kristallitwachstum kann in den Schichten durch längere Sinterdauer nicht initiiert werden.*
- *Bei einer Sintertemperatur von 550°C findet nach ca. 15 Minuten Sinterzeit keinerlei Veränderung der Morphologie der Schicht statt.*
- *Entscheidend für die Kristallitgröße ist die Sintertemperatur und nicht die Sinterdauer.*
- *Nachträgliches Tempern führt zur keiner morphologischen Veränderung der Schicht.*

4.1.4.3 Transmission

Abbildung 44 zeigt die gemessenen Transmissionsspektren für drei SnO₂ Einzelschichten, die unterschiedlich lange (5 Minuten, 60 Minuten und 240 Minuten) bei 550°C gesintert wurden. Die Transmissionsmessung erfolgte an einem beidseitig beschichteten Substrat. Zusätzlich zeigt die Abbildung das Spektrum eines unbeschichteten Borosilikatglassubstrates.

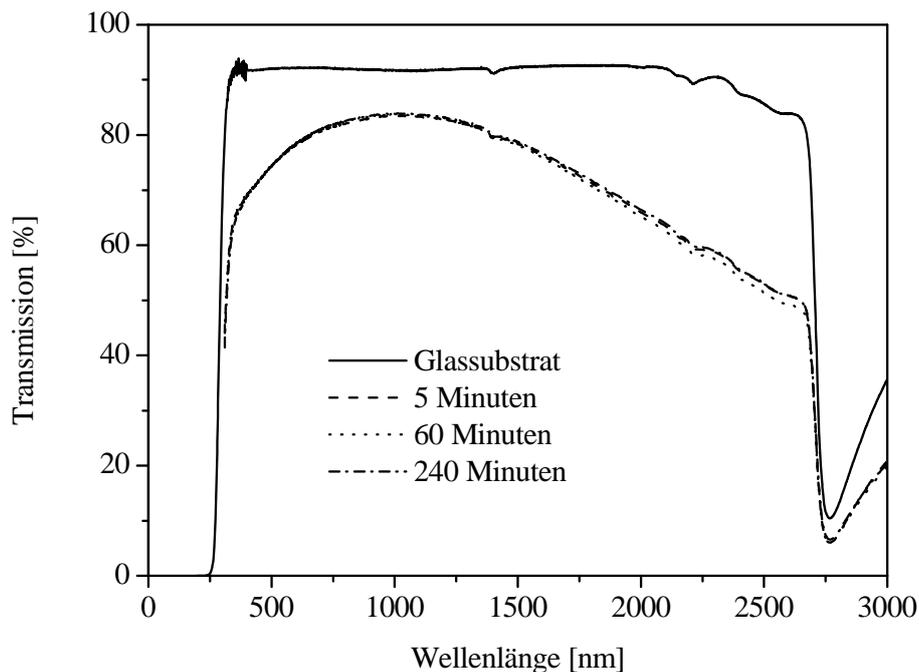


Abb. 44: Einfluss der Sinterzeit auf die Transmission von Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten gesintert bei 550°C (Prozess 1)
Precursor: DZD 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt bei allen drei Schichten unabhängig von der Sinterdauer bei über 80 %. Eine Veränderung der Transmission durch Veränderung der Ausheizdauer kann nicht beobachtet werden.

4.1.5 Heizrate

In den bisherigen Untersuchungen wurden die Proben immer sofort in den heißen Ofen gestellt. Die Zeit, die vergeht, bis die Probe die endgültige Sintertemperatur erreicht hatte, war deshalb bei allen Proben konstant. Diese Zeit ist allerdings ein Parameter, der die Eigenschaften von dünnen oxidischen Schichten beeinflussen kann [162] [163]. Das Verhältnis der Temperaturänderung mit der Zeit wird als Heizrate τ_r bezeichnet. Die Heizraten, die beim direkten Ausheizen der Schichten im Ofen erreicht werden, liegen bei ca. $\tau_r=1-2$ K/s. Niedrigere Heizraten erreicht man, wenn die Probe in einen nicht aufgeheizten Ofen gestellt werden. Dann liegen die Heizraten bei ca. $\tau_r=0,2$ K/s. Höhere Heizraten sind mit der Schichtausbildung im Ofen nicht möglich, so dass die Untersuchung des Einflusses der Heizrate auf die morphologischen und elektrischen Eigenschaften der SnO_2 -Schichten alleine durch eine Ofensinterung wenig sinnvoll ist. Durch Verwendung eines CO_2 -Lasers zur Verdichtung der Schichten können aber sehr viel höhere Heizraten erreicht werden [164]. Es sind Heizraten

bis $\tau_r=4300\text{K/s}$ realisierbar. Durch Verwendung beider Sintermethoden Ofen und CO_2 -Laser kann so ein Spektrum der Heizrate τ_r von 0,2 K/s bis ca. 4000 k/s untersucht werden. In diesem Kapitel werden die Veränderungen der Morphologie der Schichten in Abhängigkeit von der Heizrate und der Gesamtsinterzeit diskutiert. Als Sintertemperatur wurde 540°C gewählt, sowohl für die Ausbildung mittels Lasers als auch mittels Ofen.

Das Ausbilden der Schichten mittels Lasers erfolgte in 2 verschiedenen Modi. Zum einen wurde mit einer „single spot“-Einstellung (L_s) des Lasers gearbeitet. Dabei wird der Laserstrahl direkt auf die Schicht gerichtet [165]. Aus der Zeit, die benötigt wird, um die endgültige Sintertemperatur von 540°C zu erreichen, kann die Heizrate bestimmt werden. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Pyrometers gemessen. Mit dieser Einstellung können Heizraten zwischen ca. $\tau_r=8$ bis 500 K/s untersucht werden. Die Gesamtsinterzeit τ_t setzt sich bei dieser Methode aus der Summe der Zeit zusammen, die benötigt wird, um die Sintertemperatur von 540°C zu erreichen, und der Zeit, bei der die Sintertemperatur konstant bleibt.

Der andere Modus ist der sogenannten Fast scan mode (L_f). Dabei wird der Laserstrahl stark fokussiert und mit Hilfe eines rotierenden Spiegels über die auszubildende Schicht geführt [165]. Beim Fast scan mode können Heizraten zwischen $\tau_r=2600\text{K/s}$ bis 4000 K/s untersucht werden. Die Gesamtsinterzeit τ_t entspricht beim Fast scan mode prozessbedingt der Aufheizzeit.

Die Verdichtung im Ofen erfolgte einmal durch ein direktes Einbringen der Schichten in den 540°C heißen Ofen. Hier konnte die Heizrate nicht genau bestimmt werden. Sie wurde auf ca. 1 K/s geschätzt. Die Gesamtsinterzeit ist gleich der Zeit, die sich die Probe im Ofen befindet, da eine eindeutige Unterscheidung von Aufheizphase und Sinterphase nicht möglich ist. Zum anderen erfolgte die Verdichtung durch Einbringen der vorgetrockneten Schichten in einen nicht aufgeheizten Ofen, der erst nach dem Einbringen der Schichten auf 540°C aufgeheizt wurde. Hier beträgt die Heizrate 0,2 K/s. Die Gesamtsinterzeit τ_t setzt sich hier wieder aus Aufheizzeit und Zeit bei konstanter Sintertemperatur zusammen.

Als Beschichtungslösung für die SnO_2 -Einzelschichten diente eine mit 5 mol% SbCl_3 dotierte 0,5-molare ethanolische DZD-Lösung. Die Herstellung der Schichten erfolgte im Dip-Coatingverfahren auf Kieselglasobjektträger. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 5 mm/s. Anschließend wurden die Schichten für 10 Minuten bei 50°C in einem Trockenschrank getrocknet, da dies für Schichten, die mit dem Laser verdichtet werden, prozessbedingt not-

wendig ist. Damit die Schichten vergleichbar sind, wurden auch die Schichten vorgetrocknet, die anschließend im Ofen gesintert wurden. Schließlich erfolgte die Sinterung der Schichten mit Hilfe des Lasers oder im Ofen.

4.1.5.1 Morphologie

Schichtdicke

Abbildung 45 zeigt die mittels Profilometer gemessene Schichtdicke der untersuchten Proben in Abhängigkeit von der Gesamtsinterzeit τ_t . Dargestellt sind die Schichtdicken von zwei Schichten, die mit dem Laser mit Heizraten von $\tau_r=2600$ K/s und 4300 K/s ausgebildet wurden, und von zwei Schichten, die im Ofen mit Heizraten von $\tau_r=0,2$ K/s und 1 K/s ausgebildet wurden. Bei den Ofenproben ist zusätzlich die Veränderung der Schichtdicke mit zunehmender Gesamtsinterzeit aufgetragen. Die gestrichelte Linie gibt die Ausgangsgelfilmdicke nach der 10-minütigen Trockenzeit im Trockenschrank bei 50°C an. Sie betrug 158 nm.

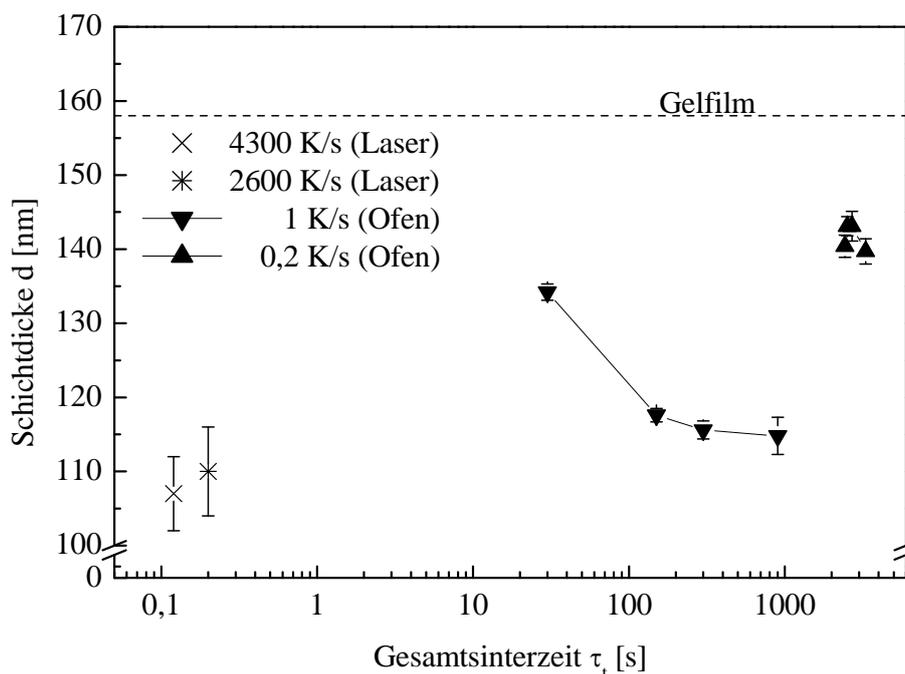


Abb. 45: Schichtdicke in Abhängigkeit von der Gesamtsinterzeit bei verschiedenen Heizraten für mit dem Laser und im Ofen Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten gesintert bei einer Temperatur von 540°C
Precursor: DZD 5% Antimondotierung, Substrat: Kieselglas

Durch Ausbildung des Gelfilms mit Hilfe des Lasers verringert sich die Schichtdicke von 157 nm (Gelfilm) auf 107 nm bei einer Heizrate von $\tau_r=4300$ K/s bzw. auf 110 nm bei einer Heizrate von $\tau_r=2600$ K/s. Die Schrumpfung der Schichten beträgt dabei ca. 45%. Beim

direkten Ausheizen der Schicht im Ofen beträgt die Schichtdicke nach ca. 15 Minuten Gesamtsinterzeit 115 nm, was einer Schrumpfung um ca. 35% entspricht. Die Schichtdicke liegt damit ca. 7% unter der Schichtdicke der laserverdichteten Schicht bei hoher Heizrate. Am geringsten ist die Schrumpfung des Gelfilms, wenn die Heizrate $\tau_r=0,2$ K/s beträgt. Die Schichtdicke dieser Schichten 15 Minuten nach Erreichen der endgültigen Sinterzeit beträgt ca. 140 nm. Das entspricht einer Schrumpfung von nur 12%.

Auffällig ist, dass die Zeit bis zur vollständigen Ausbildung der Schichten im Ofen sehr viel höher ist als beim Laser. Während bei der Laserverdichtung bereits nach weniger als einer Sekunde die Schicht vollständig ausgebildet ist, ist im Ofen nach 20 Sekunden die Schichtausbildung der direkt ausgeheizten Schichten bei weitem noch nicht abgeschlossen. Die Schichtdicke beträgt hier noch 135 nm. Erst nach ca. 15 Minuten ist die Schichtausbildung abgeschlossen und die endgültige Schichtdicke ist erreicht. Eine weitere Erhöhung der Gesamtsinterzeit ändert die Schichtdicke nur noch geringfügig.

Die geringere Schrumpfung der im Ofen gesinterten Proben, besonders der Proben mit einer Heizrate von $\tau_r=0,2$ K/s, lässt auf eine porösere Struktur der Schichten im Vergleich zu den Laserproben schließen. Durchgeführte Rutherford Back Scattering (RBS)-Dichtemessungen bestätigen diese Annahme. Tabelle 3 zeigt die mittels RBS gemessenen Dichten für eine mit dem Laser ausgebildete Probe mit einer Heizrate von $\tau_r=4300$ K/s und für eine Schicht, die im Ofen mit einer Heizrate von $\tau_r=1-2$ K/s ausgebildet wurde.

Tab. 3: Rutherford Back Scattering (RBS)-Dichtemessungen einer für 15 Minuten bei 540°C direkt ausgeheizten Ofenprobe und einer Fast Scan-Laser-Probe.

Prozess	Dichte [g/mm ³]	Vergleich Bulkdicke mit reinen SnO ₂ [%]
Laser (4300K/s)	4,8	68
Ofen (1-2K/s)	3,2	45

Für im Ofen gesinterte Schichten wird die Dichte mit $\rho_{\text{mas}}=3,2$ g/mm³ bestimmt, dagegen liegt die Dichte der mittels Lasers gesinterten Schichten ($\tau_r=4300$ K/s) bei einem Wert von $\rho_{\text{mas}}=4,8$ g/mm³ [155]. Bezieht man die Werte auf die Massendichte von SnO₂-Einkristallen, die bei $\rho_{\text{mas}}=7$ g/cm³ liegt, erhält man für die Bulkdicke der Proben im Vergleich zu reinem SnO₂ einen Wert von 45% für die direkt im Ofen gesinterten Proben und einen Wert von 68% für die lasergesinterten Proben.

Eine höhere Heizrate bedingt nicht nur eine stärkere Schrumpfung der Schichten, sondern auch ein größeres Kristallitwachstum, was Tabelle 4 zeigt. Sie zeigt die aus XRD-Aufnahmen berechneten Kristallitgrößen für zwei Schichten, die mit dem Laser mit Heizraten von $\tau_r=4300$ K/s bzw. 2600 K/s ausgebildet wurden, sowie für zwei Schichten, die im Ofen mit Heizraten von $\tau_r=1-2$ K/s bzw. 0,2 K/s ausgebildet wurden.

Tab. 4: Kristallitgröße für Proben mit verschiedenen Heizraten

Prozess	Kristallitgröße [nm]
Laser (4300K/s)	12
Laser (2600K/s)	8
Ofen (1-2K/s)	5-6
Ofen (0,2K/s)	5-6

Vergleicht man die Kristallitgröße in den hergestellten Schichten, so liegt diese bei beiden im Ofen gesinterten Proben bei ca. 5-6 nm, unabhängig von der verwendeten Heizrate. Bei Schichten, die durch Sintern mittels des Lasers mit einer Heizrate von $\tau_r=2600$ K/s hergestellt wurden, ergibt sich dagegen ein Wert von 8 nm. Bei noch höheren Heizraten von 4300 K/s wird sogar ein mittlerer Kristallitdurchmesser von 12 nm gemessen. Bestätigt wird der Unterschied der Schichtmorphologie und der Kristallitgrößen durch HRTEM-Aufnahmen der verschiedenen Schichten.

Abbildung 46 zeigt HRTEM-Aufnahmen von drei Proben, die mit verschiedenen Heizraten τ_r (a) 0,2 K/s, b) 1-2 K/s und c) 2600 K/s) ausgebildet wurden.

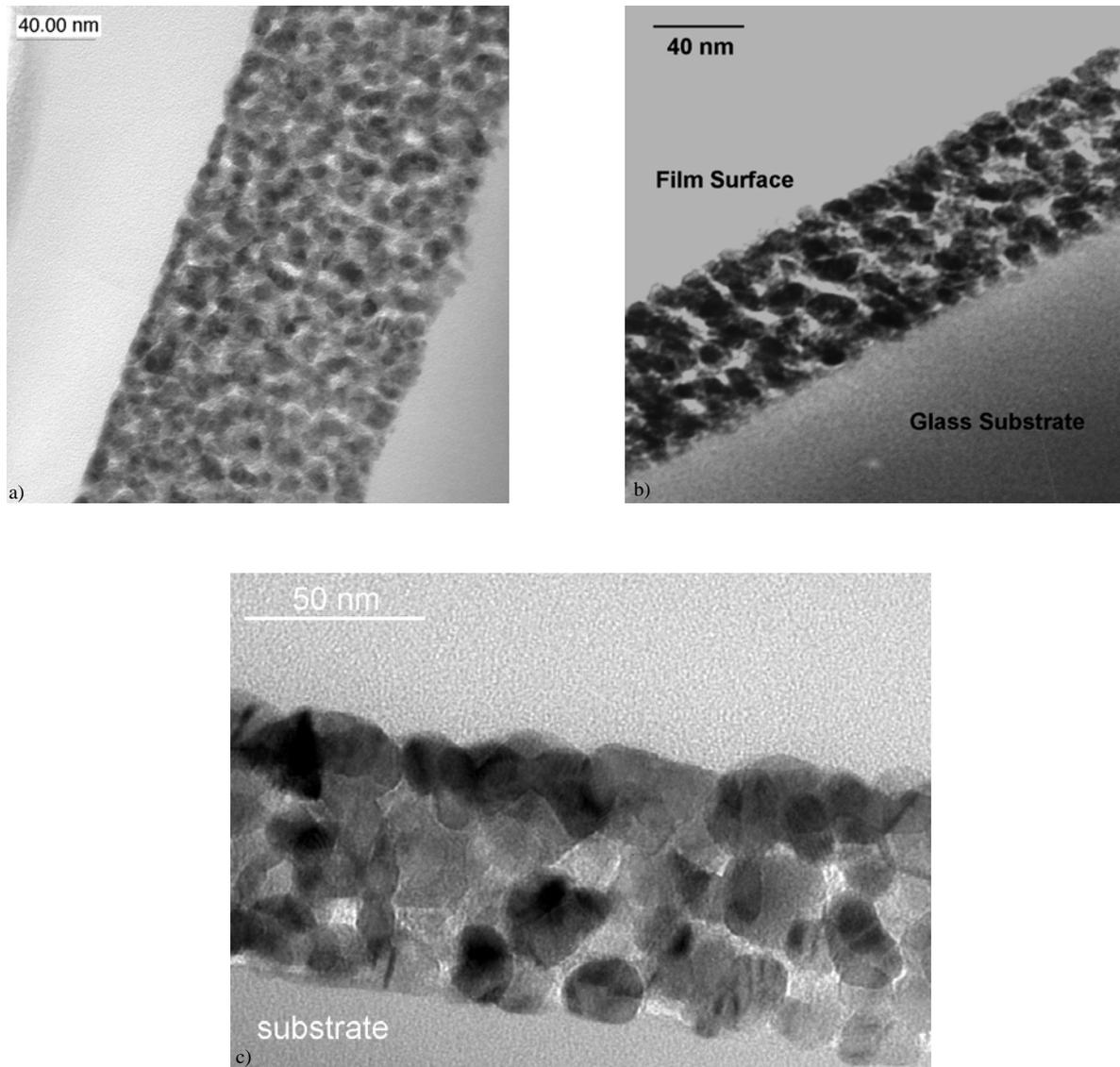


Abb. 46: a) HRTEM-Querschnittsaufnahme einer Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschicht gesintert mit einer Heizrate von 0,2K/s im Ofen. Endtemperatur 540°C
 b) HRTEM-Querschnittsaufnahme einer Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschicht gesintert mit einer Heizrate von 1-2K/s im Ofen bei einer Temperatur von 550°C für 15 min (Prozess 1)
 c) HRTEM-Querschnittsaufnahme einer Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschicht gesintert mit einer Heizrate von 2600 K/s im Fast scan mode (Laser)
 Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: a) und b) Borosilikatglas, c) Kieselglas

Abbildung 46 a) zeigt die mit einer Heizrate von $\tau_r=0,2$ K/s im Ofen gesinterte Probe. Die Schicht besitzt eine homogene, lockere Struktur. Sie ist aus kleinen Kristalliten aufgebaut. Deutlich erkennbar sind zahlreiche Poren. Die Aufnahme zeigt eine nicht sehr stark

verdichtete Schicht, was aufgrund der gemessenen Schichtdicke dieser Probe zu erwarten war.

Abbildung 46 b) zeigt zum Vergleich eine Ofenschicht, die direkt im heißen Ofen ausgebildet wurde (Heizrate $\tau_r=1-2$ K/s). Die Schicht besteht ebenfalls aus kleinen Kristalliten durchsetzt mit zahlreichen Poren. Allerdings kann an der Oberfläche der Schicht eine etwas dichtere Schicht erkannt werden. Die Schicht ist ebenfalls homogen und scheint im Vergleich zur vorherigen Probe eine etwas größere Dichte zu besitzen.

Einen deutlichen Unterschied zu den zwei vorherigen Abbildungen zeigt Abbildung 46 c). Sie zeigt eine Laserprobe, die mit einer Heizrate von $\tau_r=2600$ K/s gesintert wurde. Bei dieser Aufnahme sind deutlich größere Kristallite zu erkennen. Die Schicht ist dichter und es sind weniger Poren vorhanden als bei den Ofenproben. Dagegen ist die Schicht nicht so homogen wie die Ofenprobe bei niedriger Heizrate. Dies ist besonders gut an der Oberfläche der Schicht erkennbar.

Die unterschiedlichen Heizraten bewirken unterschiedliche Verdichtungen der Schichten und unterschiedliche Größen der Kristallite. Diese Unterschiede beruhen auf verschiedenen Effekten. Grund für die größeren Kristallite und höheren Massendichten bei der Schichtausbildung ist die Wechselwirkung von Nukleation (Keimbildung) und Kristallitwachstum während des Sinterns, die bei den verschiedenen Heizraten unterschiedlich abläuft. Bei niedrigen Temperaturen findet verstärkt Nukleation statt, dagegen wird bei hohen Temperaturen das Kristallwachstum favorisiert [166] [163]. Bei der niedrigen Heizrate (Ofen) können sich viele Kristallisationskeime bilden. Diese können bei höheren Temperaturen nur noch in geringem Maße wachsen, da ihnen in ihrer Umgebung nur wenig Raum, der mit umsetzbarem Material versehen ist, zur Verfügung steht [167]. Bei hohen Heizraten (Laser) durchläuft man dieses Gebiet des Phasenraumes sehr schnell. Es können sich nur wenige Kristallisationskeime bilden, die aber dann in der Lage sind, bei höheren Temperaturen stark zu wachsen, da sie in ein großes Volumen aus verdichtetem amorphen Material eingebettet sind [168].

Die unterschiedliche Schichtstruktur der beiden im Ofen gesinterten Proben kann wie folgt erklärt werden. Bei Schichten, die direkt in einen auf 540°C vorgeheizten Ofen gestellt werden, bildet sich eine höher verdichtete Schicht an der Oberfläche (10 nm), da dieser Teil des Gelfilms durch Wärmestrahlung innerhalb sehr kurzer Zeit aufgeheizt wird [169, 170]. Die Erwärmung im Inneren durch Wärmeleitung erfolgt dagegen erheblich langsamer,

deshalb ist dort die Verdichtung geringer. Es entsteht eine Schichtdoppelstruktur. Bei Schichten, die in einem Ofen in 40 Minuten von RT auf 540°C gebracht wurden, kann sich keine Schichtdoppelstruktur ausbilden, da die Oberflächenbereiche und die inneren Bereich gleich langsam aufgeheizt werden. Eine Schichtdoppelstruktur kann nicht erkannt werden.

Die hier angesprochene Schichtdoppelstruktur ist bei den Einzelschichten nur sehr schwer erkennbar. Sehr viel deutlicher kann die Schichtdoppelstruktur in Mehrschichtsystemen erkannt werden (siehe Kapitel 4.2). Dort wird der Effekt ausführlicher diskutiert.

4.1.5.2 Elektrische Eigenschaften

Die durch die gewählte Heizrate gefundenen Unterschiede in der Morphologie der SnO₂:Sb-Schichten sollten sich auf die elektrischen Eigenschaften wie z.B. den Flächenwiderstand der Schichten auswirken. Dazu wurde mit Hilfe der 4-Punkt Messmethode der Flächenwiderstand verschiedener Schichten bestimmt.

Abbildung 47 zeigt den gemessenen Flächenwiderstand R_{\square} von Schichten, die mit verschiedenen Heizraten gesintert wurden.

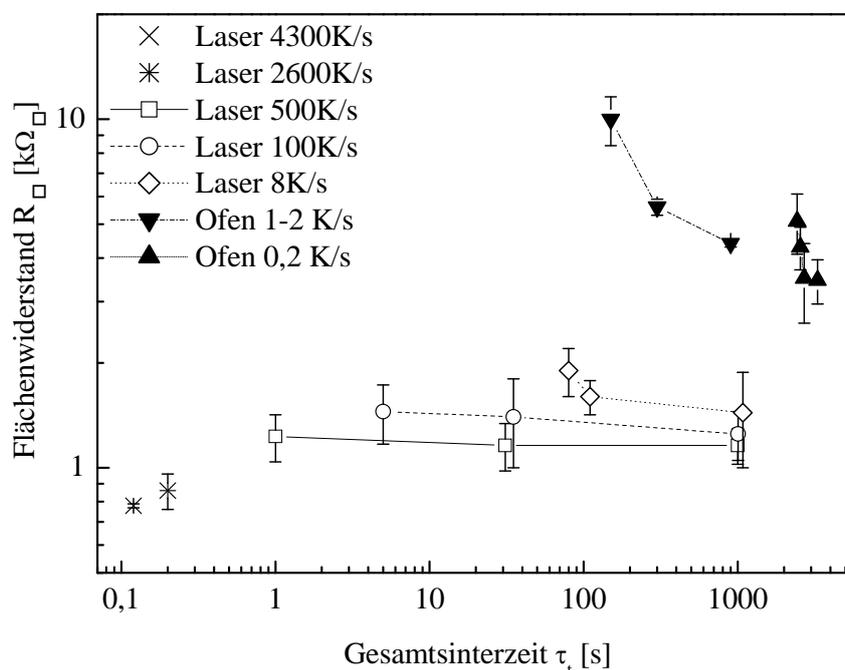


Abb. 47: Einfluss von Heizrate und Sinterzeit auf den Schichtwiderstand R_{\square} von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten ausgebildet im Fast scan mode, im Single spot mode und im Ofen
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Kieselglas

Vermessen wurden Schichten, die mit dem Laser mit Heizraten von $\tau_r=2600$ K/s und $\tau_r=4300$ K/s (Fast scan mode) ausgebildet wurden, daneben Schichten, die mit dem Laser mit

einer Heizrate τ_r von 8 K/s, 100 K/s und 500 K/s (Single spot mode) verdichtet wurden, sowie Schichten, die im Ofen mit Heizraten von $\tau_r=0,2$ K/s bzw. 1-2 K/s ausgebildet wurden. Bei den Single spot mode- und den Ofenproben ist zusätzlich die Veränderung des Flächenwiderstandes mit zunehmender Gesamtinterzeit aufgetragen. Bei den Single spot mode-Proben entsprechen die beiden letzten Punkte jeder Serie einer Sinterzeit von $\tau_t=30$ s bzw. 1000 s nach dem Erreichen der Sintertemperatur von 540°C.

Der Flächenwiderstand R_{\square} sinkt mit steigender Heizrate von $5 \text{ k}\Omega_{\square}$ ($\tau_r=2400$ s, Heizrate $\tau_r=0,2$ K/s, Ofen) auf $800 \Omega_{\square}$ ($\tau_t=0,12$ s, τ_r =Heizrate 4300 K/s, Laser) ab. Deutlich erkennbar ist der Einfluss der Sinterzeit τ_t auf den Flächenwiderstand bei den niedrigen Heizraten im Ofen. Dort nimmt R_{\square} bei einer Heizrate von 0,2 K/s mit längerer Sinterzeit um einen Faktor von 1,5 ab, während er bei Laserproben mit Heizraten zwischen $\tau_r=100$ bis 500 K/s mit längerer Sinterzeit annähernd konstant bleibt. Am Ende liegt der Wert von R_{\square} für niedrige Heizraten ($\tau_r=0,2$ K/s) bei ca. $3 \text{ k}\Omega_{\square}$ und bei Heizraten von $\tau_r=100$ bis 500 K/s bei ca. $1 \text{ k}\Omega_{\square}$.

Man entnimmt den Werten, dass nicht allein die Sintertemperatur, sondern auch die Art des Energieeintrags die Dichte der Schichten beeinflusst. Dies dürfte primär auf die Heizrate zurückzuführen sein.

4.1.6 Vortrocknen

Oxidische Schichten werden oft bei Temperaturen deutlich unterhalb der eigentlichen Sintertemperatur vorgetrocknet. Das Vortrocknen dient dazu, dass ein großer Teil des Lösungsmittels ausgetrieben wird und die Gelbildung initiiert wird (siehe Kapitel 2.1.3).

In den bisher beschriebenen Untersuchungen wurden die Schichten ca. 1 Minute über der Beschichtungslösung, unmittelbar nach dem Tauchziehprozess bei Raumtemperatur hängen gelassen. Dies dient dazu, dass nichthaftende Beschichtungslösung vollständig vom Substrat abläuft und die resultierenden Schichten homogen sind. Anschließend wurden die Schichten direkt in einem auf 550°C aufgeheizten Ofen gesintert. Während des Ablaufvorgangs findet gleichzeitig ein Trockenvorgang bei Raumtemperatur statt. Ein Vortrocknen bei Temperaturen, die höher als RT sind, soll in diesem Kapitel untersucht werden.

Durch das Vortrocknen können das Lösungsmittel und andere flüchtige Stoffe langsamer aus der Schicht herausgetrieben werden und die Teilchen bleiben länger beweglich. Beides

könnte die Schichtstruktur dahingehend verändern, dass die Freiräume, die das Lösungsmittel hinterlässt, besser aufgefüllt werden, was sich in einer Erhöhung der Dichte der Schicht und damit in einer Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit bemerkbar machen sollte.

Um die morphologischen und elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Vortrocknen zu untersuchen, wurden Einzelschichten im Tauchzierverfahren hergestellt. Als Beschichtungslösung diente eine mit 5% Antimonchlorid dotierte 0,2-molare DZD-Lösung. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 5mm/s. Jeweils eine Schicht wurde bei Temperaturen zwischen 50°C und 400°C 15 Minuten vorgetrocknet, bei Temperaturen bis 250°C im Trockenschrank, ab 250°C in einem Sinterofen. Anschließend wurden die Schichten 15 Minuten bei 550°C gesintert. Zusätzlich wurde eine Schicht ohne Vortrocknen 30 Minuten bei 550°C gesintert.

Die Schichtdicke, die Kristallitgrößen sowie die elektrischen Eigenschaften der Schichten wurden bestimmt.

4.1.6.1 Morphologie

Schichtdicke

Abbildung 48 zeigt die mittels Profilometer gemessene Schichtdicke in Abhängigkeit von der Vortrocknungstemperatur für die Einzelschichten. Die offenen Symbole entsprechen dabei den vorgetrockneten Schichten in einem Bereich von 100°C bis 400°C, das geschlossene Symbol entspricht der direkt bei 550°C ausgeheizten Schicht.

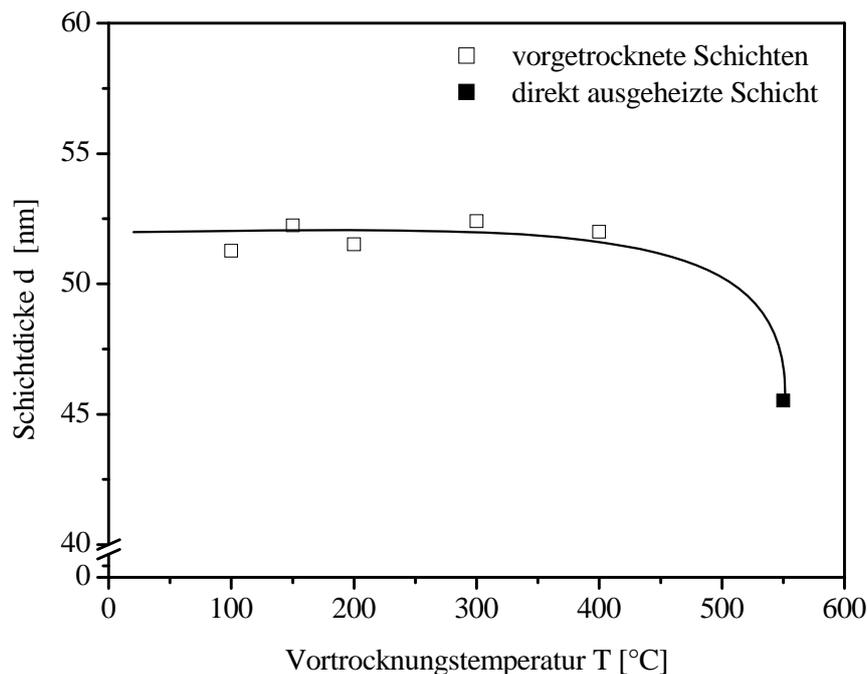


Abb. 48: Schichtdicke in Abhängigkeit von der Vortrocknungstemperatur von Sb-dotierten SnO_2 -Einschichtsystemen gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 2)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Schichtdicke der vorgetrockneten Schichten ändert sich nicht, unabhängig von der gewählten Vortrocknungstemperatur. Sie liegt bei allen vorgetrockneten Schichten konstant bei ca. 52 nm. Eine deutliche niedrigere Schichtdicke besitzt die direkt ausgeheizte Schicht. Dort liegt die Schichtdicke mit 45 nm ca. 15 % niedriger als bei den vorgetrockneten Schichten.

Für die vorliegenden SnO_2 -Schichten bewirkt ein Vortrocknen eine niedrigere Dichte der Schichten im Vergleich zu einer direkt ausgeheizten Schicht.

Durch ein Vortrocknen bei Temperaturen unterhalb der eigentlichen Sintertemperatur entweicht das Lösungsmittel langsamer als bei der Schichtausbildung bei 550°C . Dadurch findet nur eine langsamere Vernetzung statt und es bildet sich nur ein lockeres Netzwerk. Beim direkten Sintern entweichen das Lösungsmittel und die flüchtigen Reaktionsprodukte sehr schnell, es kommt zu einer schnelleren Vernetzung und die resultierende Schicht ist dichter (siehe auch Kapitel 4.1.5).

XRD-Messung

An fünf Proben wurden XRD-Messungen durchgeführt. Gemessen wurden 4 Schichten, die bei Temperaturen von 30°C , 150°C , 300°C bzw. 400°C vorgetrocknet wurden, sowie die für 30 Minuten direkt gesinterte Schicht. Abbildung 49 zeigt die Beugungsspektren der fünf Schichten.

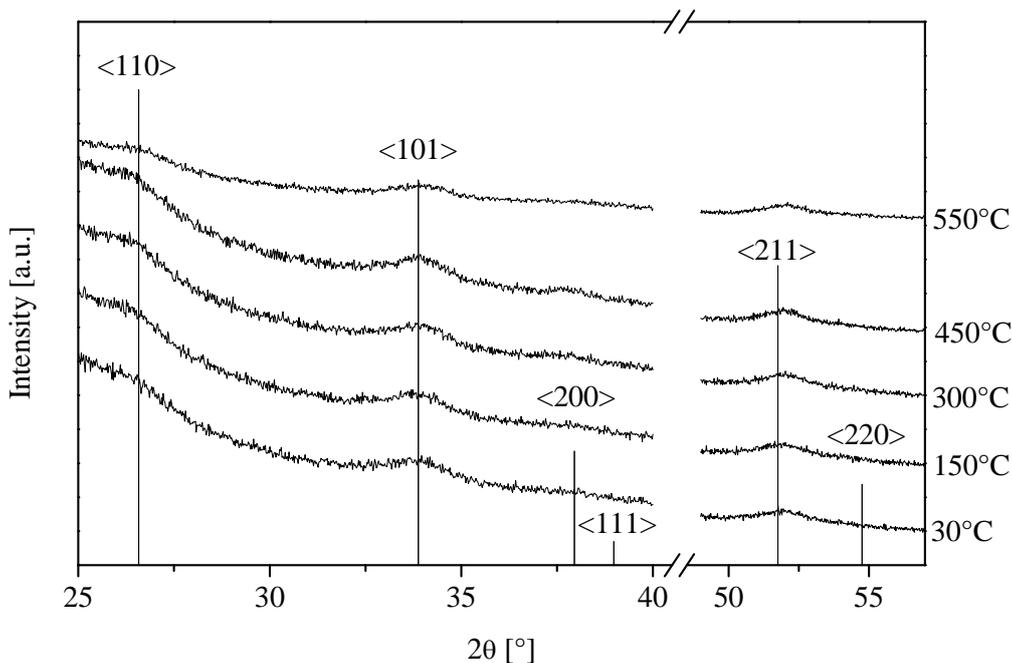


Abb. 49: XRD-Aufnahmen von Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten vorgetrocknet bei 30°C , 150°C , 300°C , und 450°C und danach gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 2) sowie einer Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschicht gesintert bei 550°C für 30 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Alle untersuchten SnO_2 -Schichten sind polykristallin und weisen die Cassiteritstruktur auf. Andere Phasen werden nicht beobachtet. Die breiten Beugungspeaks weisen darauf hin, dass die Schichten aus Kristalliten mit kleinen Kristallitgrößen aufgebaut sind. Signifikante Unterschiede in den Spektren innerhalb der vorgetrockneten Schichten können nicht beobachtet werden. Die Spektren der vorgetrockneten und der direkt ausgeheizten Schichten unterscheiden sich ebenfalls nicht.

Abbildung 50 zeigt die aus den XRD-Spektren (Abbildung 49) nach der Debye-Scherrer-Methode berechneten Kristallitgrößen. Die aufgetragenen Kristallitgrößen entsprechen jeweils dem Mittelwert der aus den [110]-, [101]- und [211]-Reflexen bestimmten Kristallitgrößen.

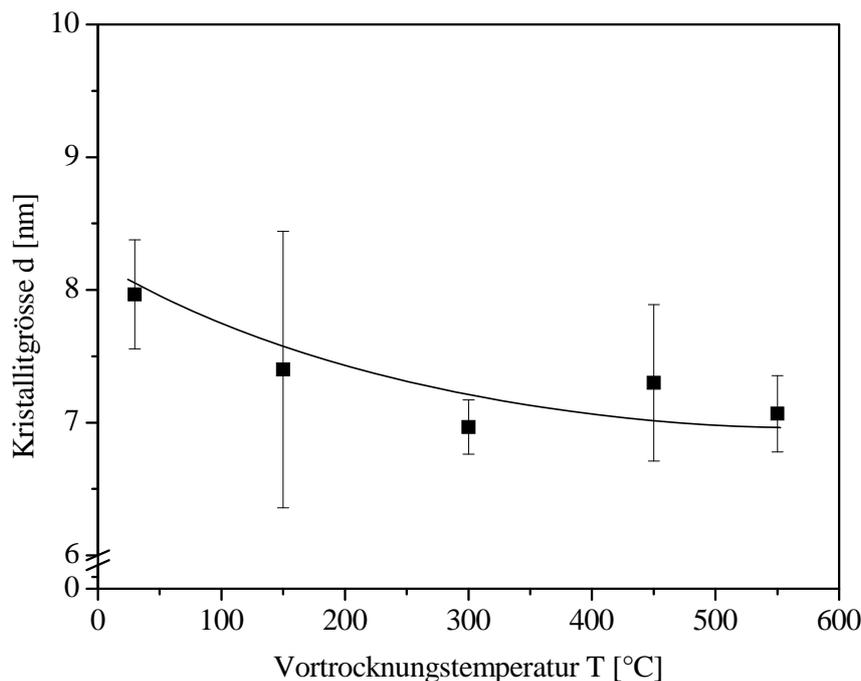


Abb. 50: Einfluss des Vortrocknens auf die Kristallitgröße von Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 2)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Kristallitgröße liegt bei allen fünf untersuchten Schichten bei ca. 7-8 nm. Ein Einfluss des Vortrocknens kann, wenn überhaupt, nur im Temperaturbereich zwischen 30°C bis 300°C beobachtet werden. Dort nimmt die Kristallitgröße um ca. 1 nm ab. Allerdings sind die Unterschiede nicht groß genug, um von einer signifikanten Veränderung durch die Vortrocknungstemperatur zu sprechen. Die Kristallitgröße der direkt ausgeheizten Schicht entspricht der der vorgetrockneten Schichten.

Das Vortrocknen der SnO_2 -Schichten führt zu einer höheren Schichtdicke im Vergleich zur direkt ausgebildeten Schicht und damit zu einer niedrigeren Dichte. Die Kristallitgröße verändert sich hingegen durch das Vortrocknen nicht.

Es konnte kein Einfluss der gewählten Vortrocknungstemperatur auf Schichtdicke und Kristallitgröße beobachtet werden, solange sie unter der Temperatur liegt, bei der die Schichtbildung beginnt.

4.1.6.2 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften konnten aus messtechnischen Gründen nicht an den gleichen Proben durchgeführt werden, die zur Bestimmung der Kristallitgröße herangezogen wurden. Deshalb wurde eine neue Serie vorgetrockneter Schichten hergestellt. An diesen Schichten

wurden die elektrischen Eigenschaften spezifischer Widerstand, Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Vortrocknungstemperatur bestimmt.

Die Herstellung der Proben erfolgte analog zu dem oben beschriebenen Verfahren. Die Schichten wurden bei Temperaturen zwischen 50°C und 300°C 15 Minuten vorgetrocknet und anschließend für 15 Minuten bei 550°C gesintert. Zusätzlich wurde als Vergleich eine Schicht direkt bei 550°C für 30 Minuten ausgeheizt.

Abbildung 51 zeigt die elektrischen Eigenschaften spezifischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Vortrocknungstemperatur, die mittels van der Pauw/Hall-Messungen bestimmt wurden. Die offenen Symbole stehen für die vorgetrockneten Schichten. Der jeweils letzte Messpunkt (geschlossenes Symbol) steht für die Werte der Vergleichsschicht, die für 30 Minuten bei 550° direkt ausgeheizt wurde.

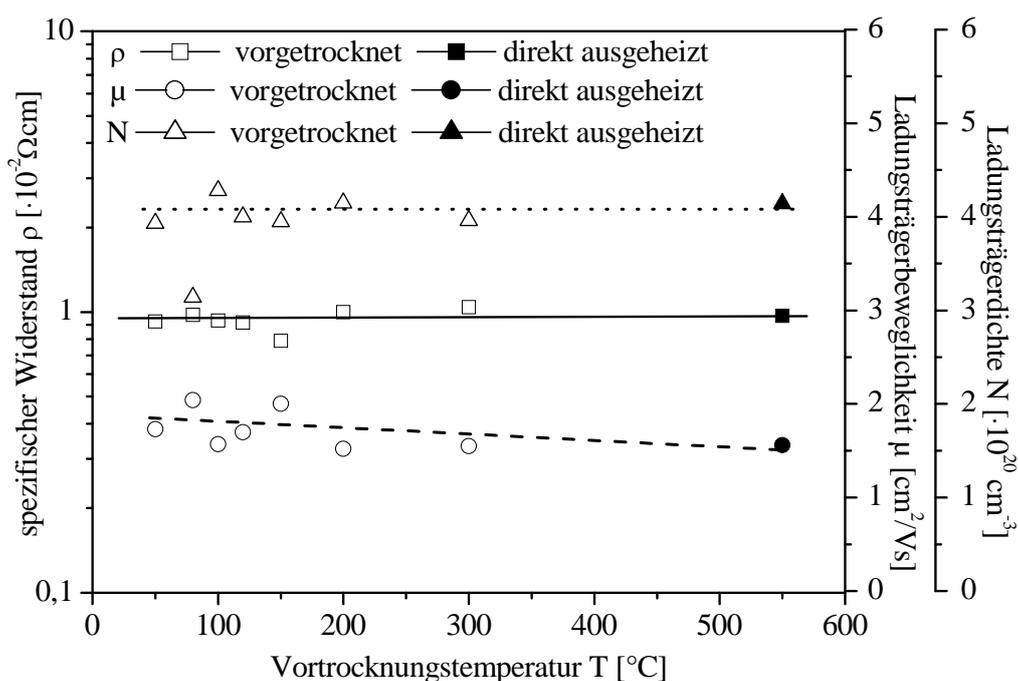


Abb. 51: Einfluss der Vortrocknungstemperatur auf den spezifischen Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration von Sb-dotierten SnO₂-Einzelschichten, vorgetrocknet für 15 min (offene Symbole) (Prozess 2) bzw. nicht vorgetrocknet (geschlossene Symbole) und gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die elektrischen Eigenschaften der untersuchten Schichten verändern sich nicht in Abhängigkeit von der Vortrockentemperatur. Dies gilt sowohl für den spezifischen Widerstand als auch für die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte. Vergleicht man die elektri-

schon Eigenschaften der vorgetrockneten Schichten mit den elektrischen Eigenschaften der direkt ausgebildeten Schicht, so ist ebenfalls kein signifikanter Unterschied beobachtbar. Die Unterschiede in der Schichtdicke zwischen von vorgetrockneten Schichten und direkt ausgebildeten Schichten, die im vorherigen Kapitel 4.1.6.1 untersucht wurde, haben keinen direkten Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften. Die höhere Schichtdichte der direkt ausgeheizten Schichten sollte eigentlich zu einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit führen. Dies ist aber nicht der Fall, eventuell liegen die Unterschiede der Ladungsträgerbeweglichkeit unterhalb der Messgenauigkeit der Messapparatur.

Ein Vortrocknen der SnO₂-Schichten bei Temperaturen unterhalb 400°C vor der eigentlichen Schichtausbildung führt zu einer geringeren Schrumpfung der Schicht im Vergleich zur direkt ausgebildeten Schicht. Deshalb ist die Schichtdicke der direkt ausgeheizten Schichten ca. 15% geringer. Die Kristallitgröße wird durch ein Vortrocknen nicht beeinflusst. Die elektrischen Eigenschaften der vorgetrockneten Einzelschichten entsprechen denen der direkt ausgebildeten Schichten.

4.1.6.3 Transmission

Abbildung 52 zeigt die gemessenen Transmissionsspektren für 4 SnO₂-Einzelschichten. 3 Schichten wurden bei Temperaturen von 30°C, 150°C und 300°C vorgetrocknet und dann bei 550° gesintert. Eine Schicht wurde direkt bei 550°C für 30 Minuten gesintert.

Die Transmissionsmessung erfolgte an einem beidseitig beschichteten Substrat. Zusätzlich zeigt die Abbildung das Spektrum eines unbeschichteten Borosilikatglassubstrates.

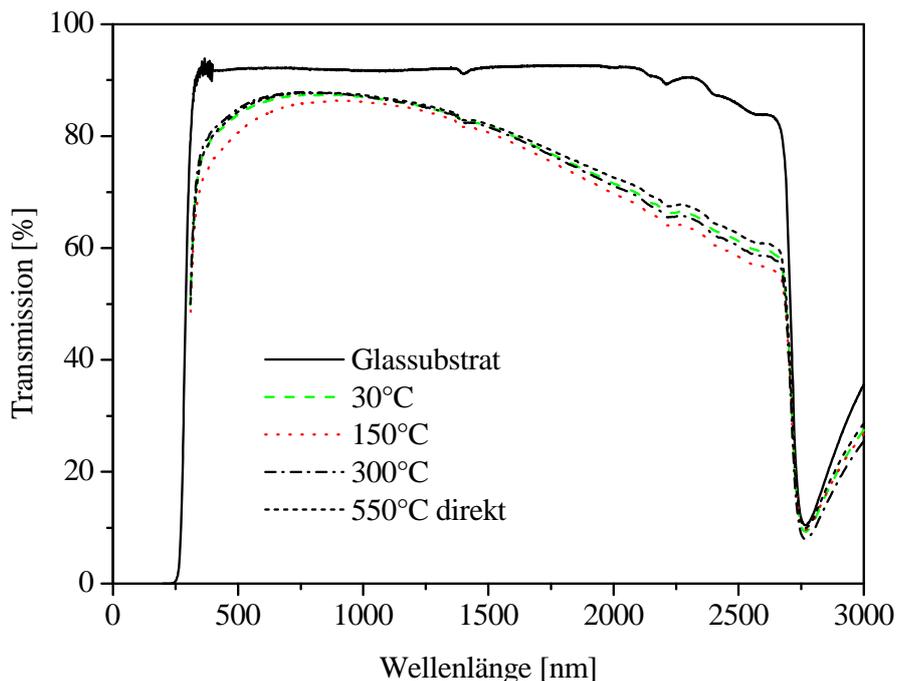


Abb. 52: Transmissionsspektren von Sb-dotierten SnO_2 -Einzelschichten, vorgetrocknet bei 30°C , 150°C und 300°C und danach gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 2) sowie einer SnO_2 -Einzelschicht gesintert bei 550°C für 30 Minuten (Prozess 1) Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt bei allen Schichten, unabhängig davon, ob und wie lange die Schicht vorgetrocknet wurde, bei über 80 %. Eine Veränderung der Transmission durch ein Vortrocknen der Schicht kann nicht beobachtet werden.

4.1.7 Schichtdicke

4.1.7.1 Morphologie

Eine weitere Größe, welche die elektrischen Eigenschaften von SnO_2 -Schichten beeinflusst, ist die Dicke der Schicht. Grundsätzlich gilt: Je dicker die Schicht, desto niedriger ist der Flächenwiderstand, allerdings gilt dies nicht unbedingt für den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte.

Die Schichtdicke kann durch Variation der Konzentration der Beschichtungslösung und durch die gewählte Ziehgeschwindigkeit beeinflusst werden. In der folgenden Versuchsreihe wurden SnO_2 -Einzelschichten mit Ziehgeschwindigkeiten von 1 bis 10 mm/s bei konstanter Konzentration der Beschichtungslösung aufgebracht. Außerdem wurden durch nochmaliges Tauchen Doppelschichten hergestellt, wobei die zweite Schicht nach der Beschichtung und

nach Ausheizen der ersten Schicht aufgetragen wurde. Die verwendeten Ziehparameter bei der ersten und zweiten Schicht waren jeweils gleich. Gerätebedingt konnten Ziehgeschwindigkeiten kleiner als 1 mm/s nicht realisiert werden, da es unterhalb dieses Grenzwertes zu Vibrationen kommt, die sich auf das Substrat übertragen. Das Beschichtungssol läuft dann ungleichmäßig ab und erzeugt ein wellenförmiges Interferenzmuster des Gelfilms. Auch nach dem Ausheizen bleibt die Schicht inhomogen. Zur Darstellung dünnerer Schichten muss deshalb auf eine Beschichtungslösung mit niedrigerer Zinnkonzentration zurückgegriffen werden. Der Arbeitsbereich ist auch nach oben hin begrenzt: Bei Ziehgeschwindigkeiten größer als 10 mm/s läuft das Beschichtungssol an den Seitenrändern des Substrates schneller ab als im mittleren Bereich. Dies führt ebenfalls zu inhomogenen Schichten. Zur Darstellung dickerer Schichten muss die Zinnkonzentration erhöht werden. Allerdings zeigten weitere Versuche mit höher konzentrierten Lösungen, dass Einzelschichten mit Schichtdicken über 150 nm nicht realisiert werden konnten. Dies scheint die maximale Schichtdicke für die gewählten Prozessparameter zu sein.

Als Beschichtungslösung wurde eine mit 5% Antimonchlorid dotierte 0,2-molare DZD-Lösung verwendet. Die Schichten wurden jeweils für 15 min bei 550°C direkt ausgeheizt, die Schichtdicke mit Hilfe des Profilometers gemessen.

Der Zusammenhang zwischen Ziehgeschwindigkeit und Schichtdicke für Einzel- und Doppelschichten ist in Abbildung 53 dargestellt. Zusätzlich ist der theoretische Schichtdickenzuwachs, der sich aus der Differenz der Schichtdicke der Doppelschicht und der Einzelschicht ergibt, aufgetragen. Die Messpunkte korrelieren gut mit dem Fit der zu erwarteten Schichtdicken nach Gleichung 12 (gestrichelte Linie in Abbildung 53).

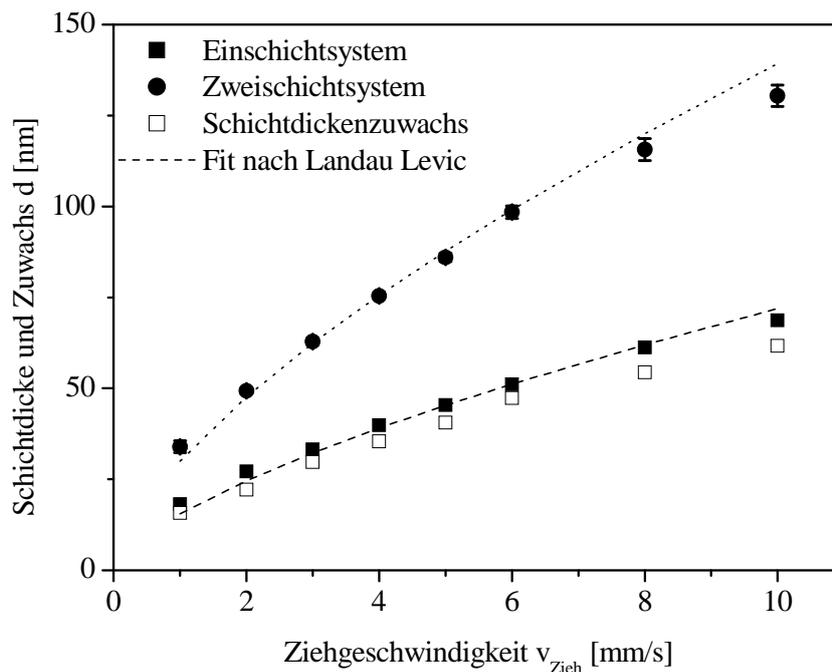


Abb. 53: Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Schichtdicke von Sb-dotierten SnO_2 -Einzel- und Doppelschichten, Schichtdickenzuwachs durch die Beschichtung mit einer zweiten Schicht, für 15 min gesintert bei 550°C (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Schichtdicke steigt generell mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit an, wobei sie in Übereinstimmung mit der Theorie nicht linear mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit ansteigt. Die Schichtdicke der Doppelschicht ist wider Erwarten kleiner als die zweifache Einzelschichtdicke. So beträgt z.B. die Schichtdicke der Einzelschicht, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s hergestellt wurde, ca. 28 nm. Die Doppelschicht ist 50 nm dick. Das bedeutet, der Schichtdickenzuwachs durch die zweite Beschichtung beträgt nur 22 nm. Die Schichtdicken der Einzelschichten sind unabhängig von der gewählten Ziehgeschwindigkeit ca. 5-6 nm dicker als die jeweils zweiten Schichten in der Doppelschicht. Eine mögliche Ursache für diese konstante Differenz beschreiben Takahashi et al. [7] so, dass bei der zweiten Beschichtung ein Teil des Sols die Poren auffüllt, die sich in der ersten Schicht befinden. Eine weitere physikalische Erklärung ist, dass beim Auftragen der zweiten Schicht auf einem anderen Untergrund beschichtet wird. Beim Auftragen der ersten Schicht ist der Untergrund das Glassubstrat, beim Auftragen der zweiten Schicht eine SnO_2 -Schicht. Es ist denkbar, dass das Beschichtungsmaterial beim Auftragen auf eine bereits vorhandene Schicht durch Reibungskräfte langsamer abläuft als auf Glas. Dadurch ist die effektive Ziehgeschwindigkeit niedriger, die Schicht wird dünner.

4.1.7.2 Elektrische Eigenschaften

An den oben beschriebenen Einzel- und Doppelschichten wurden van der Pauw/Hall-Messungen durchgeführt. Abbildung 54 zeigt zunächst den Flächenwiderstand R_{\square} in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

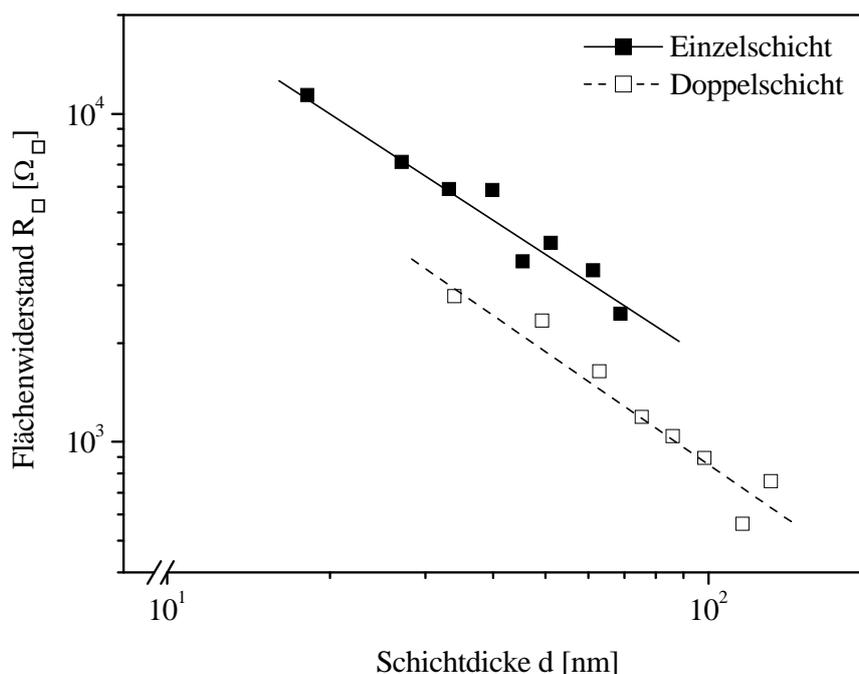


Abb. 54: Einfluss der Schichtdicke auf den Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO_2 - Einzel- und Doppelschichten, gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Der Flächenwiderstand nimmt mit zunehmender Schichtdicke exponentiell ab. Auffällig ist, dass der Flächenwiderstand der Doppelschichten um einen Faktor 2 niedriger liegt als der Flächenwiderstand von Einzelschichten gleicher Dicke. Bei den Einzelschichten sinkt er von $R_{\square}=11\text{ k}\Omega_{\square}$ bei einer Schichtdicke von 20 nm auf $R_{\square}=2,5\text{ k}\Omega_{\square}$ bei 70 nm Schichtdicke. Bei den Doppelschichten sinkt der Widerstand von $R_{\square}=2,8\text{ k}\Omega_{\square}$ bei einer Schichtdicke von 35 nm auf $R_{\square}=760\text{ }\Omega_{\square}$ bei einer Schichtdicke von 130 nm.

Abbildung 55 zeigt die gemessenen spezifischen Widerstände für die Einzel- und Doppelschichten.

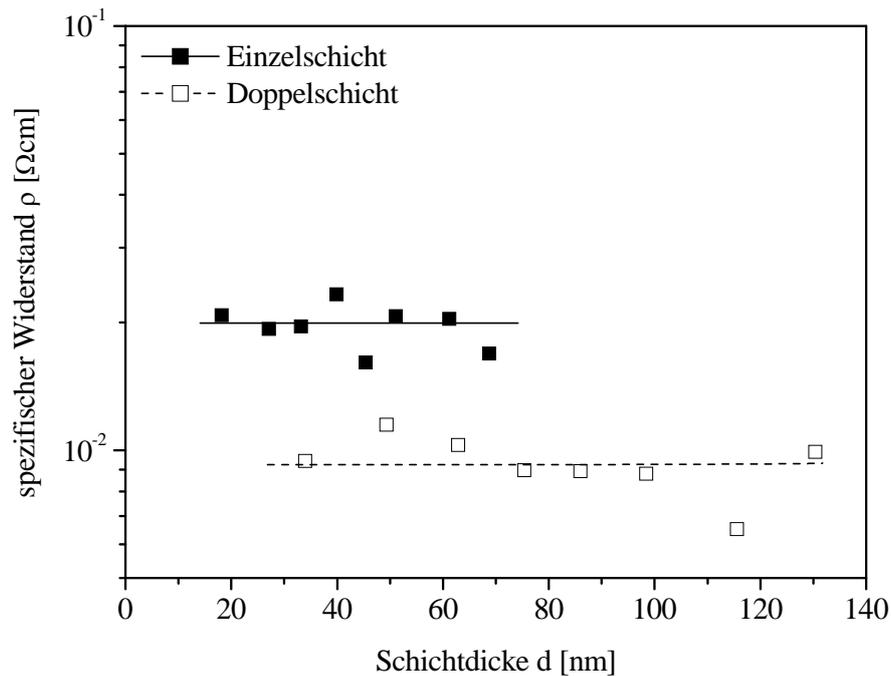


Abb. 55: Einfluss der Schichtdicke auf den spezifischen Widerstand von Sb-dotierten SnO₂-Einzel- und Doppelschichten, gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Der spezifische Widerstand ist als Materialgröße unabhängig von der Schichtdicke, trotzdem gibt es einen signifikanten Unterschied im spezifischen Widerstand der Einzel- und Doppelschichten. Bei Doppelschichten ist er um einen Faktor 2 kleiner als bei Einzelschichten, bei gleicher Gesamtschichtdicke. Bei Einzelschichten liegt der spezifische Widerstand bei einem Wert von ca. $\rho=2 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$, bei den Doppelschichten bei einem Wert von $\rho=1 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$.

Ursache für den niedrigeren spezifischen Widerstand bei Doppelschichten sind die höhere Ladungsträgerbeweglichkeit μ und die höhere Ladungsträgerdichte N (siehe Abbildung 56).

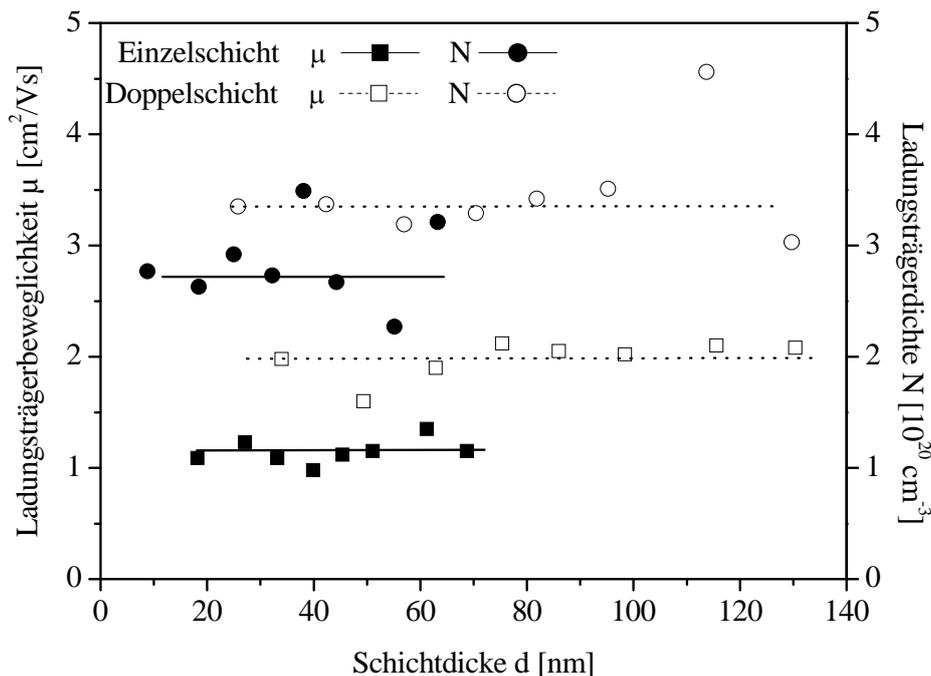


Abb. 56: Einfluss der Schichtdicke auf die Ladungsträgerdichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit von Sb-dotierten SnO₂-Einzel- und Doppelschichten gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte sind wie der spezifische Widerstand annähernd unabhängig von der Schichtdicke. Dies gilt sowohl für Einzel- als auch für Doppelschichten, wobei μ bei Doppelschichten mit ca. $\mu=2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ doppelt so hoch ist wie bei den Einzelschichten. N liegt für Doppelschichten mit $N=3,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ tendenziell ebenfalls höher als für ES ($N=2,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Die Messwerte streuen jedoch stärker.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Die Schichtdicke für die SnO₂-Schichten kann mit Hilfe der Ziehgeschwindigkeit sehr genau eingestellt werden. Betrachtet man die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit, so findet man eine gute Übereinstimmung mit der Theorie von Landau Levich. Die maximal erreichbare Schichtdicke für eine Einzelschicht in den durchgeführten Versuchsreihen lag bei ca. 150 nm, auch bei höheren Zinnkonzentrationen in der Beschichtungslösung.

Die elektrischen Eigenschaften (spezifischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte) zeigen keine Abhängigkeit von der Schichtdicke, wie es für diese Materialeigenschaften zu erwarten ist. Allerdings sind sie bei gleicher Schichtdicke abhängig von der Anzahl der Einzelschichten. Eine doppelte Anzahl der Schichten bei gleicher Gesamtschichtdicke verbessert alle gemessenen elektrischen Eigenschaften.

4.2 Mehrschichtsysteme

Nach der Untersuchung von Ein- und Doppelschichtsystemen stehen in den folgenden Versuchsreihen Untersuchungen an Mehrschichtsystemen im Vordergrund. Zum einen haben die Untersuchungen in Kapitel 4.1 gezeigt, dass die elektrischen Eigenschaften von Schichten gleicher Schichtdicke abhängig von der Zahl der Beschichtungen sind: So besitzt ein Doppelschichtsystem bei gleicher Schichtdicke einen fast um den Faktor 2 niedrigeren Flächenwiderstand als ein Einschichtsystem mit gleicher Schichtdicke (siehe Abbildung 54). Zum anderen werden Mehrschichtsysteme auch deshalb untersucht, weil – wie in Kapitel 4.1 beschrieben – der elektrische Widerstand von Ein- und Doppelschichtsystemen nicht die erforderlichen Werte für viele Anwendungen erreicht. Eine Erhöhung der Schichtdicke könnte hier Abhilfe schaffen, da der Flächenwiderstand in der Regel mit zunehmender Schichtdicke absinkt. Da die Schichtdicke von Einschichtsystemen bei Tauch- und Schleuderbeschichtung jedoch limitiert ist, muss zur Erhöhung der Schichtdicke mehrmals beschichtet werden.

Im Folgenden wird zunächst untersucht, wie sich die Schichtdicke der Einzelschichten auf die morphologischen und elektrischen Eigenschaften von Mehrschichtsystemen auswirkt (Kapitel 4.2.1). In den folgenden Kapiteln werden – basierend auf den Ergebnissen der Versuche an Ein- und Doppelschichtsystemen – die Einflüsse der Sintertemperatur (Kapitel 4.2.2), der Dotierung (Kapitel 4.2.3), des Sinterprozesses (Kapitel 4.2.4), des verwendeten Precursors (Kapitel 4.2.5) und der Beschichtungsmethode (Kapitel 4.2.6) untersucht. In jedem Kapitel werden zunächst die Morphologie der resultierenden Mehrschichtsysteme dargestellt und die elektrischen Eigenschaften der Schichten diskutiert. Eine Messung der Transmission der Schichten im sichtbaren Bereich schließt einen Teil der Messreihen ab.

4.2.1 Schichtdicke

Im folgenden Kapitel wird untersucht, ob die Schichtdicke der Einzelschichten einen Einfluss auf die morphologischen und elektrischen Eigenschaften der resultierenden Mehrfachschichten besitzt. Dazu wurden Mehrschichtsystemserien hergestellt, die jeweils aus unterschiedlichen Einzelschichten mit Dicken von 2,5 nm, 5 nm, 10 nm, 23 nm, 35 nm, und 70 nm bestehen. Die Gesamtanzahl der Schichten in jeder Mehrfachschicht variiert dabei. Zur Realisierung der verschiedenen Dicken wurde nicht die Ziehgeschwindigkeit variiert, sondern unterschiedlich konzentrierte DZD-Beschichtungslösungen (0,025 mol/l, 0,05 mol/l, 0,1 mol/l,

0,2 mol/l, 0,3 mol/l, 0,5 mol/l) hergestellt. Die Konzentration des Dotanden Antimonchlorid betrug in allen Beschichtungslösungen 5%. Alle Mehrfachschichten wurden im Dip-Coating-Verfahren mit einer Ziehgeschwindigkeit von jeweils 5 mm/s. auf Borosilikatglas aufgebracht. Nach Auftragen der ersten Schicht wurde diese bei einer Sintertemperatur von 550°C direkt ausgeheizt. Nach Abkühlung der Schicht auf Raumtemperatur wurde erneut beschichtet, bis die gewünschte Anzahl der Beschichtungen erreicht war (Verfahren II, siehe Abbildung 6). Anschließend wurden die morphologischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten bestimmt.

4.2.1.1 Morphologie

Schichtdicke

Von allen Mehrfachschichten wurde zunächst die Schichtdicke mit Hilfe des Profilometers gemessen. Abbildungen 57 und 58 zeigen, wie sich die Schichtdicke von Mehrschichtsystemen in Abhängigkeit von der Zahl der Beschichtungen verändert. Es wurde mit Einzelschichtdicken von 2,5 nm, 5 nm und 12 nm (Abbildung 57) und mit Einzelschichtdicken von 25 nm, 40 nm und 70 nm (Abbildung 58) gearbeitet. Es zeigt sich, dass die Schichtdicke des Mehrschichtsystems mit der Anzahl der Beschichtungen kontinuierlich zunimmt.

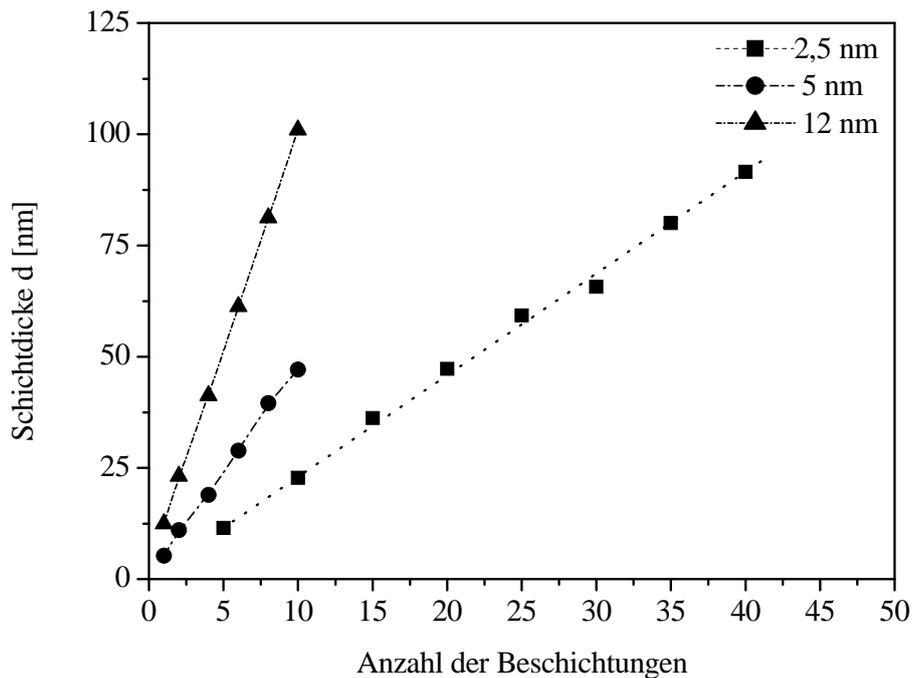


Abb. 57: Veränderung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen bei verschiedenen Einzelschichtdicken, gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

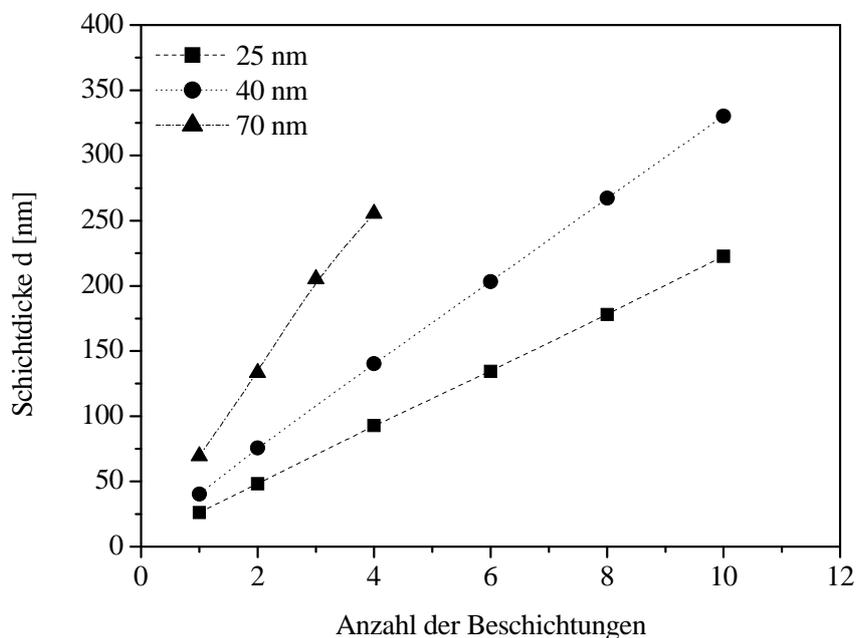


Abb. 58: Veränderung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen bei verschiedenen Einzelschichtdicken, gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

XRD

Abbildung 59 zeigt das XRD-Spektrum von drei Mehrschichtsystemen, die ungefähr die gleiche Schichtdicke besitzen, aber aus einer unterschiedlichen Anzahl von Einzelschichten aufgebaut sind.

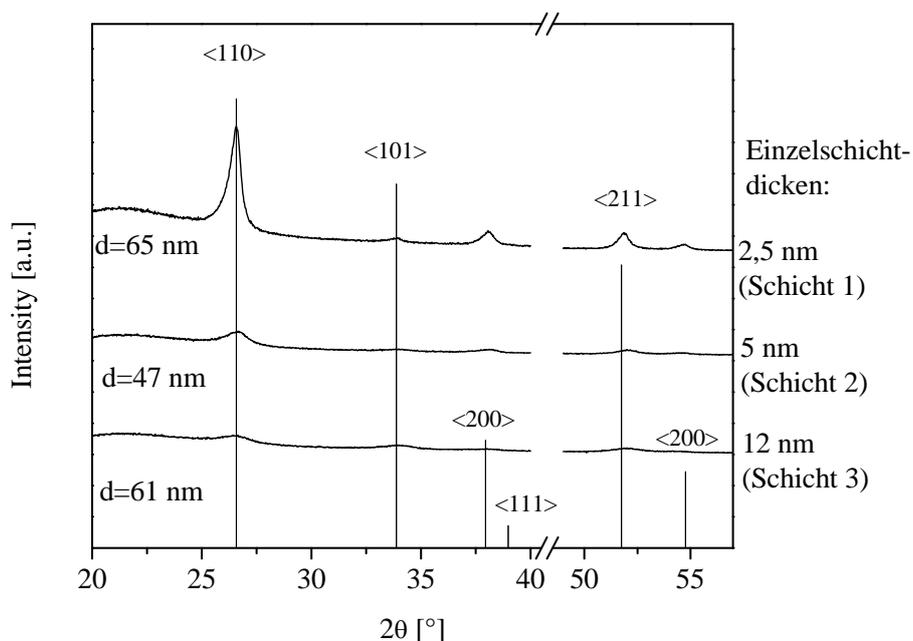


Abb. 59: XRD-Spektrum verschiedener Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsysteme hergestellt mit unterschiedlich konzentrierten Beschichtungslösungen gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Schicht 1 ist ein Mehrschichtsystem mit einer Schichtdicke von 65 nm aufgebaut aus 30 Einzelschichten, Schicht 2 ein Mehrschichtsystem mit einer Schichtdicke von 47 nm aufgebaut aus 10 Einzelschichten. Schicht 3 ist ebenfalls ein Mehrschichtsystem. Die Schichtdicke beträgt 61 nm und das System ist aus 6 Einzelschichten aufgebaut. Es sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Bei Schicht 3 (6-Schichtsystem) lassen sich stärkere Reflexe beobachten, die in ihrem Verhältnis gut mit den Relationen des Cassiterits übereinstimmen. Bei Schicht 2 (10-Schichtsystem) stimmen die Verhältnisse hingegen nicht mehr mit den Relationen des Cassiterits überein. Deutlich besser ist bei diesem Schichtsystem der [110]-Reflex ausgebildet. Noch deutlicher ist dieser Reflex bei Schicht 1 (30-Schichtsystem). Zusätzlich sind auch noch die [200]-Reflexe und die [211]-Reflexe zu erkennen.

Tabelle 5 zeigt die berechneten Verhältnisse der Orientierungen für die 3 verschiedene Mehrschichtsysteme mit Einzelschichtdicken von 2,5 nm, 5 nm und 10 nm und als Vergleich das Verhältnis der Orientierungen des Cassiterits.

Tab. 5: Verhältnis der Orientierung in Mehrschichtsystemen mit unterschiedlichen Einzelschichtdicken

Schicht	Einzelschichtdicke [nm]	[110]	[101]	[200]	[211]
1	2,5	100	4	11	10
2	5	100	10	23	30
3	10	100	51	18	54
Cassiterit (JPDS)		100	81	24	63

Es lässt sich erkennen, dass das Mehrschichtsystem mit einer Einzelschichtdicke von 10 nm in Form des Cassiterits vorliegt. Werden die Mehrschichtsysteme aus dünneren Einzelschichten aufgebaut, so findet ein Übergang von der Cassiterit-Struktur zu einer anderen Struktur statt. Bei dünneren Einzelschichten findet sich die Vorzugsrichtung [110], die auch bei einer Sprühyrolyse von SnO₂-Schichten gefunden wird. So finden Agashe et al. bei der Sprühyrolyse mit Sprühlösungen mit niedriger Sn-Konzentration, dass die Schicht vorzugsweise in [110]-Richtung wächst. Erst mit zunehmender Sn-Konzentration wächst sie in die [200]-Richtung [144]. Die [110]-Ebene wird ebenfalls bevorzugt ausgebildet, wenn eine 10%ige Tetra-n-butyl-Zinn(IV)-Lösung auf ein auf 340°C aufgeheiztes Substrat aufgesprüht wird [142].

Tabelle 6 zeigt die aus den Röntgenbeugungsdiagrammen berechneten Kristallitgrößen der 3 Schichten aus Abbildung 59. Die Kristallitgröße nimmt mit abnehmender Dicke der Einzelschichten zu. Der höchste Wert wird bei Schicht 1 erreicht. Hier ist die Kristallitgröße mit 20 nm doppelt bzw. mehr als doppelt so groß wie in Schicht 3. Unterschreitet die Einzelschichtdicke die Schichtdicke, die nötig ist, damit sich Kristallite bilden können (hier bei Schicht 1 und 2 der Fall), so wachsen die Kristallite auf die Kristallithäule der vorherigen Schicht, und es bildet sich eine Säulenstruktur. Anhand der errechneten Kristallitgrößen für Schicht 2 und 3 lässt sich abschätzen, dass für die verbesserten elektrischen Eigenschaften der Mehrschichtsysteme mit höherer Beschichtungszahl bei gleicher Schichtdicke nicht die Größe der Kristallite verantwortlich ist. Die Unterschiede in den Kristallitgrößen sind für eine Erklärung der Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften zu gering.

Tab. 6: Kristallitgrößen von Mehrschichtsystemen in Abhängigkeit von der Einzelschichtdicke

Schicht	Schichtdicke	Einzelschichtdicke [nm]	Kristallitgröße [nm]
1	65	2,5	20
2	47	5	10
3	61	10	8

Abbildung 60 zeigt die XRD-Spektren von Mehrschichtsystemen mit unterschiedlicher Anzahl von Einzelschichten mit einer Schichtdicke von 2,5 nm. Gemessen wurde ein 10-Schichtsystem, ein 20-Schichtsystem und ein 40-Schichtsystem. Mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen erhöht sich die Intensität der Peaks, zum einen wegen der zunehmenden Schichtdicke, zum anderen wegen der zunehmenden Kristallinität.

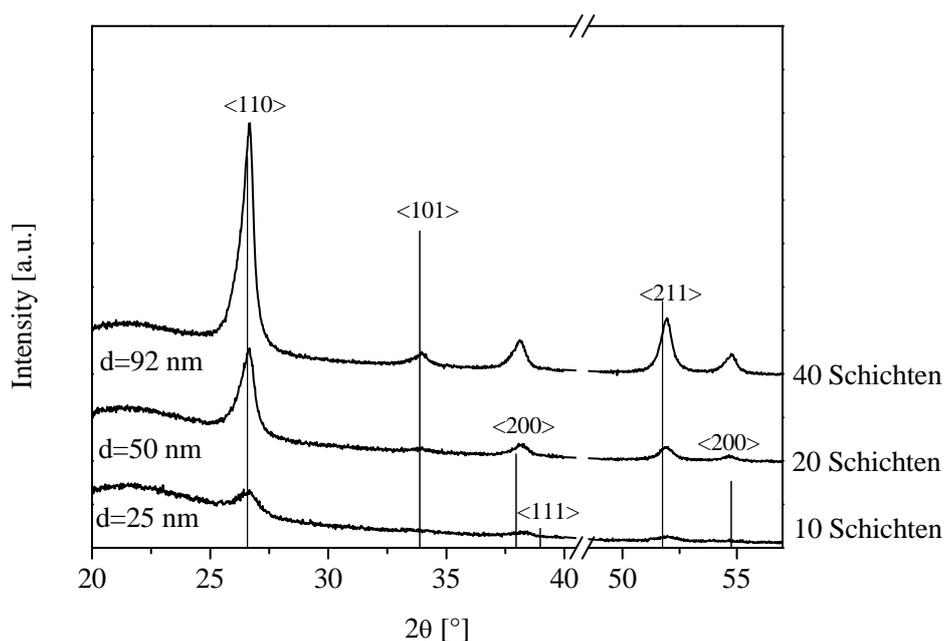


Abb. 60: XRD-Spektren von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen mit Einzelschichtdicken von 2,5 nm und unterschiedlicher Anzahl von Beschichtungen gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Abbildung 61 zeigt die aus den XRD-Aufnahmen von Abbildung 60 berechneten Kristallitgrößen in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen bei unterschiedlicher Schichtdicke für das Mehrschichtsystem mit Einzelschichtdicken von 2,5 nm.

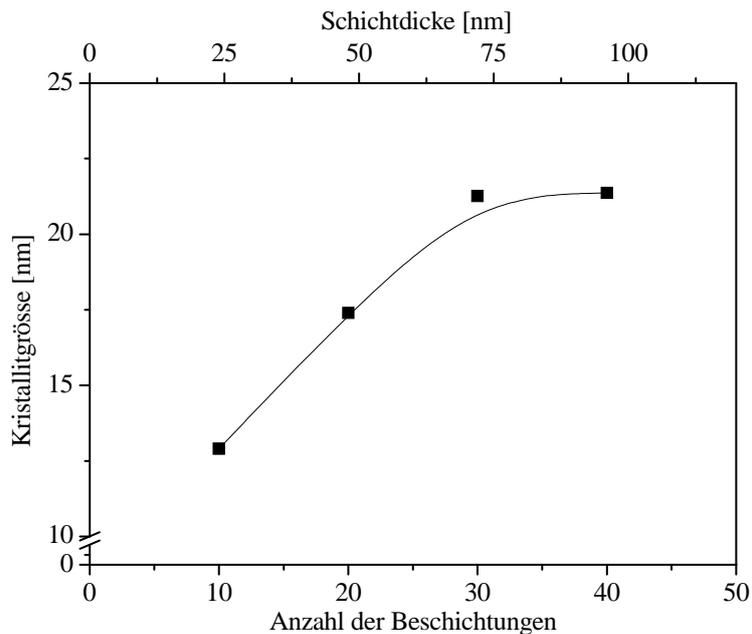


Abb. 61: Kristallitgrößenänderung in Sb-dotierten SnO₂-Mehrschichtsystemen mit zunehmender Anzahl von Schichten mit Einzelschichtdicken von jeweils 2,5 nm gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Kristallitgröße an. Bei einer Schichtdicke von 70 nm scheint die Kristallitgröße gegen einen Wert von 22 nm zu streben. Auffällig ist die hohe Kristallitgröße von 12,5 nm bei einer 25 nm dicken Schicht. Diese Kristallitgröße liegt deutlich über der Kristallitgröße, die eine Einzelschicht mit gleicher Schichtdicke besitzt.

SNMS

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Schichten und zur Erstellung von Elementtiefenprofilen wurden Analysen mittels Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) an zwei verschiedenen Mehrschichtsystemen durchgeführt. Dabei interessiert hauptsächlich die Verteilung und der relative Gehalt an Sn, Sb, und O, da diese Elemente die Eigenschaften des untersuchten Systems wesentlich beeinflussen. Ferner wurden der Kohlenstoff- und Chloranteil untersucht, um festzustellen, ob Reste des Precursors in den Schichten zurückgeblieben sind, und Silizium wurde analysiert, um eine Diffusion von Substratmaterial in die Schicht festzustellen. Der Schnittpunkt der Si-Signalkurve mit der Kurve des Sn-Signals wird bei der folgenden Diskussion als Substrat/Schicht-Grenze interpretiert. Zum einen wurde ein 4-Schichtsystem mit einer Einzelschichtdicke von ca. 23 nm (Abbildungen 62-63) und ein 40-Schichtsystem mit einer Einzelschichtdicke von ca. 2,5 nm (Abbildungen 64-65) gemessen. In der linken Abbildung ist jeweils der Atomanteil der detektierten

Elemente aufgetragen und in der rechten das Atomverhältnis der Elemente Zinn/Sauerstoff+Antimon und das Atomverhältnis Zinn+Antimon zu Sauerstoff. Die Schichten wurden nach jedem Beschichtungsvorgang für 15 Minuten bei 550°C gesintert.

In Abbildung 62 sind die Atomanteile von Zinn, Antimon (Faktor 10), Sauerstoff und Silizium aufgetragen. Die gemessenen Konzentrationen von Chlor und Kohlenstoff waren zu gering, um sie sinnvoll diskutieren zu können. Der Sauerstoffgehalt ist an der Oberfläche der Schicht am höchsten. Zum Substrat hin schwankt der Sauerstoffgehalt periodisch und erreicht in der Nähe der Substratoberfläche ein Minimum. An der Oberfläche des Substrates steigt er dann wieder an. Der Zinngehalt hingegen besitzt an der Oberfläche der Schicht ein Minimum, schwankt in Richtung des Substrates periodisch (und zwar entgegengesetzt zum Sauerstoffgehalt), um an der Substratoberfläche rasch gegen null zu streben. Der Antimongehalt ist über den gesamten Schichtbereich weitgehend konstant. Erst bei Erreichen der Substratoberfläche nimmt er rasch ab. Der Siliziumgehalt ist an der Schichtoberfläche deutlich höher als im weiteren Verlauf der Messung. Erst am Übergang Schicht-Substrat steigt er stetig an. Anhand des scharfen Übergangs der gemessenen Siliziumkonzentration an der Grenze Schicht-Substrat kann eine Diffusion des Siliziums in das Substrat ausgeschlossen werden. Der etwas erhöhte Gehalt an Silizium an der Oberfläche der Schicht kann auf eine Eindiffusion von Stickstoff während des Ausheizens zurückgeführt werden, der mit $m/z=28$ das gleiche Masse/Ladungs-Verhältnis aufweist wie Silizium. Der leicht erhöhte Gehalt an Sauerstoff während der ersten 10 Sputtersekunden kann durch Adsorption von Wasser oder atmosphärischen Gasen bedingt sein. Auch kann es zu einer reaktiven Veränderung an der Oberfläche während der Lagerung an Luft kommen, welche das Messergebnis verfälschen kann.

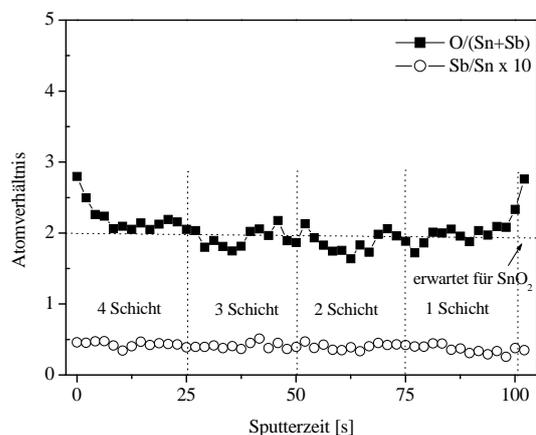
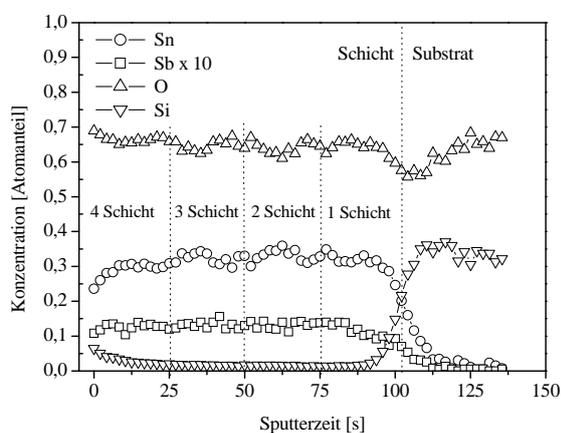


Abb. 62- 63: SNMS-Tiefenprofil eines 4-fach beschichteten Sb-dotierten SnO₂-Mehrschichtsystems gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1) Schichtdicke ca. 90 nm
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Wie Abbildung 63 zeigt, weist die Schicht an der Oberfläche ein O/Sn+Sb-Verhältnis auf, das höher ist als bei stöchiometrischem SnO₂. Das Verhältnis sinkt von 2,9 auf ca. 2,0 während der ersten 10 Sputtersekunden ab. Anschließend lässt sich eine leichte periodische Schwankung um den Wert 2,0 beobachten. Diese periodische Schwankung lässt sich mit der angenommenen periodischen Schichtstruktur erklären. Das Verhältnis O/Sn+Sb scheint in der verdichteten Oberflächenschicht anders zu sein als in der porösen Unterschicht. Allerdings lässt das gemessene Spektrum keine nähere Diskussion zu. In Kapitel 4.2.4 werden SNMS-Messungen an dickeren Mehrschichtern vorgestellt, mit denen genauere Aussagen getroffen werden können über die Zusammensetzung der verdichteten Oberflächenschicht und der porösen Unterschicht. Das Verhältnis Sb/Sn x 10 liegt im gesamten Schichtdickenbereich bei 0,5. Dies entspricht einer Dotierung von 5%, d.h. der gleichen Dotierung, die in der Beschichtungslösung vorgegeben wurde. Daraus lässt sich schließen, dass der Dotand vollständig in die Schicht eingebaut wird. Es ist keine Unterdotierung nachweisbar. Auch ist das Antimon homogen in der Schicht verteilt. Es sind keine Verarmungszonen zu erkennen. Da das Verhältnis von Sn/Sb x 10 auch an der Schichtoberfläche konstant ist, muss das unstöchiometrische Verhältnis von O/Sn durch den erhöhten Sauerstoffgehalt bedingt sein.

In Abbildung 64 sind Zinn, Antimon (Faktor 10), Sauerstoff und Silizium für das 40-Schichtsystem aufgetragen. Auch bei dieser Messung war der Gehalt von Chlor und Kohlenstoff zu niedrig. An der Schichtoberfläche können die gleichen Effekte bezüglich Sauerstoff- und Stickstoffadsorption beobachtet werden wie beim 4-Schichtsystem. Der Übergang von Schicht zu Substrat ist scharf, so dass auch in diesem Schichtsystem kein Silizium eindiffundiert ist. Auffällig sind die starken Schwankungen des Gehalts an Zinn, Sauerstoff und Antimon. Ein periodischer Verlauf ist nicht erkennbar. Die starken Schwankungen der Elementkonzentrationen in der Schicht könnten auf einen heterogenen Aufbau hindeuten.

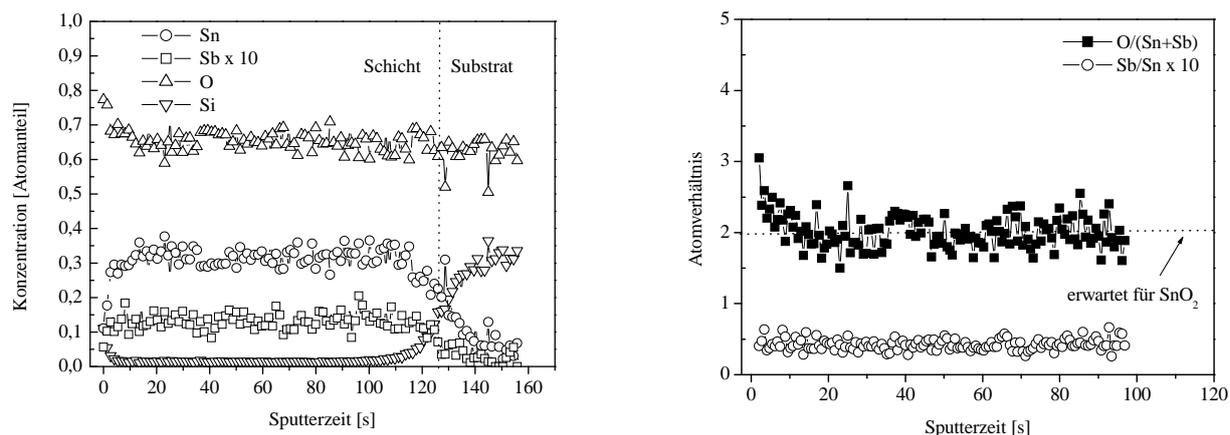


Abb. 64- 65: SNMS-Tiefenprofil eines 40-fach beschichteten Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystems auf Borosilikatglas gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1) Schichtdicke ca. 89 nm
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

In Abbildung 65 ist ebenfalls die unstöchiometrische Zusammensetzung des Mehrschichtsystems erkennbar. Im weiteren Verlauf in Richtung Substrat schwankt die Zusammensetzung um den Wert 2,0. Das Verhältnis $\text{Sb}/\text{Sn} \times 10$ schwankt ebenfalls deutlich um einen Wert von 0,4-0,5, entsprechend einer Dotierung von 4-5%. Vergleicht man die beiden Mehrschichter miteinander, so liefert auch die SNMS-Messung einen deutlichen Hinweis darauf, dass die Schichten eine unterschiedliche Morphologie besitzen.

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen HRTEM-Aufnahmen eines 6-Mehrschichtsystems mit Einzelschichtdicken von 30 nm (Abbildung 66) und eines 40-Mehrschichtsystems mit Einzelschichtdicken von 2,5 nm (Abbildung 67). Die Schichten wurden jeweils für 15 Minuten bei 550°C gesintert.

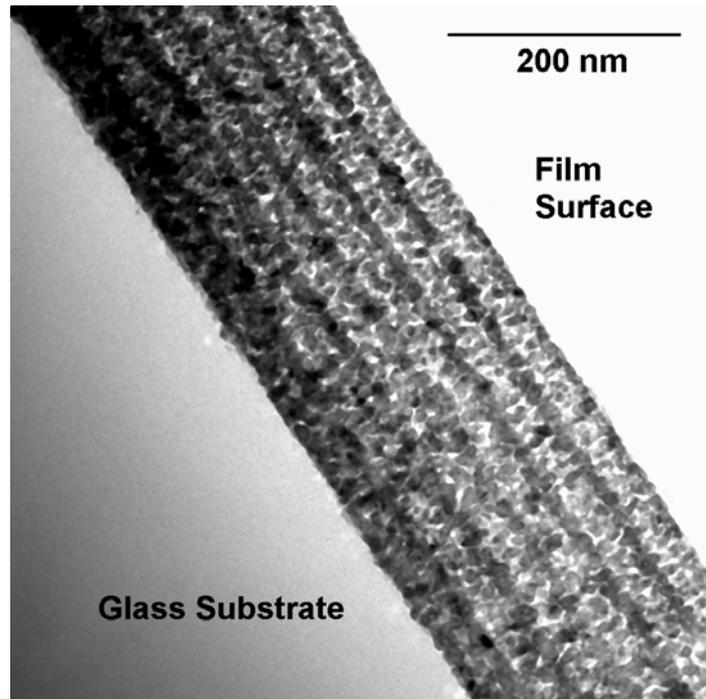


Abb. 66: HRTEM-Aufnahme eines 6-fach beschichteten Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystems ca. 180 nm gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Deutlich erkennbar ist in diesem Schichtsystem der Aufbau aus den 6 Einzelschichten. Jede Einzelschicht besteht an der Oberfläche aus einer dünnen (kleiner 10 nm) relativ dichten Schicht, die über einer Schicht aus porösem Material liegt. Da die Oberflächenschicht im Beugungskanal des HRTEM-Bildes dunkler erscheint, obwohl sie aufgrund der Keilform des Präparates geometrisch dünner ist als der zugehörige Bulk, muss sie eine höhere Massendichte besitzen. Aus dieser HRTEM-Aufnahme wird deutlich, warum Schichtsysteme aus mehreren Einzelschichten mit gleicher Schichtdicke, aber einer unterschiedlichen Anzahl von Einzelbeschichtungen so große Unterschiede in ihren elektrischen Eigenschaften aufweisen. Geht man davon aus, dass bei jedem Beschichtungsvorgang eine Oberflächenschicht gebildet wird, die dichter ist und eine bessere Leitfähigkeit hat als die darunter liegende poröse Schicht und dass die gebildete Oberflächenschicht unabhängig von der Dicke des Gelfilms immer gleich dick ist, so führen dünnere Einzelschichten zu einem erhöhten Anteil an verdichteten Oberflächenschichten, was die besseren elektrischen Eigenschaften erzeugt.

In der in Abbildung 67 wiedergegebenen HRTEM-Aufnahme ist der vollständig andersartige Aufbau des 40-Mehrschichtsystems im Vergleich zum vorher gezeigten 6-Mehrschichtsystem

zu erkennen. Die Schicht besitzt eine säulenartige Struktur und keinen alternierenden Aufbau. Darüber hinaus ist sie wesentlich dichter, und es sind keine porösen Bereiche erkennbar.

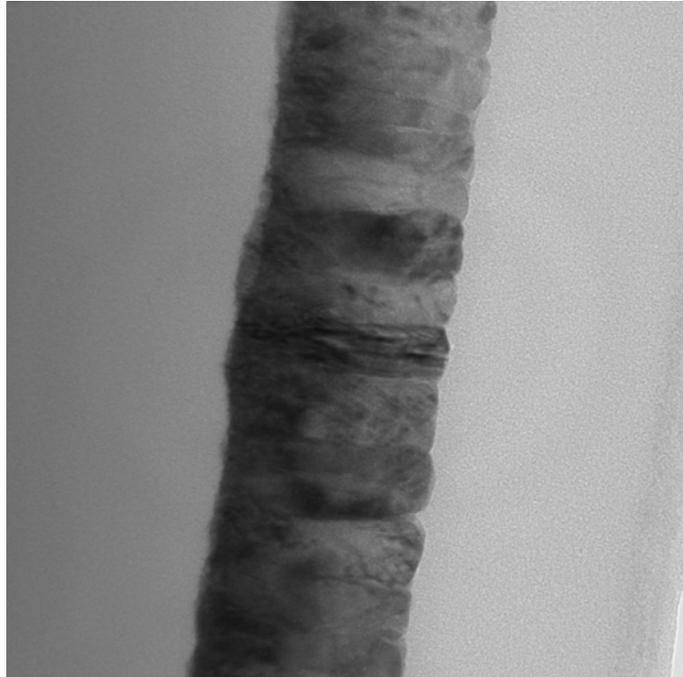


Abb. 67: HRTEM-Querschnittspräparat eines 40-fach Sb-dotierten SnO₂-Mehrschichtsystems ca. 89 nm gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die beobachteten Unterschiede der Struktur der Schichten in Abhängigkeit von der Einzelschichtdicke kann durch ein Mikrostrukturzonenmodell erklärt werden [171]. Nach Schuler bildet sich eine Schichtstruktur dann aus, wenn die Schichtdicke der Einzelschichten größer ist als Kristallitgröße der Schichten. Dies ist beim 6-fach-Schichtsystem erfüllt. Die Kristallitgröße beträgt 8 nm, die Einzelschichtdicke 30 nm. Eine Säulenstruktur wird für den Fall erwartet, dass die Schichtdicke der Einzelschichten kleiner ist als die Kristallitgröße. Beides ist im 40-fach-Schichtsystem gegeben. Die Einzelschichtdicke beträgt ca. 2,5 nm und die Kristallitgröße liegt bei 20 nm. Der Struktur des 40 Schichtsystem ähnelt der von CVD- oder PVD-Schichten, da auch hier die Schichten kontinuierlich langsam abgeschieden werden.

4.2.1.2 Elektrische Eigenschaften

Abbildung 68 gibt den Flächenwiderstand der aus unterschiedlich dicken Einzelschichten hergestellten Mehrschichtsysteme in Abhängigkeit von der Schichtdicke wieder. Unabhängig von der Dicke der Einzelschichten sinkt der Flächenwiderstand mit zunehmender Dicke des

Mehrschichtsystems. Der niedrigste gemessene Wert dieser Messreihe liegt bei ca. $80 \Omega_{\square}$ bei einer Schichtdicke von 350 nm (10 Schichten mit 35 nm Einzelschichtdicke).

Für den Flächenwiderstand von Mehrschichtsystemen, die aus Einzelschichten mit einer Dicke über 10 nm hergestellt wurden, gilt, dass der Flächenwiderstand mit zunehmender Dicke der Einzelschichten bei gleicher Gesamtschichtdicke ansteigt. D.h.: Je höher die Anzahl der Beschichtungen bei gleicher Schichtdicke, desto höher ist der Flächenwiderstand. Bei Mehrschichtsystemen aus Einzelschichten mit Dicken unter 10 nm ist ein solcher Effekt hingegen nicht erkennbar.

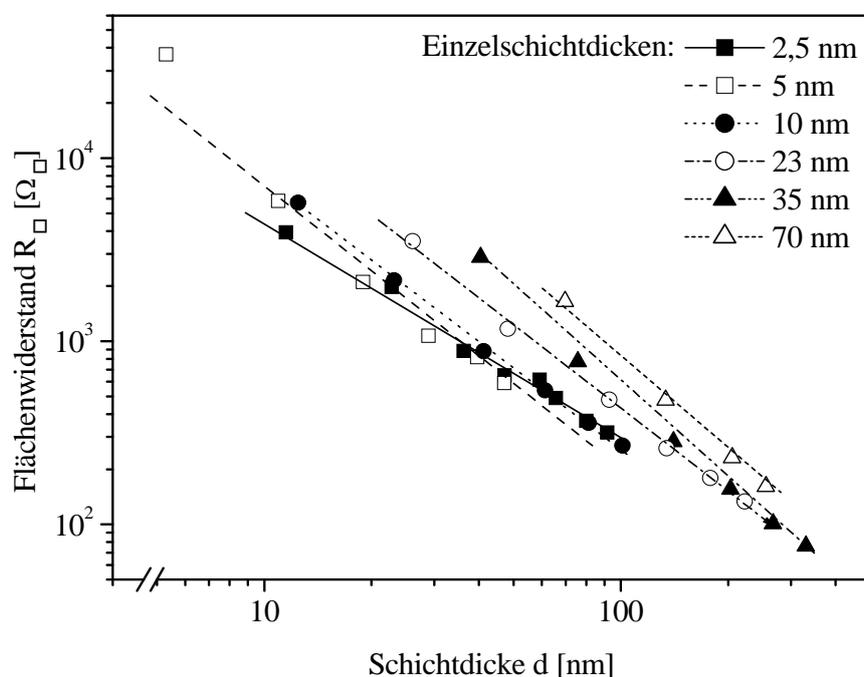


Abb. 68: Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen aus unterschiedlich dicken Einzelschichten (2,5 nm, 5 nm, 10 nm, 23 nm, 35 nm, 70 nm) in Abhängigkeit von der Schichtdicke gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Abbildung 69 gibt den spezifischen Widerstand der aus unterschiedlich dicken Einzelschichten hergestellten Mehrschichtsysteme in Abhängigkeit von der Schichtdicke wieder. Unabhängig von der Dicke der Einzelschichten sinkt der spezifische Widerstand mit zunehmender Dicke des Mehrschichtsystems exponentiell ab und nähert sich einer unteren Grenze, die etwa im Bereich von $\rho = 2\text{-}3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ liegt. Bei Mehrschichtsystemen, die aus Einzelschichten mit einer Dicke von 2,5 nm hergestellt wurden, kann ein exponentieller Abfall des spezifischen Widerstands allerdings nicht beobachtet werden, was wiederum auf die grundsätzliche Andersartigkeit solcher Mehrschichtsysteme hindeutet.

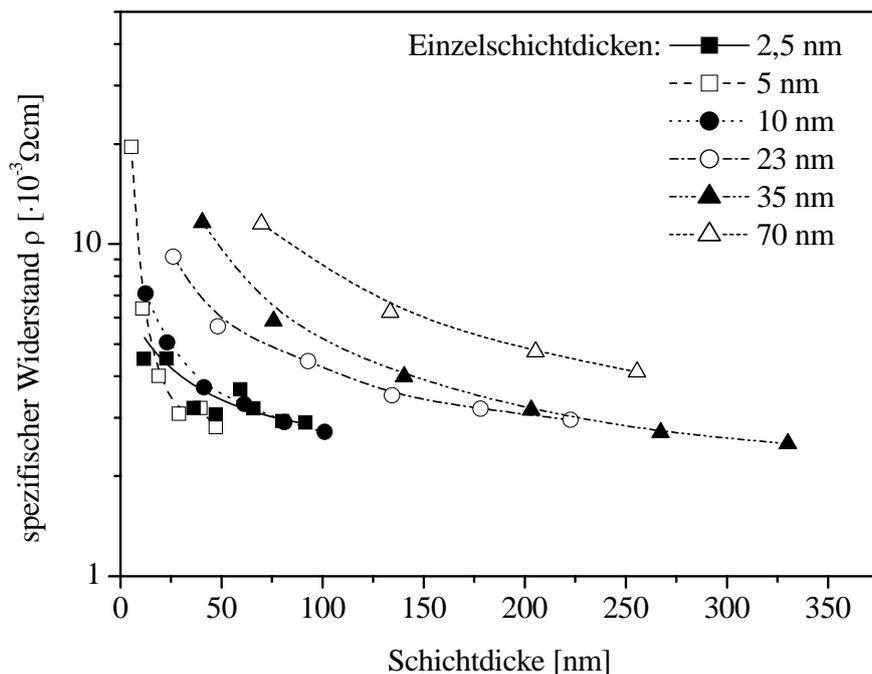


Abb. 69: Spezifischer Widerstand von Sb-dotierten SnO₂-Mehrschichtsystemen aus unterschiedlich dicken Einzelschichten (2,5 nm, 5 nm, 10 nm, 23 nm, 35 nm, 70 nm) in Abhängigkeit von der Schichtdicke gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1) Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Abbildung 70 zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeit von Mehrschichtsystemen aus unterschiedlich dicken Einzelschichten (2,5 nm, 5 nm, 10 nm, 23 nm, 35 nm, 70 nm) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Diese nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu. Die niedrigen Werte der Ladungsträgerbeweglichkeit bei niedrigen Schichtdicken können dadurch erklärt werden, dass es zu einer starken Streuung der Elektronen an den Korngrenzen kommt. Bei dünnen Schichten ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen größer als in dicken Schichten, deshalb besitzen dünne Schichten mehr Defekte als dickere Schichten [72]. Die höhere Korngrenzenstreuung führt dann zu einer niedrigeren Ladungsträgerbeweglichkeit.

Bei Mehrschichtsystemen aus Einzelschichten mit Dicken von 2,5 nm nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Schichtdicke nur in geringem Maße zu: Sie steigt von ca. $\mu=3,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 10 nm (4 Einzelschichten) auf ca. $\mu=4,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 90 nm (40 Einzelschichten). Bei Mehrschichtern aus Einzelschichten mit 5 nm Einzelschichtdicke findet hingegen eine deutlich stärkere Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit statt: Die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt von ca. $\mu=1,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 5 nm (eine Einzelschicht) auf ca. $\mu=5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 50 nm (10 Einzelschichten). Auffällig ist der besonders starke Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit bis zu einer Schichtdicke von 30 nm. Bei weiterer Erhöhung

der Schichtdicke verläuft der Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit deutlich flacher. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Mehrschichtern mit einer Einzelschichtdicke von 10 nm: Bis zu einer Schichtdicke von 30 nm kommt es auch hier zu einem starken Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit, danach verläuft auch hier die Kurve deutlich flacher. Insgesamt steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit von Mehrschichtsystemen aus Einzelschichten mit Dicken von 10 nm von ca. $\mu=2,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 10 nm (eine Einzelschicht) auf ca. $\mu=5,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 100 nm (10 Einzelschichten). Offenbar liegt die Obergrenze für die Ladungsträgerbeweglichkeit der untersuchten Mehrschichtsysteme bei einem Wert um ca. $\mu=5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

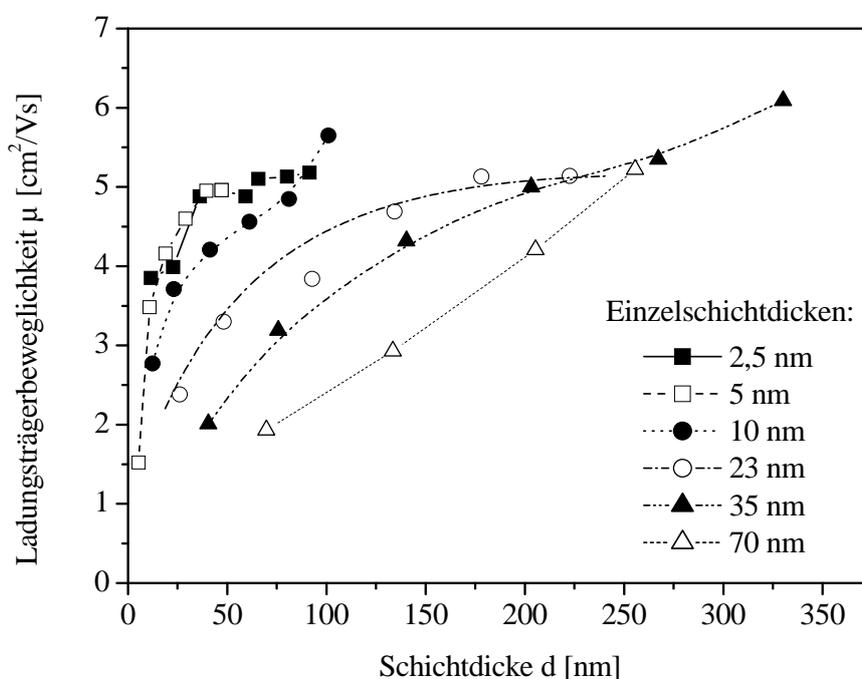


Abb. 70: Ladungsträgerbeweglichkeit von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen aus unterschiedlich dicken Einzelschichten (2,5 nm, 5 nm, 10 nm, 23 nm, 35 nm, 70 nm) in Abhängigkeit von der Schichtdicke gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1) Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Bei Mehrschichtsystemen aus 23 nm dicken Einzelschichten steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit von ca. $\mu=2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 23 nm (eine Einzelschicht) auf ca. $\mu=5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 220 nm (6 Einzelschichten), bei Mehrschichtsystemen aus 35 nm dicken Einzelschichten von ca. $\mu=2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 35 nm (eine Einzelschicht) auf ca. $\mu=6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schichtdicke von 330 nm (10 Einzelschichten). Bei Mehrschichtsystemen aus 70 nm dicken Einzelschichten ergibt sich hingegen ein fast linearer Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit über den gesamten Messbereich.

Auffällig an der Entwicklung der Ladungsträgerbeweglichkeit ist, dass diese mit zunehmender Zahl der Beschichtungen bei gleicher Schichtdicke ansteigt. Dies gilt ab einer Einzelschichtdicke von 5 nm. Die Ursache für dieses Phänomen liegt darin, dass Schichten gleicher Schichtdicke mit unterschiedlich vielen Beschichtungen unterschiedliche Strukturen aufweisen (siehe auch Kapitel 4.2.1.1). Einzelschichten größer 10 nm bestehen aus einer dichten Oberflächenschicht und einer porösen Unterschicht. Die Dicke der Oberflächenschicht ist dabei immer gleich, unabhängig von der Gesamtschichtdicke der Einzelschicht. Dadurch steigt der Anteil der verdichteten Oberflächenschichten an der gesamten Schichtdicke mit der Zahl der Beschichtungen bei gleicher Schichtdicke an. Eine verdichtete Oberflächenschicht bedeutet aber eine verbesserte Kontaktierung der Kristallite und damit eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit. Darüber hinaus liegt in der verdichteten Oberflächenschicht möglicherweise eine höhere Dotierung vor. Auch eine höhere Kristallitgröße in der verdichteten Oberflächenschicht könnte den beobachteten Effekt erklären. 2,5 nm dicke Einzelschichten fügen sich nicht in dieses Bild. Sie besitzen eine andere Struktur bzw. einen anderen Aufbau. Ein Grund könnte darin liegen, dass die aufgetragenen Einzelschichtdicken zu klein sind, als dass sich die für Sol-Gel-Schichten charakteristische Cassiterit-Struktur bilden könnte.

Prinzipiell gilt für Mehrschichtsysteme, dass eine vergleichsweise hohe Ladungsträgerbeweglichkeit bereits bei relativ geringen Schichtdicken mit dem Vorteil höherer Transmission erreicht werden kann, wenn nur genügend viele Beschichtungsvorgänge durchgeführt werden. Abbildung 71 zeigt die Ladungsträgerkonzentration von Mehrschichtsystemen aus unterschiedlich dicken Einzelschichten (2,5 nm, 5 nm, 10 nm, 23 nm, 35 nm, 70 nm) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Ladungsträgerdichte steigt mit zunehmender Schichtdicke bis zu einem Wert von $N=4,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ an, bei Mehrschichtsystemen aus 5 nm dicken Einzelschichten allerdings stärker als bei Mehrschichtsystemen aus 10 nm dicken Einzelschichten. Die Ladungsträgerkonzentration von Mehrschichtsystemen aus 2,5 nm dicken Einzelschichten schwankt um einen Wert von ca. $N=3,75 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Während die Ladungsträgerdichte bei Mehrschichtsystemen aus 23 nm bzw. aus 35 nm dicken Einzelschichten mit zunehmender Schichtdicke ansteigt, ist dies für Mehrschichtsysteme aus 70 nm dicken Einzelschichten nicht mehr der Fall. Hier steigt die Ladungsträgerdichte zunächst an, um dann ab einem Wert von $N=3,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Schichtdicke von 140 nm (2 Einzelschichten) wieder abzufallen.

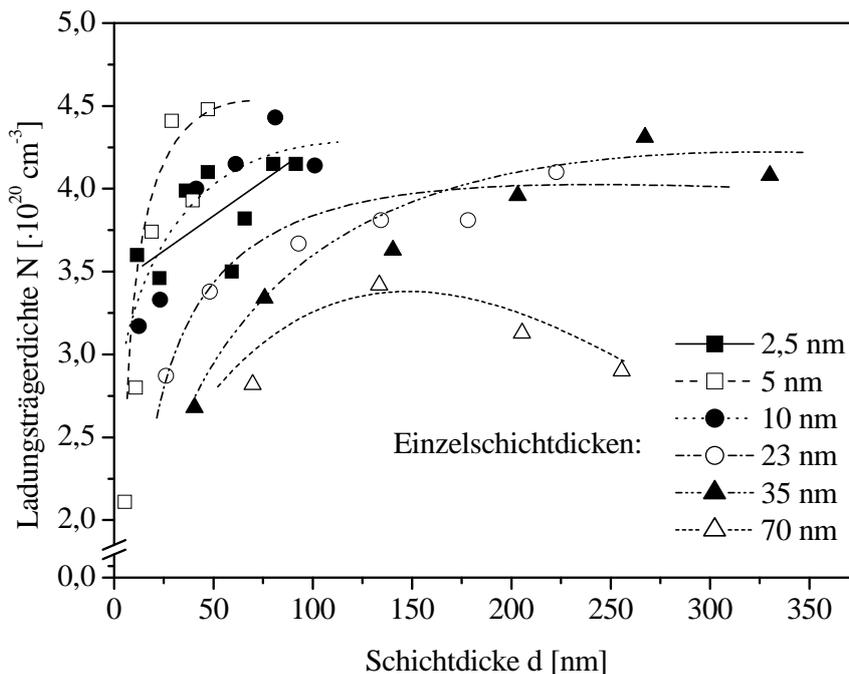


Abb. 71: Ladungsträgerkonzentration von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen aus unterschiedlich dicken Einzelschichten (2,5 nm, 5 nm, 10 nm, 23 nm, 35 nm, 70 nm) in Abhängigkeit von der Schichtdicke gesintert bei 550°C für 15 min (Prozess 1) Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Auch für die Ladungsträgerdichte gilt: Je höher die Anzahl der Beschichtungen bei gleicher Schichtdicke, desto höher die Ladungsträgerdichte. Die Erklärung ist die gleiche wie bei der Ladungsträgerbeweglichkeit, wobei hier besonderes Augenmerk auf die Frage einer möglicherweise unterschiedlichen Dotierung der verdichteten Oberflächenschicht im Vergleich zur porösen Unterschicht gelegt werden sollte. Da der spezifische Widerstand sowohl von der Ladungsträgerbeweglichkeit als auch von der Ladungsträgerdichte abhängt, wirken erhöhte Werte für beide in Richtung eines niedrigeren spezifischen Widerstands.

Den Einfluss der Einzelschichtdicke auf die Morphologie und die elektrischen Eigenschaften der resultierenden Mehrschichtsysteme zusammenfassend lässt sich damit Folgendes festhalten: Die Struktur von Mehrschichtsystemen ist abhängig von der Schichtdicke der Einzelschichten: Bei Einzelschichtdicken über 10 nm ist die resultierende Mehrschicht aus alternierenden Schichten aufgebaut: Oberflächenschichten und Schichtbulk wechseln einander ab. Bei Einzelschichtdicken um 10 nm hat die resultierende Mehrschicht eine andere Struktur: es gibt keine alternierenden Schichten mehr. Bei Einzelschichtdicken von 2,5 nm hat die resultierende Mehrschicht eine Säulenstruktur. Ladungsträgerbeweglichkeit und -dichte sind in den verdichteten Oberflächenschichten höher als im Schichtbulk. Deshalb besitzen Mehrschichten, bei denen das Verhältnis von Oberflächenschicht zu

Schichtbulk groß ist, niedrigere spezifische Widerstände. Bei Schichten mit Säulenstruktur liegt der spezifische Widerstand hingegen höher. Anhand der HRTEM-Aufnahmen wird deutlich, warum Mehrschichtsysteme mit einer Einzelschichtdicke von 2,5 nm völlig andere elektrische Eigenschaften besitzen als solche mit Einzelschichtdicken über 10 nm. Der Strukturwechsel findet offenbar bei einer Einzelschichtdicke von ca. 5 nm statt: In Mehrschichtsystemen mit dieser Einzelschichtdicke ist der elektrische Widerstand höher als in Mehrschichtsystemen mit 10 nm Einzelschichtdicke. Da bei einer Einzelschichtdicke von 10 nm der niedrigste spezifische Widerstand gefunden wird, kann geschlossen werden, dass die Dicke der Oberflächenschicht in der Größenordnung von 10 nm liegt und damit ungefähr im Bereich der Kristallitgröße.

4.2.2 Sintertemperatur

In diesem Abschnitt wird versucht, über die Änderung der Sintertemperatur die elektrischen Eigenschaften der resultierenden Mehrschichtsysteme zu optimieren. Untersucht wird, ob sich die elektrischen Eigenschaften von Mehrschichtsystemen, die bei 550°C gesintert wurden, von den elektrischen Eigenschaften solcher Mehrschichtsysteme unterscheiden, die bei 800°C gesintert wurden. Die Sintertemperatur von 800°C wurde deshalb gewählt, da die bei dieser Temperatur gesinterten Einzelschichtsysteme den niedrigsten elektrischen Widerstand aufwiesen. Die Schichten wurden im Tauchverfahren hergestellt. Als Beschichtungslösung diente eine mit 5% SbCl_3 dotierte 0,2-molare DZD-Beschichtungslösung. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 2 mm/s. Die Schichten wurden 15 Minuten bei 550°C bzw. 800°C gesintert und nach dem Abkühlen erneut beschichtet. Als Substrat wurde bei einer Sintertemperatur von 550°C Borosilikatglas verwendet, bei 800°C Kieselglas.

4.2.2.1 Morphologie

Abbildung 72 zeigt, wie sich die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen bei einer Sintertemperatur von 550°C bzw. 800°C verändert. Die Schichtdicke der bei 550°C gesinterten Schichtsysteme ist durchweg größer als die der bei 800°C gesinterten Schichtsysteme. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei Temperaturen von 800°C die Schichten stärker verdichtet werden als bei einer Temperatur von 550°C (siehe auch Kapitel 4.1.3.1).

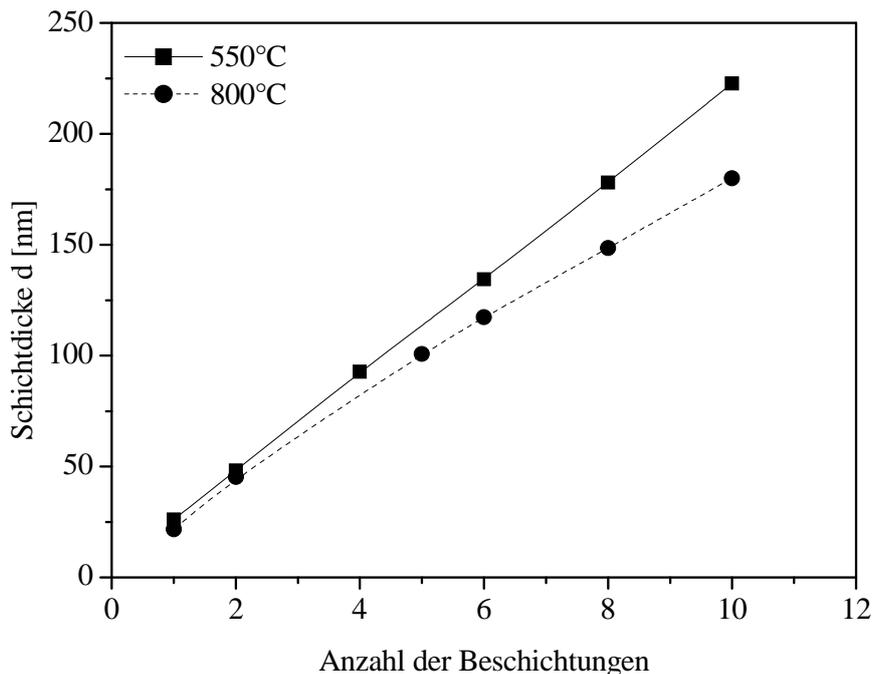


Abb. 72: Veränderung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen von Sb-dotierten SnO₂-Mehrschichtsystemen gesintert bei 550°C bzw. 800°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas/Kieselglas

4.2.2.2 Elektrische Eigenschaften

Abbildung 73 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands, der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Ladungsträgerdichte von der Anzahl der Beschichtungen bei variierender Schichtdicke für bei 550°C bzw. bei 800°C gesinterte Mehrschichten. Der Kurvenverlauf ist für beide Sintertemperaturen bei allen drei gemessenen elektrischen Eigenschaften gleich. Allerdings sind die Ladungsträgerbeweglichkeit bei Mehrschichtsystemen, die bei 800°C gesintert wurden, um einen Faktor 2 höher als bei Mehrschichtsystemen, die bei 550°C ausgebildet wurden, bei jeweils gleicher Anzahl der Beschichtungen. Die Ladungsträgerkonzentration ist um den Faktor 1,5 höher, der spezifische Widerstand um einen Faktor 2 niedriger. Der niedrigste spezifische Widerstand wird bei einem bei 800°C gesinterten 10-fach-Schichtsystem mit $\rho=1,25 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=8,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einer Ladungsträgerdichte von ca. $N=6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ gemessen. Im Vergleich dazu liegt der spezifische Widerstand des 10-fach-Schichtsystems, das bei einer Sintertemperatur von 550°C ausgebildet wurde, bei $\rho=3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu=5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einer Ladungsträgerdichte von $N=4,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

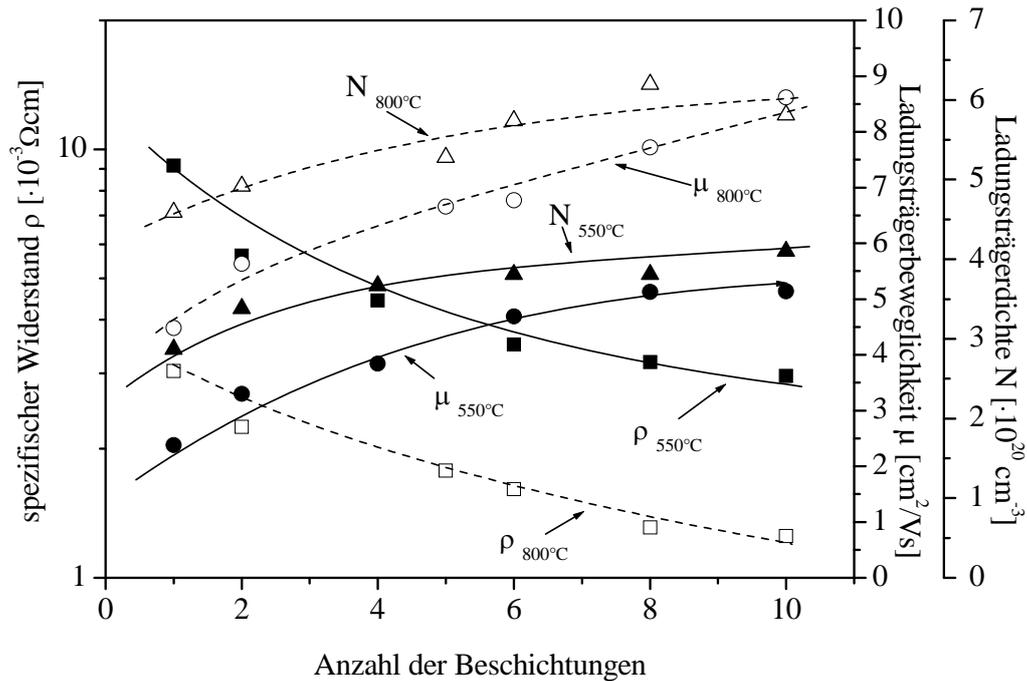


Abb. 73: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen gesintert bei 550°C (geschlossene Symbole) bzw. 800°C (offene Symbole) für 15 min (Prozess 1), Einzelschichtdicke ca. 25 nm
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas/Kieselglas

Abbildung 74 zeigt die Abhängigkeit des Flächenwiderstands von der Anzahl der Beschichtungen. Zusätzlich ist die jeweilige Schichtdicke angegeben.

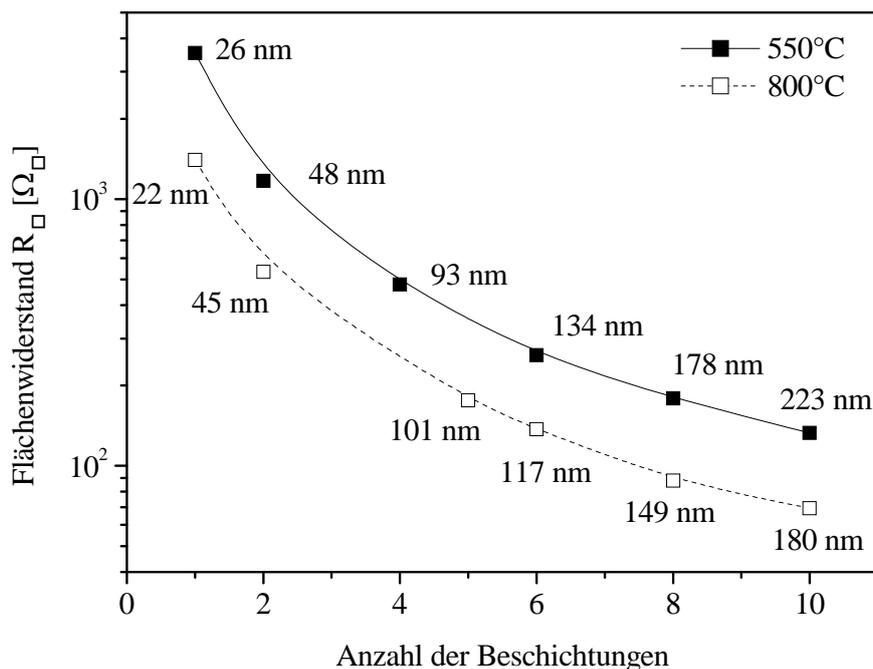


Abb. 74: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen gesintert bei 550°C bzw. 800°C für 15 min (Prozess 1), Einzelschichtdicke ca. 25 nm Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas/Kieselglas

Unabhängig von der Sintertemperatur zeigt sich eine Abnahme des Flächenwiderstands mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen. Der Flächenwiderstand der bei 800°C gesinterten Mehrschichten liegt über den gesamten betrachteten Schichtdickenbereich um einen Faktor 2 unter den bei 550°C ausgebildeten Mehrschichtsystemen. So beträgt der Flächenwiderstand eines bei 800°C ausgebildeten 10-Schichtsystems bei $70 \Omega_{\square}$ bei einer Schichtdicke von 180 nm, der für ein 10-Schichtsystem, das bei 550°C ausgeheizt wurde, $133 \Omega_{\square}$ bei einer Schichtdicke von 223 nm. Anhand des Kurvenverlaufes kann davon ausgegangen werden, dass der Aufbau der Mehrschichtsysteme, die bei 800°C gesintert wurden, gleich dem Aufbau der bei 550°C ausgebildeten Mehrschichtsysteme ist. Die Mehrschichtsysteme sollten ebenfalls aus alternierenden porösen Schichten und verdichteten Oberflächenschichten bestehen. Die höhere Leitfähigkeit resultiert dabei aus den in Kapitel 4.1.3 für Einzelschichten beschriebenen Ursachen, d.h. größeren Kristalliten und einer höheren Verdichtung bei höheren Sintertemperaturen.

Zur Überprüfung der These, dass Mehrschichtsysteme gleicher Schichtdicke, aber höherer Anzahl von Beschichtungsvorgängen eine bessere Leitfähigkeit besitzen, wurden für die beiden Sintertemperaturen 550°C und 800°C Mehrschichtsysteme mit gleicher Schichtdicke, aber unterschiedlicher Anzahl von Beschichtungen hergestellt. Dazu wurden verschieden

konzentrierte DZD-Beschichtungslösungen, die jeweils mit 5% Antimonchlorid dotiert waren, angesetzt. Mithilfe dieser Beschichtungslösungen wurden Kalibrierungskurven von der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit aufgenommen. Ausgangspunkt war eine anvisierte Gesamtschichtdicke von 200 nm bei einer Sintertemperatur von 550°C. Die Mehrschichtsysteme wurden aus Einzelschichten mit Schichtdicken von 20 nm, 25 nm, 33 nm und 50 nm hergestellt. Für die 20 nm dicken Einzelschichten wurden 10 Beschichtungsvorgänge durchgeführt, für die 25 nm dicken Einzelschichten 8 Beschichtungsvorgänge, für die 33 nm dicken Einzelschichten 6 Beschichtungsvorgänge und für die 50 nm dicken Einzelschichten 4 Beschichtungsvorgänge. Die jeweiligen Einzelschichtdicken wurden mit Hilfe der aus den Kalibrierungskurven ermittelten Ziehgeschwindigkeiten und über eine Variation der DZD-Konzentrationen realisiert. Für die Sintertemperatur von 800°C wurden keine eigenen Kalibrierungskurven ermittelt, sondern es wurden die jeweils gleichen Ziehgeschwindigkeiten und DZD-Konzentrationen verwendet. Abbildung 75 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands, der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Ladungsträgerdichte von der Anzahl der Beschichtungen bei annähernd gleicher Schichtdicke für bei 550°C bzw. bei 800°C gesinterte Mehrschichten.

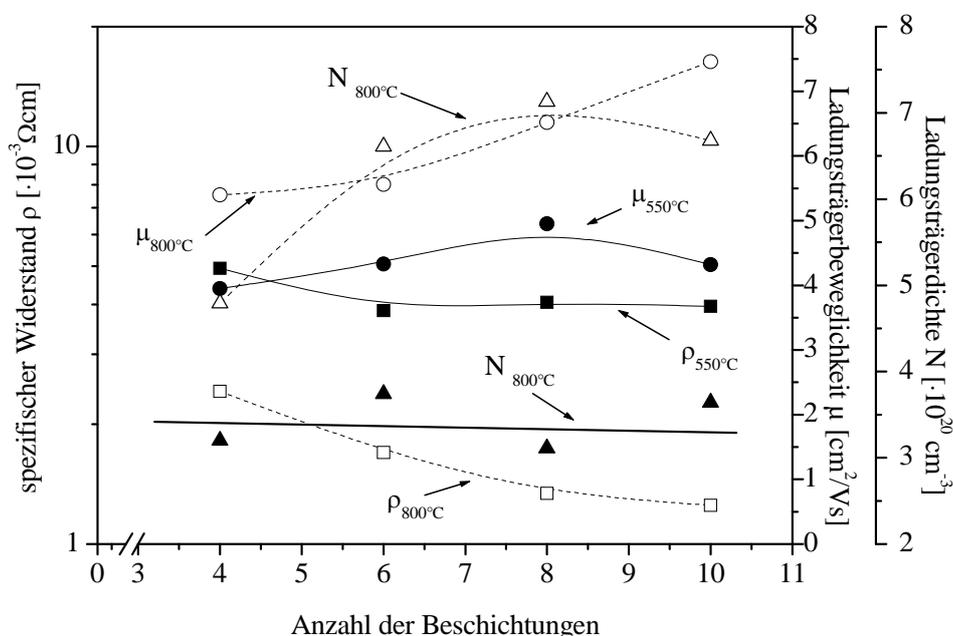


Abb. 75: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke gesintert bei 550°C bzw. 800°C für 15 min (Prozess 1), Precursor: DZD, 5% Antimon-dotierung, Substrat: Borosilikatglas/Kieselglas

Der spezifische Widerstand sinkt für beide Sintertemperaturen mit zunehmender Zahl der Beschichtungsvorgänge. Die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt mit zunehmender Zahl der Beschichtungsvorgänge, ebenso die Ladungsträgerkonzentration bei einer Sintertemperatur von 550°C. Die Ladungsträgerkonzentration der bei 800°C ausgeheizten Mehrschichter scheint hingegen einem Maximum bei $N=6,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zuzustreben.

Abbildung 76 zeigt die Abhängigkeit des Flächenwiderstands von der Anzahl der Beschichtungen. Zusätzlich ist die jeweilige Schichtdicke angegeben.

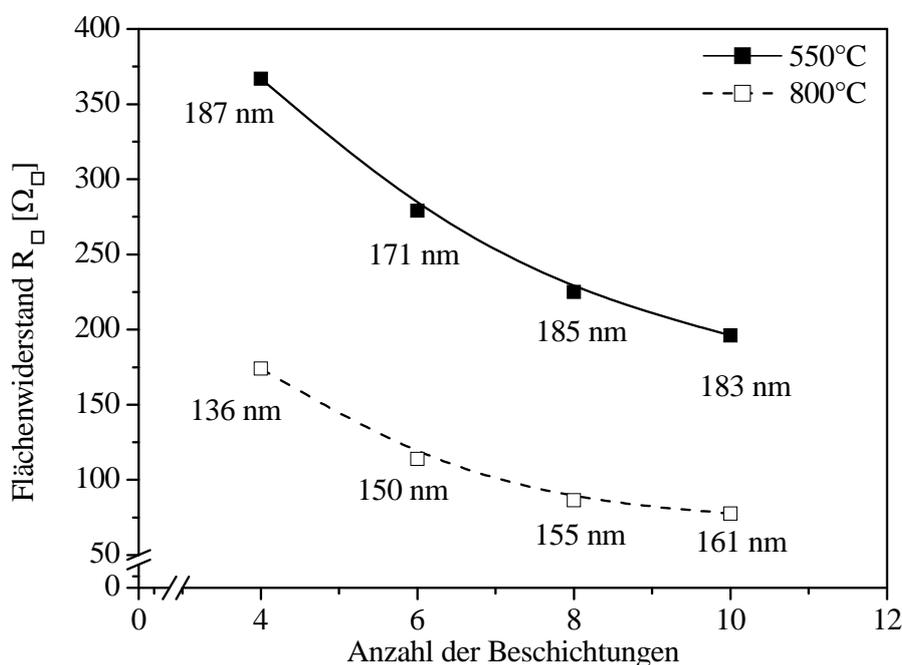


Abb. 76: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke gesintert bei 550°C bzw. 800°C für 15 min (Prozess 1),
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas/Kieselglas

Es zeigt sich, dass der Flächenwiderstand in der Tat mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen bei gleichbleibender Schichtdicke (d.h. geringerer Einzelschichtdicke) abnimmt. Der Effekt ist unabhängig davon, ob das Mehrschichtsystem bei einer Temperatur von 550°C oder bei 800°C ausgebildet wurde. Zu beachten ist, dass die Einzelschichtdicken der bei 800°C ausgeheizten Mehrschichter geringer sind. Dies ist zum einen zurückzuführen auf die bei höherer Sintertemperatur höhere Verdichtung. Zum anderen ist beim Eintauchen der Kieselglassubstrate die Verdrängung der Beschichtungslösung geringer als beim Eintauchen der deutlich größeren Borosilikatglassubstrate. Dies führt dazu, dass die Ablaufgeschwindigkeit

der Beschichtungslösung beim Herausziehen der Kieselglassubstrate geringer ist (da diese sich zusammensetzt aus der konstant gehaltenen Ziehgeschwindigkeit und dem Absinken des Flüssigkeitsniveaus während des Herausziehens). Daraus resultiert eine geringere Schichtdicke.

4.2.2.3 Transmission

Abbildungen 77 und 78 zeigen die Transmissionsspektren der bei 550°C und bei 800°C ausgeheizten Mehrschichtsysteme in Abhängigkeit von der Zahl der Beschichtungsvorgänge bei annähernd gleicher Schichtdicke. Es ist zu erkennen, dass die Transmission abnimmt mit zunehmender Zahl an Beschichtungsvorgängen. Der Rückgang der Transmission kann durch die höhere Anzahl an verdichteten Schichten erklärt werden. Bei den bei 550°C ausgeheizten Mehrschichtsystemen ist die Transmission im Vergleich zu den bei 800°C ausgeheizten Mehrschichtsystemen niedriger.

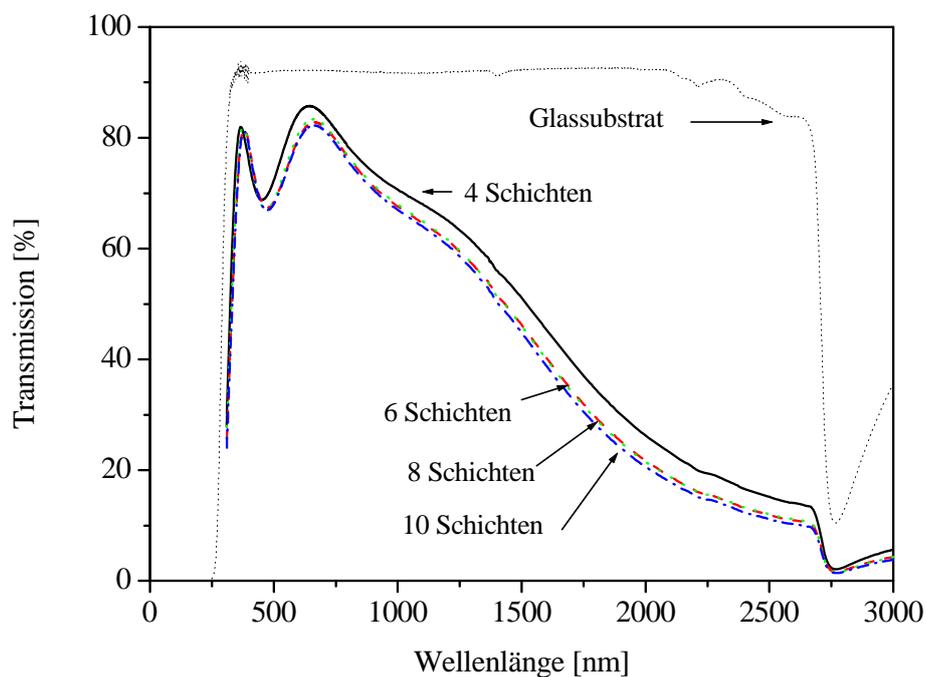


Abb. 77: Transmissionsspektren von Sb-dotierten SnO₂-Mehrschichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

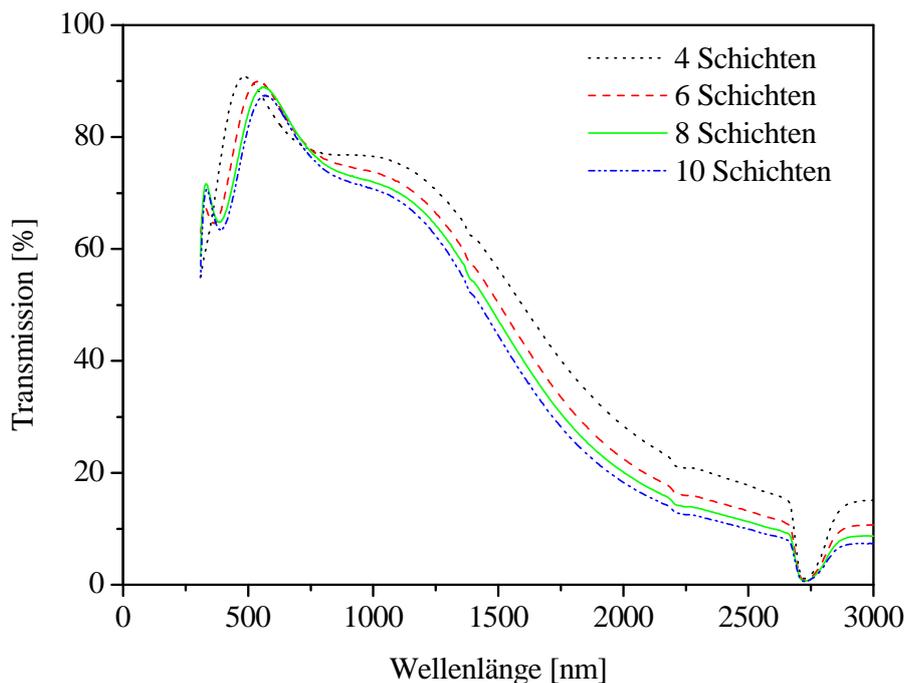


Abb. 78: Transmissionsspektren von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke gesintert bei 800°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Kieselglas

Alle Proben zeigen eine deutliche blaue Absorption. Die blaue Farbe wird von einigen Autoren der Wechselwirkung zwischen Sb^{III} und Sb^{V} zugeschrieben. Der Elektronenaustausch unter den beiden Ionen mit verschiedenen Valenzen führt zu der intensiven Verfärbung [60, 69, 172].

4.2.3 Dotierung

Die Dotierung besitzt einen wesentlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von Einschichtsystemen (vgl. Kapitel 4.1.2). Um den Einfluss der Dotierung bei Mehrschichtsystemen zu untersuchen, wurden in einer ersten Messreihe undotierte SnO_2 -Mehrschichtsystemen untersucht. Die Schichten wurden im Tauchziehverfahren mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus undotierten 0,2-molaren DZD-Beschichtungslösungen hergestellt. Die Sintertemperatur betrug 550°C , die Sinterzeit 15 Minuten. Nach dem Auskühlen der Substrate wurde erneut beschichtet, bis die gewünschte Beschichtungszahl erreicht war. Als Substrat wurde Borosilikatglas verwendet.

4.2.3.1 Morphologie

Abbildung 79 zeigt Spektren, die mittels streifender Röntgenbeugung an undotierten SnO₂-Schichten aus der ersten Messreihe gemessen wurden. Die Phasenanalyse ergibt, dass die Schichten aus einer Phase bestehen.

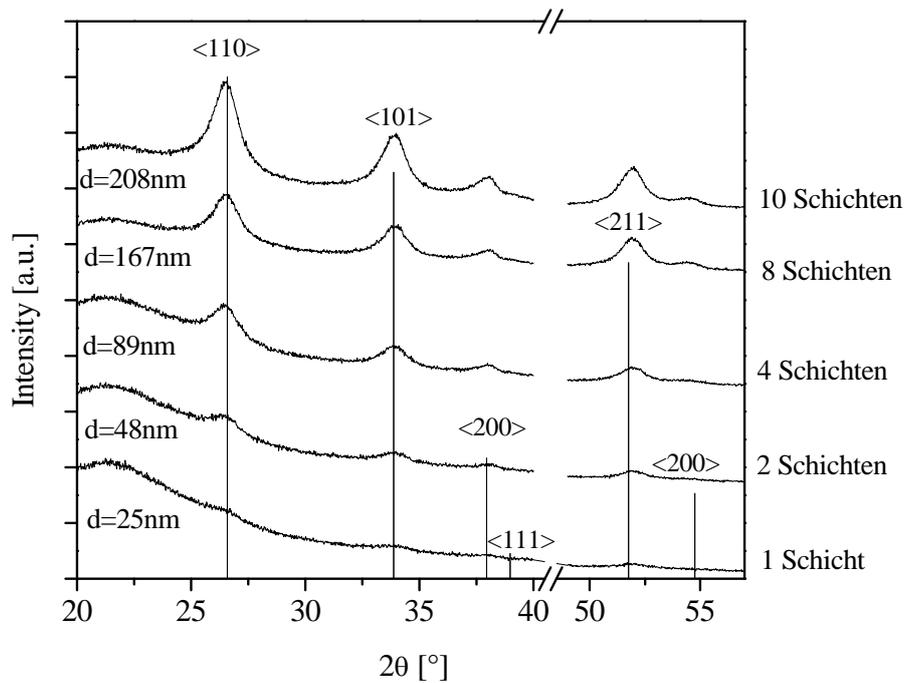


Abb. 79: XRD-Spektrum von undotierten 1-, 2-, 4-, 8-, 10-SnO₂-Mehrschichtsystemen, jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Die Auswertung der Reflexlagen ergab das Vorliegen von Cassiterit. Eine etwaige Textur ist nicht erkennbar. Die Reflexe in den dünnen Schichten besitzen aufgrund ihrer geringen Schichtdicke nur eine geringe Intensität. Aus den gefitteten Diffraktogrammen konnte die ungefähre mittlere Kristallitgröße bestimmt werden (Tabelle 7). Zusätzlich sind die Kristallitgrößen für vergleichbare Schichten mit einer Antimondotierung von 5% angegeben.

Tab. 7: Kristallitgrößen für undotierte und mit 5% SbCl₃ dotierte Schichtsysteme mit verschiedener Anzahl der Beschichtungen bei unterschiedlicher Schichtdicke

Anzahl der Beschichtungen	Dotierung SbCl ₃ [%]	Schichtdicke [nm]	Kristallitgröße [nm]
1	0	25	10,6
2	0	48	10,0
4	0	89	10,0
8	0	167	11,4
10	0	208	12,0
1	5	45	7,0
10	5	204	8,0

Die Kristallitgröße ist zunächst bis zum vierten Beschichtungsvorgang und einer Schichtdicke von ca. 90 nm konstant und liegt bei ca. 10 nm. Anschließend steigt die Kristallitgröße bis auf 12 nm in einer 10-fach beschichteten Schicht mit einer Schichtdicke von 208 nm an. Die Kristallitgrößenberechnung der dünnen Schichten ist aufgrund der Messungenauigkeit allerdings mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Die Zunahme der Kristallitgröße mit steigender Anzahl der Beschichtungen kann mit der längeren Sinterzeit begründet werden. Vergleicht man die Kristallitgrößen der undotierten Schichten mit denen der dotierten Schichten, so liegen die Kristallitgrößen in den undotierten Schichten um ca. 50% höher als in den dotierten Schichten. Offensichtlich behindert das Antimon in den Schichten die Kristallisation des SnO₂. Gleiches zeigte sich bereits in Kapitel 4.1.2.1 bei der Untersuchung des Einflusses der Dotierungskonzentration auf die Eigenschaften von Einzelschichten.

4.2.3.2 Elektrische Eigenschaften

Abbildung 80 zeigt den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte für die beiden untersuchten Mehrschichtsysteme. Auffällig ist die niedrigere Ladungsträgerdichte undotierter Mehrschichtsysteme, die bei allen Schichtdicken bei einem Wert von $N=2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ liegt.

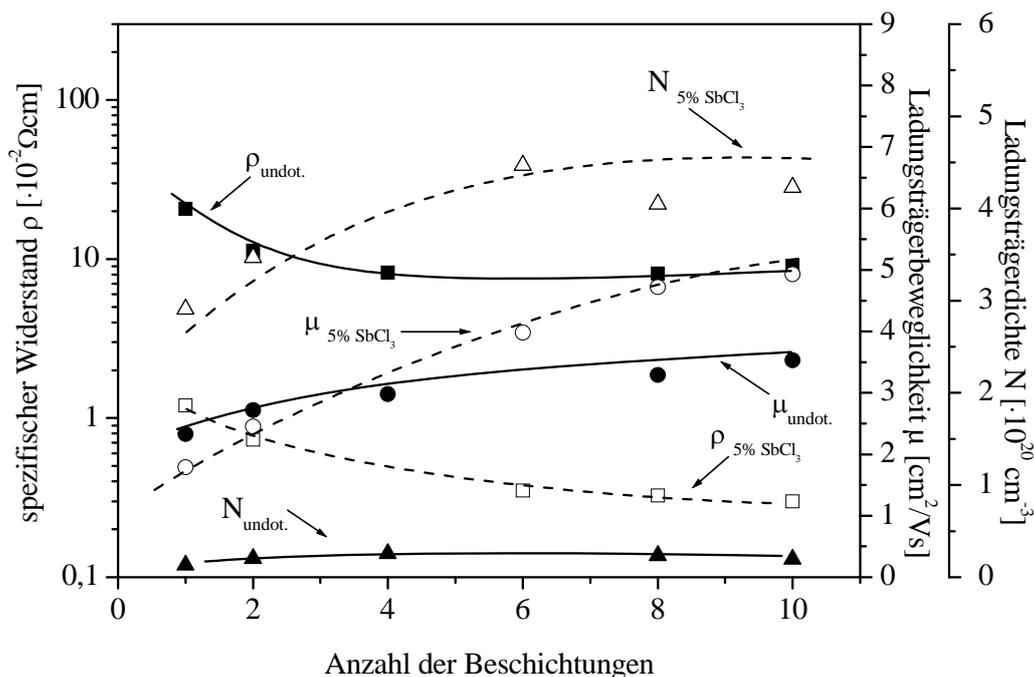


Abb. 80: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den spezifischen Widerstand, der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Ladungsträgerkonzentration von undotierten und Sb-dotierten SnO_2 -Schichten, gesintert jeweils bei 550°C für 15 min (Prozess 1) Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Aufgrund der fehlenden Dotierung mit Antimon sind in der Schicht auch entsprechend wenige Ladungsträger vorhanden. Die vorhandenen Ladungsträger werden durch Sauerstofffehlstellen und durch eventuelle Adsorption von Wasser erzeugt. Im Gegensatz zu den dotierten Mehrschichtsystemen kommt es nicht zu einer Zunahme der Ladungsträgerdichte mit zunehmender Anzahl der Beschichtungsvorgänge. Dies liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass nicht nur die höhere Verdichtung in der Oberflächenschicht für die bessere Leitfähigkeit verantwortlich ist, sondern auch eine andere Antimonkonzentration in der Oberflächenschicht vorliegt als in der darunter liegenden porösen Schicht. Die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt in undotierten Mehrschichtsystemen mit zunehmender Zahl der Beschichtungsvorgänge nur leicht an: Sie liegt beim undotierten 10-Schichtsystem bei ca. $\mu=3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Im Vergleich dazu steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit bei mit 5% Antimonchlorid dotierten Mehrschichtsystemen über den gesamten Untersuchungsbereich um den Faktor 2,5 an und liegt im 10-Schichtsystem bei ca. $\mu=5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Auffällig ist, dass bei niedriger Schichtdicke die Ladungsträgerbeweglichkeit in undotierten Mehrschichtsystemen höher ist als in dotierten Mehrschichtsystemen. Der spezifische Widerstand sinkt im undotierten Mehrschichtsystem mit zunehmender Zahl der Beschichtungsvorgänge an und bleibt ab einer Beschichtungszahl von 4 nahezu konstant, da die Ladungsträgerbeweglichkeit

ab dieser Anzahl von Beschichtungen nicht weiter ansteigt und die Ladungsträgerdichte konstant ist. Im Gegensatz dazu nimmt der spezifische Widerstand im dotierten Mehrschichtsystem stetig ab, da hier die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte über den gesamten Bereich zunehmen.

Abbildung 81 zeigt die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Anzahl der Beschichtungsvorgänge bei unterschiedlicher Schichtdicke. Dabei werden undotierte Mehrschichtsysteme mit solchen Mehrschichtsystemen verglichen, die mit 5% Antimonchlorid dotiert sind. Zusätzlich ist die jeweilige Schichtdicke aufgetragen.

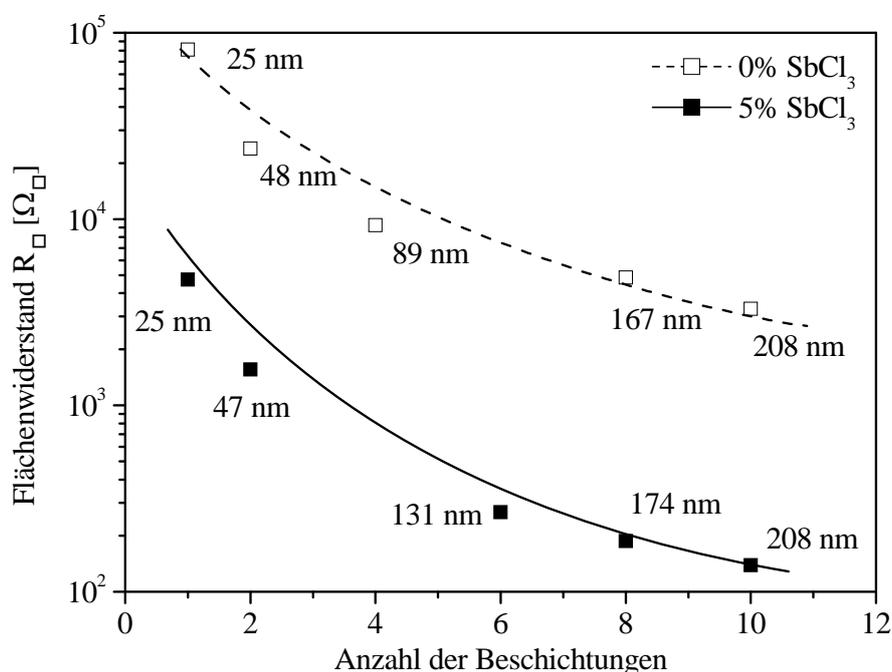


Abb. 81: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den Flächenwiderstand von undotierten und Sb-dotierten dotierten SnO_2 -Schichten gesintert jeweils bei 550°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Unabhängig von der Dotierung sinkt der Flächenwiderstand mit zunehmender Zahl der Beschichtungsvorgänge. Für undotierte Mehrschichtsysteme ist er allerdings durchweg höher als für solche Mehrschichtsysteme, die mit 5% Antimonchlorid dotiert sind: So liegt der Flächenwiderstand eines undotierten Mehrschichtsystems mit einer Schichtdicke von 208 nm bei $3,3 \text{ k}\Omega_{\square}$, der eines mit 5% Antimonchlorid dotierten Mehrschichtsystems gleicher Schichtdicke bei $140 \Omega_{\square}$. Die Unterschiede im Flächenwiderstand lassen sich auf die niedrigere Ladungsträgerkonzentration bei fehlender Dotierung zurückführen (siehe Abbildung 80).

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Dotierkonzentration in einem Bereich zwischen 1 und 7,5% auf die elektrischen Eigenschaften von Mehrschichtsystemen und auf den Effekt der Schichtdicke untersucht. Es wurde eine Sintertemperatur von 800°C gewählt, um auf diesem Weg möglichst niedrige Flächenwiderstände zu erreichen. Untersucht wurden jeweils 10-Schichtsysteme, bestehend aus Einzelschichten mit Schichtdicken von ca. 10 nm. Diese Einzelschichtdicke wurde auf Basis der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Messreihen gewählt, bei denen sich Einzelschichtdicken von 10 nm als optimal erwiesen. Als Vergleichsmaßstab wurden 10-Schichtsysteme bestehend aus Einzelschichten mit Schichtdicken von ca. 20 nm gewählt.

Die Schichten wurden im Tauchziehverfahren mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s hergestellt. Als Beschichtungslösung diente eine 0,2-molare DZD-Beschichtungslösung für die Mehrschichtsysteme mit einer Schichtdicke von 180 nm, für die 90 nm dicken Mehrschichtsysteme wurde eine 0,1-molare DZD-Beschichtungslösung verwendet. Die Schichten wurden nach jedem Beschichtungsvorgang für 15 Minuten bei 800°C gesintert. Als Substrat wurde Kieselglas verwendet.

Abbildung 82 zeigt den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Dotierung für 10-Schichtsysteme verschiedener Schichtdicke.

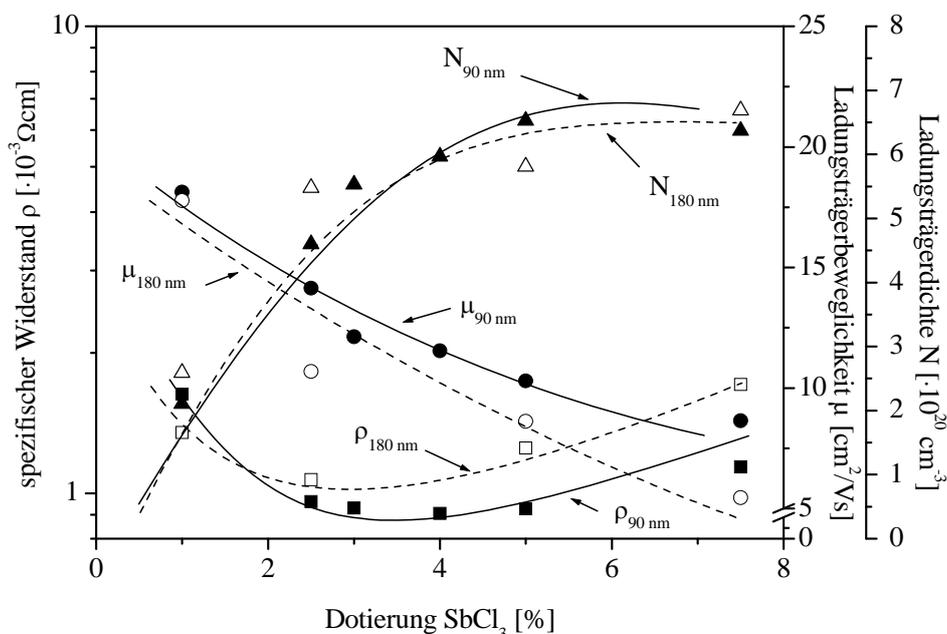


Abb. 82: Einfluss der Dotierung auf den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte von Sb-dotierten SnO₂ 10-Schichtsystemen verschiedener Schichtdicke gesintert jeweils bei 800°C für 15 min (Prozess 1) Precursor: DZD, Substrat: Kieselglas

Der spezifische Widerstand des Mehrschichtsystems mit einer Einzelschichtdicke von 10 nm liegt ab einer Dotierungskonzentration von 2% unterhalb des spezifischen Widerstandes des Mehrschichtsystems mit einer Einzelschichtdicke von 20 nm. Das Minimum des spezifischen Widerstandes wird bei einer Dotierungskonzentration von 4% bei einer Einzelschichtdicke von 10 nm erreicht. Bei der Einzelschichtdicke von 20 nm kann das Minimum für den spezifischen Widerstand nicht bestimmt werden, da der entsprechende Messpunkt fehlt. Verantwortlich für den Abfall des spezifischen Widerstandes bis zu einer Dotierungskonzentration von 4% ist die Ladungsträgerdichte. Sie steigt mit zunehmender Konzentration bis zu einer Dotierung von 5% unabhängig von der Dicke der Einzelschichten stark an. Die Zunahme der Ladungsträgerdichte kann mit der Erhöhung der Konzentration des Dotanden und der daraus resultierenden höheren Anzahl von Ladungsträgern erklärt werden. Bis zu einer Dotierungskonzentration von ca. 5-6% kann das Antimon in das Gitter eingebaut werden und liefert freie Ladungsträger. Eine weitere Zunahme der Dotierungskonzentration trägt nicht mehr zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit bei, sondern – im Gegenteil – führt zu deren Absinken. Die Zunahme der Antimonkonzentration führt nämlich auch zu einem Absinken der Ladungsträgerbeweglichkeit. Diese nimmt aufgrund der Zunahme ionisierter Störstellen stetig ab. So sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit von ca. $\mu=18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Dotierung von 1% Antimonchlorid auf $\mu=5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Dotierung von 7,5% bei einer Einzelschichtdicke von 20 nm bzw. $\mu=7,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Dotierung von 7,5% Antimonchlorid und einer Einzelschichtdicke von 10 nm ab. Die höhere Ladungsträgerbeweglichkeit in Mehrschichtsystemen mit einer Einzelschichtdicke von 10 nm bewirkt auch deren niedrigeren spezifischen Widerstand. Die niedrigere Einzelschichtdicke führt zu einem höheren Anteil verdichteter Schichten in Bezug auf das Gesamtschichtsystem (vgl. Kapitel 4.2.1.1), welche eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit zur Folge hat. Als niedrigster spezifischer Widerstand wird ein Wert von $\rho=9 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bei einer Dotierungskonzentration von 4% und einer Einzelschichtdicke von 10 nm gemessen.

Abbildung 83 zeigt die Veränderung des Flächenwiderstandes in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration für die beiden Schichtdicken.

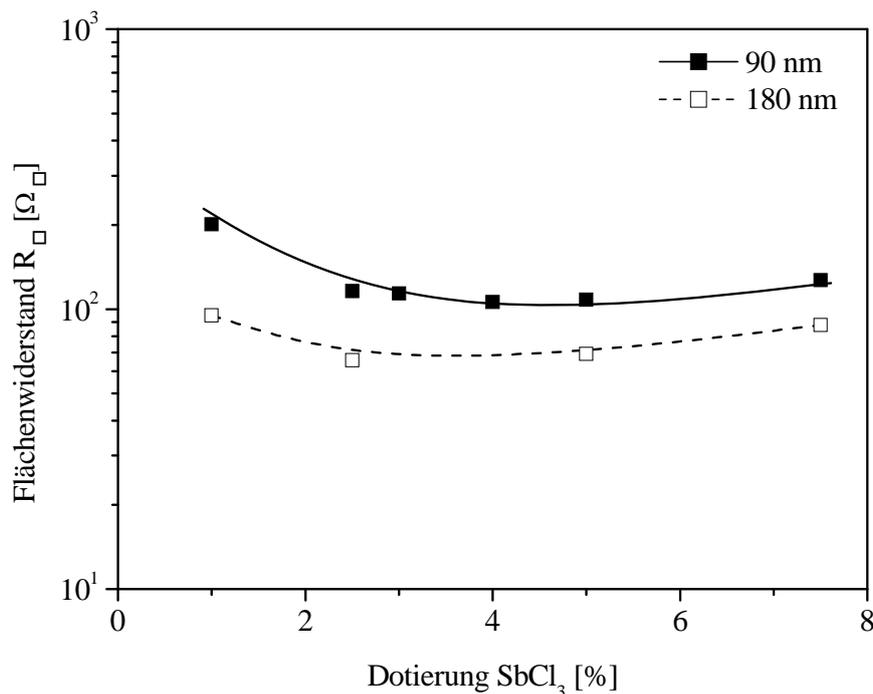


Abb. 83: Einfluss der Dotierung auf den Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO₂ 10-Schichtsystemen verschiedener Schichtdicke gesintert jeweils bei 800°C für 15 min (Prozess 1)
Precursor: DZD, Substrat: Kieselglas

Mit zunehmender Dotierungskonzentration sinkt der Flächenwiderstand zunächst ab, um dann wieder anzusteigen. Das Minimum liegt in einem Bereich zwischen 2,5 und 4% Dotierungskonzentration. Als niedrigster Flächenwiderstand wird ein Wert von $R_{\square}=65 \Omega_{\square}$ erreicht bei einer Schichtdicke von 180 nm und einer Dotierungskonzentration von 2,5%. Der Flächenwiderstand des 90 nm dicken Mehrschichtsystems liegt mit $R_{\square}=110 \Omega_{\square}$ höher.

4.2.3.3 Transmission

Abbildung 84 zeigt das Transmissionsspektrum von drei undotierten SnO₂-Schichten. Zusätzlich ist zum Vergleich das Transmissionsspektrum eines Glassubstrates und eines mit 5% SbCl₃ dotierten Mehrschichtsystems aufgetragen.

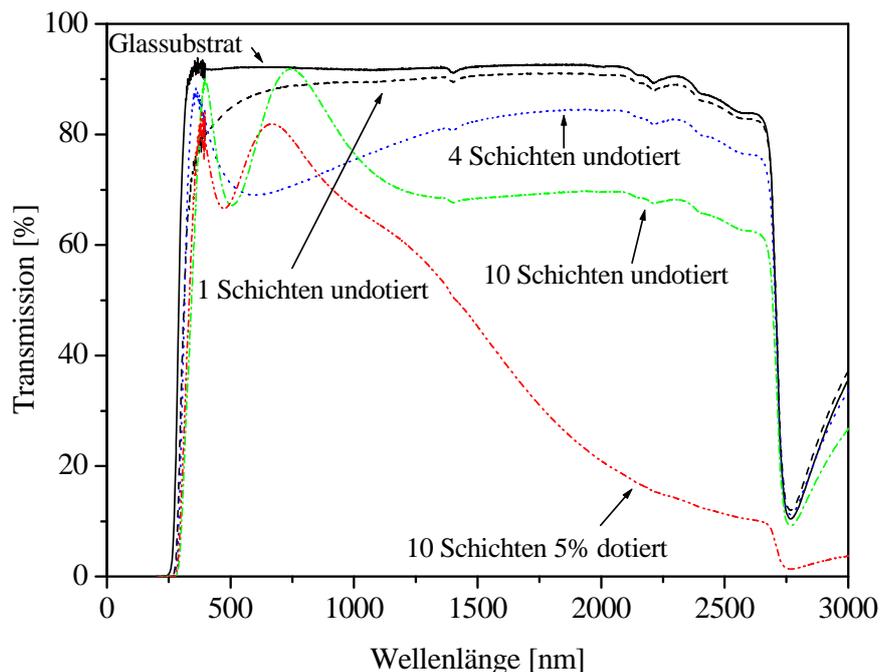


Abb. 84: Transmissionsspektren von Sb-dotierten und undotierten SnO_2 -Ein- und Mehrschichtern mit unterschiedlicher Anzahl von Beschichtungen und unterschiedlicher Schichtdicke, jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, Substrat: Borosilikatglas

Die Transmission der undotierten Schichten nimmt mit steigender Zahl der Beschichtungsvorgänge aufgrund der höheren Schichtdicke und der zunehmenden Grenzflächen ab. Außerdem führen die Interferenzen zu einer Färbung der Schichten, die im Transmissionsspektrum zu erkennen ist. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich das Maximum zu höheren Wellenlängen hin. Weiterhin fällt auf, dass bei den undotierten Schichten keine Plasmakante zu erkennen ist, was auf die geringe Ladungsträgerdichte zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu liegt die Plasmakante der dotierten Schicht bei einer Wellenlänge von ca. 1750 nm.

4.2.4 Sinterprozess

Bei den bisher untersuchten Mehrschichtsystemen wurden die Einzelschichten nach jedem Beschichtungsvorgang direkt bei der gegebenen Temperatur ausgeheizt. Nach Abkühlen des Substrates wurde der Beschichtungsvorgang wiederholt, bis die gewünschte Anzahl der Beschichtungen oder die gewünschte Schichtdicke erreicht war. In dieser Versuchreihe wird nun untersucht, wie sich die elektrischen Eigenschaften von Mehrfachschichten verhalten, wenn die Einzelschichten verschiedenen Sinterprozessen unterworfen werden. Untersucht wurden drei verschiedene Prozesse. Bei Prozess 1 wurden die Schichten direkt für

15 Minuten bei 550°C im Ofen gesintert, nach dem Abkühlen wurde erneut beschichtet. Bei Prozess 2 wurden die Schichten nach der Beschichtung für 15 Minuten bei 120°C getrocknet und anschließend für 15 Minuten bei 550°C gesintert. Nach dem Abkühlen des Substrates wurde erneut beschichtet. Bei Prozess 3 wurden die Schichten nach dem Beschichtungsvorgang 15 Minuten bei 200°C im Trockenschrank getrocknet. Nach Abkühlen des Substrates wurde erneut beschichtet. Nachdem die gewünschte Anzahl der Beschichtungen erreicht war, wurde das Gesamtschichtpaket bei 200°C für 15 Minuten im Trockenschrank ausgeheizt und anschließend im Ofen bei 550° gesintert (vgl. Kapitel 3.2.3 und Abbildung 6). Als Beschichtungslösung wurde eine mit 5% SbCl_3 dotierte ethanolische DZD-Lösung verwendet. Zur Herstellung der Mehrschichter gleicher Schichtdicke, aber unterschiedlicher Anzahl der Beschichtungen wurden Kallibrierungskurven aufgenommen und die jeweils benötigten Ziehgeschwindigkeiten ermittelt. Die Aufnahme der Kallibrierungskurve erfolgte für Prozess 1. Für die beiden anderen Prozesse wurden die ermittelten Ziehgeschwindigkeiten übernommen. Auf den in Kapitel 4.1.7 hingewiesenen Unterschied in der Schichtdicke zwischen der ersten Schicht und der zweiten Schicht wurde geachtet. Die Trocknungstemperatur in Prozess 3 wurde mit 200°C so gewählt, dass der überwiegende Teil des sich in der Schicht befindlichen Lösungsmittels bereits verdampft ist, bevor das Gesamtschichtpaket endgültig bei 550°C ausgeheizt wird. Ansonsten käme es beim finalen Ausheizen zu Rissbildungen im Mehrschichtsystem (z.B. bei 120°C).

4.2.4.1 Morphologie

In Abbildung 85 ist die gemessene Schichtdicke für die nach den verschiedenen Prozessen hergestellten Mehrschichtsysteme aufgetragen.

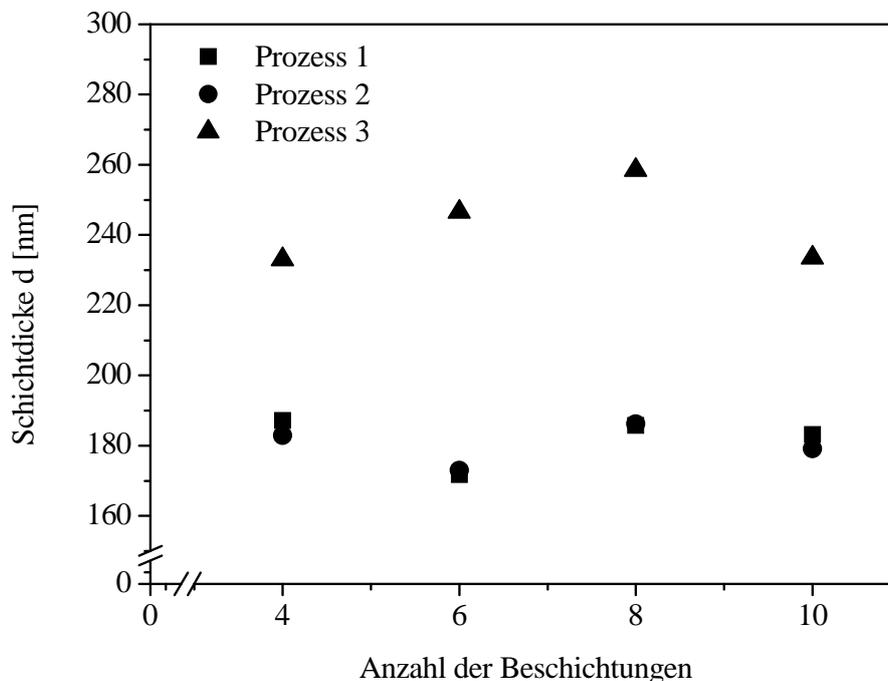


Abb. 85: Schichtdicke in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen hergestellt nach Prozess 1,2 und 3
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Dicke der Mehrschichten, die nach Prozess 3 hergestellt wurden, liegt jeweils deutlich über der Schichtdicke der Mehrschichten, die nach Prozess 1 bzw. Prozess 2 hergestellt wurden. Die Dicke der Mehrschichten, die nach Prozess 1 bzw. Prozess 2 hergestellt wurden, liegt unabhängig von der Zahl der Beschichtungen bei ca. 180 nm. Im Vergleich dazu liegt sie für Mehrschichten hergestellt nach Prozess 3 bei über 230 nm. Da die Schichten alle mit der gleichen Ziehgeschwindigkeit und mit Hilfe der gleichen Beschichtungslösungen hergestellt wurden, kann der Unterschied nur auf die unterschiedlichen Beschichtungsprozesse zurückgeführt werden. Dadurch, dass bei Prozess 3 die Schichten nach dem Beschichtungsvorgang nur bei 200°C getrocknet und nicht gesintert wurden, bildet sich offenbar keine verdichtete Oberflächenschicht auf den Einzelschichten. Erst beim Ausheizen des Gesamtschichtpakets bildet sich auf der letzten Einzelschicht die verdichtete Oberflächenschicht. Durch das Fehlen der verdichteten Oberflächenschicht bei

den übrigen Einzelschichten sind diese im Vergleich zu den Einzelschichten, die nach Prozess 1 oder 2 gesintert werden, dicker. Dadurch ist dann auch das Gesamtschichtpaket dicker. Da der Anteil der verdichteten Schichten an der Gesamtschicht bei Mehrschichten, die nach Prozess 1 bzw. 2 hergestellt wurden, immer größer wird, die Gesamtschichtdicke aber nicht zunimmt, müsste in den Mehrschichten nach Prozess 3 die Gesamtschichtdicke mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen zunehmen. Bis auf das 10-Schichtsystem ist diese theoretische Überlegung auch gut erfüllt.

Eine Bestätigung des vermuteten Schichtaufbaus liefern die folgenden HRTEM-Aufnahmen (Abbildungen 86 und 87).

HRTEM

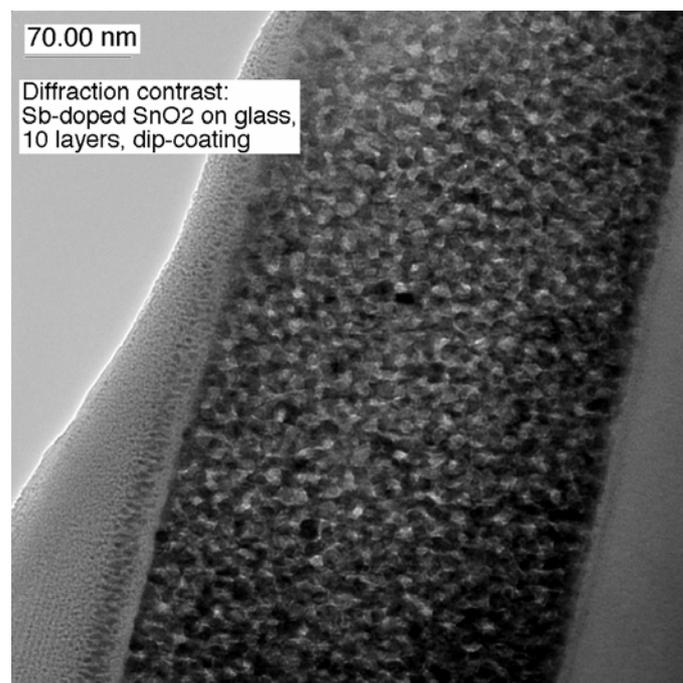


Abb. 86: HRTEM-Querschnittsaufnahme eines Sb-dotierten SnO₂-10-Schichtsystems (240 nm) vorgetrocknet bei 200°C, gesintert bei 550°C (Prozess 3)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Abbildung 86 zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines SnO₂:Sb-10-Schichtsystems mit einer Schichtdicke von 240 nm, hergestellt nach Prozess 3. Das 10-Schichtsystem ist porös, aber homogen; es zeigen sich keine verdichteten Oberflächenschichten. Die Kristallite sind annähernd sphärisch und locker gepackt. Im Gegensatz dazu steht die Morphologie im 10-Schichtsystem, das nach Prozess 1 hergestellt wurde (Abbildung 87).

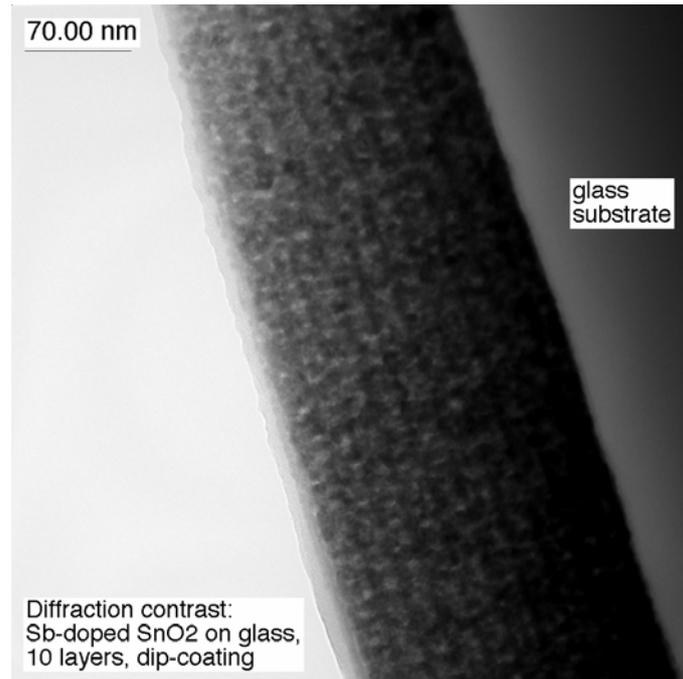


Abb. 87: HRTEM-Querschnittsaufnahme eines Sb-dotierten SnO₂-10-Schichtsystems (200 nm), gesintert bei 550°C (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Auf der HRTEM-Aufnahme des nach Prozess 1 gesinterten 10-Schichtsystems sieht man deutlich die alternierende Struktur von verdichteter Oberflächenschicht und porösem Schichtbulk. Aufgrund der Tatsache, dass die Mehrschichtsysteme, die nach Prozess 1 und 2 hergestellt wurden, die gleiche Schichtdicke besitzen, kann davon ausgegangen werden, dass die Struktur der Schichten, die nach Prozess gesintert wurden, ebenfalls aus abwechselnden porösen und verdichteten Schichten besteht.

XRD

Abbildung 114 zeigt Röntgen-Diffraktogramme von 10-Schichtsystemen hergestellt nach den Prozessen 1-3.

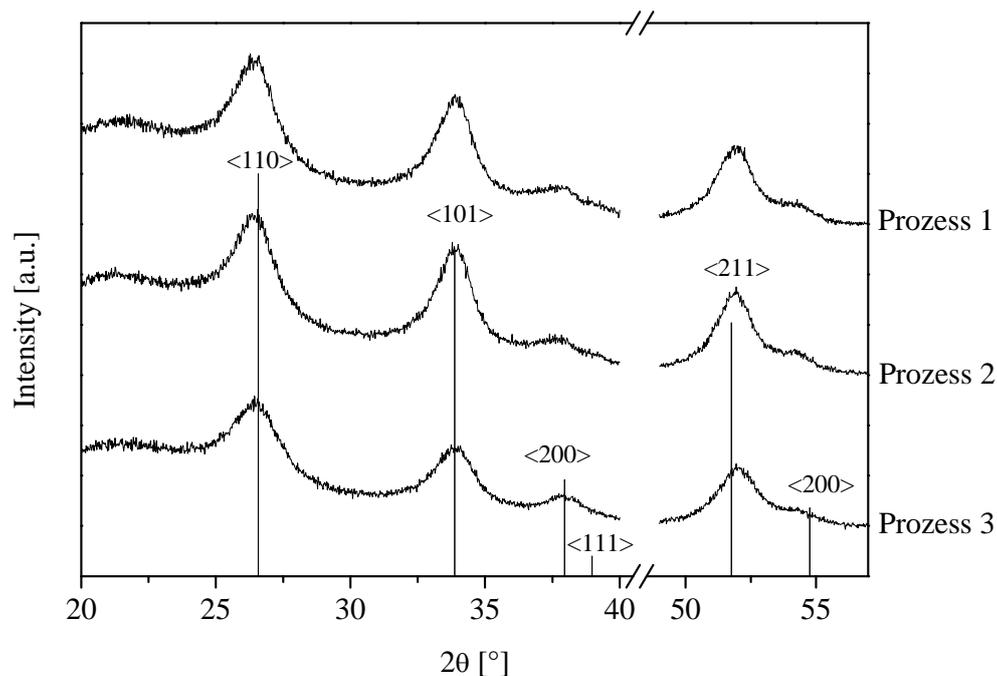


Abb. 88: XRD-Spektren von Sb-dotierten SnO_2 -10-Schichtsystemen hergestellt nach Prozess 1, 2 und 3, Sintertemperatur 550°C
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die 10-Schichtsysteme besitzen jeweils Cassiterit-Strukturen, und es lassen sich keine auffälligen Unterschiede zwischen den nach unterschiedlichen Prozessen hergestellten Schichtsystemen erkennen. Tabelle 8 gibt die anhand der Diffraktogramme berechneten Kristallitgrößen wieder. Auch diese unterscheiden sich nur im Rahmen der Messgenauigkeit.

Tab. 8: Kristallitgröße von 10-Schichtsystemen bei verschiedenen Prozessen

Prozess	Kristallitgröße [nm]
1	6
2	6
3	7

Abbildung 89 zeigt die Röntgen-Diffraktogramme für unterschiedliche Mehrschichtsysteme gleicher Schichtdicke, aber unterschiedlicher Zahl der Beschichtungen, hergestellt nach Prozess 1. Untersucht werden sollte, ob mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen eine Veränderung der Kristallitgröße festzustellen ist.

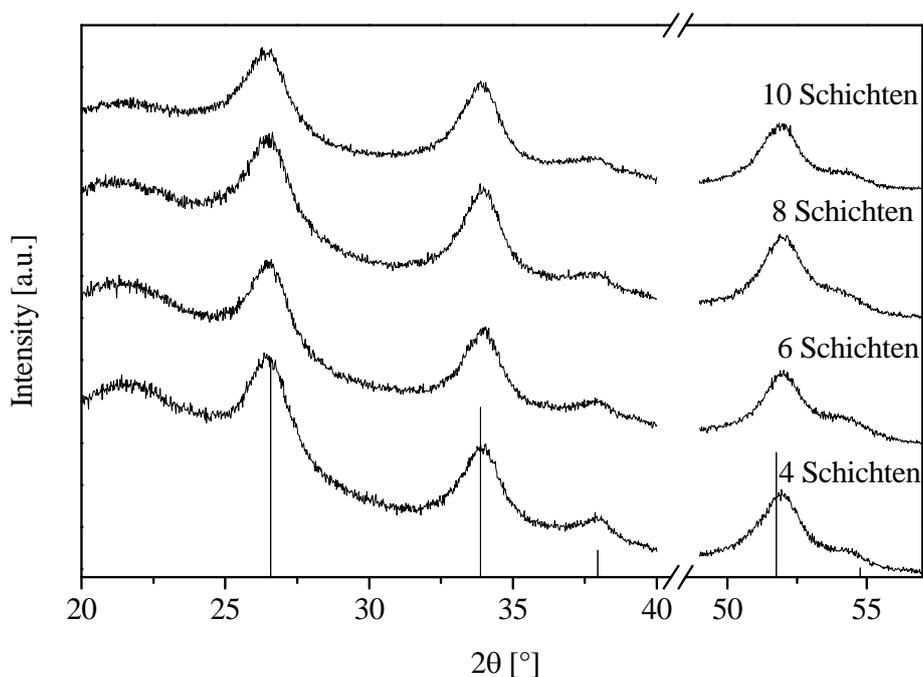


Abb. 89: XRD-Spektrum von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen mit ungefähr gleicher Schichtdicke, aber unterschiedlicher Anzahl der Beschichtungen, hergestellt nach Prozess 1
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Es zeigt sich, dass die Anzahl der Beschichtungen bei konstanter Schichtdicke keinen erkennbaren Einfluss auf die Röntgendiffraktogramme hat. Alle Mehrschichtsysteme entsprechen der Cassiterit-Struktur. Tabelle 9 gibt die berechneten Kristallitgrößen für 4-, 6-, 8- und 10-Schichtsysteme, hergestellt nach Prozess 1, wieder. Die Schwankungen liegen wiederum im Bereich der Messungenauigkeit.

Tab. 9: Kristallitgröße von 4-, 6-, 8- und 10-Schichtsystemen gleicher Schichtdicke, hergestellt nach Prozess 1

Anzahl der Beschichtungen	Kristallitgröße [nm]
4	7
6	7
8	6
10	6,5

Als Ergebnis der Kristallitgrößen-Messungen kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass diese weder vom Prozess noch von der Zahl der Beschichtungen beeinflusst werden. Die gemessene Variation in den elektrischen Eigenschaften der Schichten, je nachdem nach welchen Prozess diese hergestellt wurden bzw. je nach Zahl der Beschichtungsvorgänge, kann daher nicht auf unterschiedliche Kristallitgrößen zurückgeführt werden. Als weitere Erklärungsfaktoren kommen die Dichte der Schichten (siehe Kapitel 4.1.5) und die Verteilung des Dotanden in Oberflächenschicht und poröser Unterschicht in Frage. Zur Bestimmung der Verteilung des Dotanden wurden SNMS-Messungen an Mehrschichtern, hergestellt nach Prozess 1 und 3, durchgeführt.

SNMS

In Abbildung 90 sind Zinn, Antimon (Faktor 10), Sauerstoff und Silizium für das 4-Schichtsystem, gesintert nach Prozess 1, aufgetragen. Der gemessene Gehalt an Chlor und Kohlenstoff war so niedrig, dass er nicht aufgetragen wurde. Aufgrund des adsorbierten Wassers und anderer OH-Gruppen wird an der Schichtoberfläche ein erhöhter Anteil an Sauerstoff gemessen. Gleiches gilt für Stickstoff, was zu einer erhöhten Konzentration an gemessenem Silizium führt, da N_2 die gleiche Massezahl besitzt wie Si. Der Übergang von Schicht zu Substrat ist scharf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass kein Silizium in die Schicht eindiffundiert ist. Ausgehend von der Schichtoberfläche in Richtung Substrat nimmt die Zinnkonzentration zu, um nach einer gewissen Sputterzeit wieder abzunehmen. Dieser Verlauf wiederholt sich 4 Mal, was auf das 4-Schichtsystem hinweist. Den genau entgegengesetzten Verlauf beobachtet man bei der Messung der Sauerstoffkonzentration. Die Konzentration des Antimons verläuft parallel zu der des Zinns.

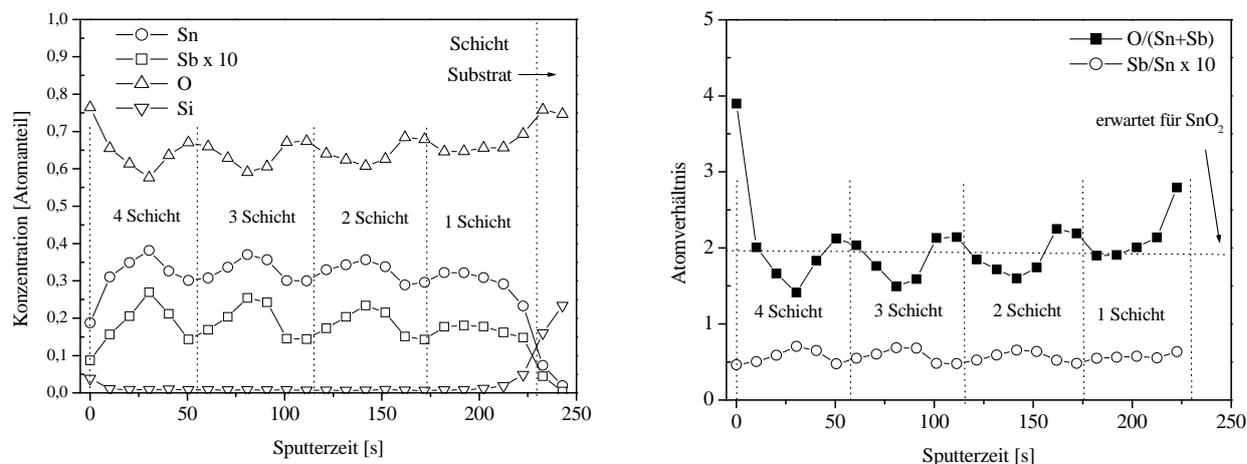


Abb. 90- 91: SNMS-Tiefenprofil eines Sb-dotierten SnO₂-4-Schichtsystems (187 nm), gesintert bei 550°C (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Abbildung 91 zeigt das O:Sn+Sb-Verhältnis und das Sn:Sb-Verhältnis (multipliziert mit Faktor 10) für das 4-Schichtsystem hergestellt nach Prozess 1. Das O:Sn+Sb-Verhältnis liegt an der Schichtoberfläche mit 4 deutlich über dem erwarteten Wert von 2. Diese Erhöhung kann durch das adsorbierte Wasser bzw. OH-Gruppen erklärt werden. In Richtung des Substrates sinkt das O:Sn+Sb-Verhältnis auf unter 2 ab, um anschließend wieder auf 2 anzusteigen. Dieser Vorgang wiederholt sich 4 Mal. Das Sn:Sb-Verhältnis steigt ausgehend von der Schichtoberfläche von einem Wert von 5 auf 7 an, um danach wieder abzusinken. Auch dieser Vorgang wiederholt sich 4 Mal. Da sich an der Schichtoberfläche die verdichtete Oberflächenschicht befindet, ist hier der Antimongehalt niedriger als in der porösen Unterschicht. Während das Sn:Sb-Verhältnis in der Oberflächenschicht dem Sn:Sb-Verhältnis des verwendeten Beschichtungssols entspricht, liegt es im Schichtbulk mit 7 deutlich höher. In der Oberflächenschicht entspricht das Sn:O-Verhältnis annähernd perfekt der Zusammensetzung von Zinndioxid. Im Schichtbulk hingegen entspricht das Sn:O-Verhältnis einer Zusammensetzung von SnO_{2-x} mit $x > 0,5$. Dies deutet auf einen höheren Anteil von SnO im porösen Schichtbulk hin. Außerdem scheint zur Erhaltung der elektrischen Neutralität der Schichten mehr Antimon notwendig zu sein aufgrund der wegen ihrer geringeren Dichte höheren Oberfläche der Partikel.

In Abbildung 92 sind Zinn, Antimon (Faktor 10), Sauerstoff und Silizium für das 4-Schichtsystem, gesintert nach Prozess 3, aufgetragen. Der gemessene Gehalt an Chlor und Kohlenstoff war wieder so niedrig, dass er nicht aufgetragen wurde. Aufgrund des adsorbierten

Wassers und anderer OH-Gruppen wird auch hier an der Schichtoberfläche ein erhöhter Anteil an Sauerstoff und Stickstoff gemessen, wobei letzteres wiederum zu einer erhöhten Konzentration an gemessenem Silizium führt. Der Übergang von Schicht zu Substrat ist ebenfalls scharf, so dass auch hier davon ausgegangen werden kann, dass kein Silizium in die Schicht eindiffundiert ist. Ausgehend von der Schichtoberfläche nimmt die Konzentration von Zinn und Antimon in Richtung des Substrates zu, und die Sauerstoffkonzentration ab. Ein deutliches Alternieren wie im 4-Schichtsystem hergestellt nach Prozess 1 ist hier allerdings nicht zu beobachten.

Abbildung 93 zeigt das O:Sn+Sb-Verhältnis und das Sn:Sb-Verhältnis (multipliziert mit Faktor 10) für das 4-Schichtsystem hergestellt nach Prozess 3. Das Sn:Sb-Verhältnis ist über den gesamten Schichtdickenbereich konstant und liegt bei einem Wert von ca. 5. Das Sn:O-Verhältnis liegt an der Schichtoberfläche etwas über 2, was mit dem adsorbierten Sauerstoff erklärt werden kann. In Richtung Substrat nimmt das Sn:O-Verhältnis immer weiter ab und liegt an der Substratoberfläche bei einem Wert von 1,2. In diesem Mehrschichtsystem scheint reines SnO_2 nur an der Oberfläche vorzuliegen. In Richtung Substrat steigt der Anteil am SnO.

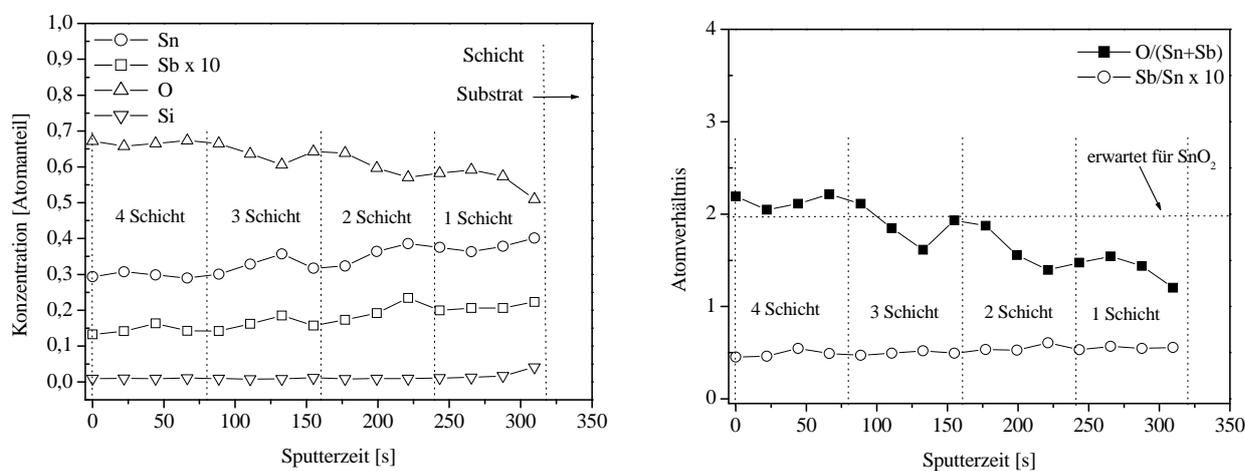


Abb. 92- 93: SNMS-Tiefenprofil eines Sb-dotierten SnO_2 -4-Schichtsystems (233 nm), gesintert bei 550°C (Prozess 3)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

4.2.4.2 Elektrische Eigenschaften

Betrachtet man den spezifischen Widerstand, so zeigt sich, dass sich Prozess 1 und 2 deutlich von Prozess 3 unterscheiden. Abbildung 94 zeigt den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen für die 3 Beschichtungsprozesse.

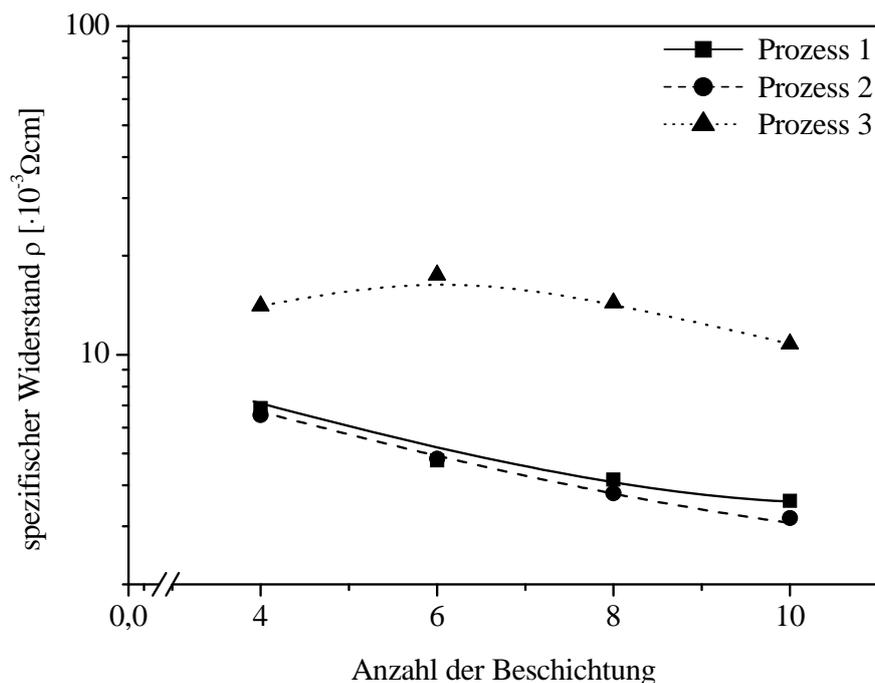


Abb. 94: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den spezifischen Widerstand von Sb-dotierten SnO_2 -10-Schichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke hergestellt nach Prozess 1, 2 und 3, Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Der spezifische Widerstand nimmt bei Prozess 1 und 2 mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen ab. Bei Prozess 3 steigt er mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen erst leicht an und sinkt dann wieder ab. Der spezifische Widerstand bei Prozess 2 liegt etwas unter dem von Prozess 1. Die Abnahme des spezifischen Widerstandes mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen wird sowohl durch eine steigende Ladungsträgerbeweglichkeit als auch eine steigende Ladungsträgerdichte bedingt (Abbildungen 95 und 96).

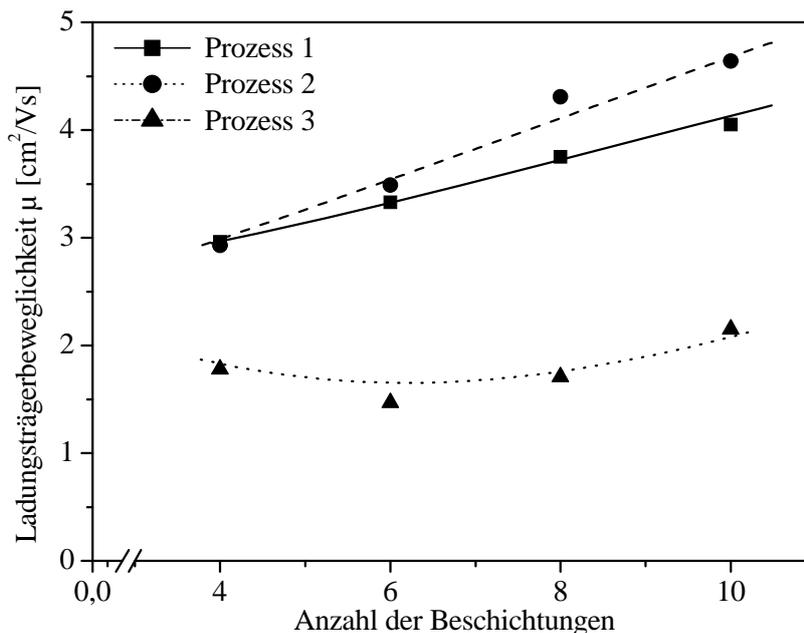


Abb. 95: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf die Ladungsträgerbeweglichkeit von Sb-dotierten SnO₂-10-Schichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke hergestellt nach Prozess 1, 2 und 3
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Abbildung 95 zeigt die gemessene Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen für die drei verschiedenen Prozesse. Sowohl in Prozess 1 als auch in Prozess 2 steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit μ mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen an. So steigt sie bei beiden Prozessen von $\mu=3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem 4-Schichtsystem auf $\mu=4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem 10-Schichtsystem hergestellt nach Prozess 1 bzw. auf $\mu=4,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem 10-Schichtsystem hergestellt nach Prozess 2. Bei Prozess 3 ist die Ladungsträgerbeweglichkeit unabhängig von der Anzahl der Beschichtungen. Sie liegt bei allen untersuchten Mehrschichtsystemen bei ca. $\mu=2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

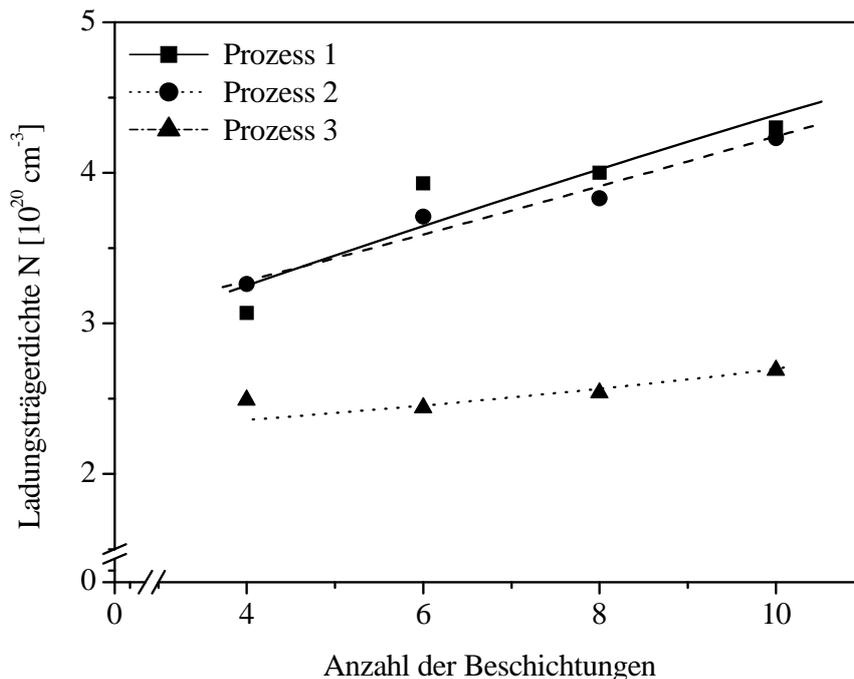


Abb. 96: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf die Ladungsträgerdichte Sb-dotierter SnO₂-10-Schichtsysteme mit annähernd gleicher Schichtdicke (Prozess 1, 2 und 3)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Ladungsträgerdichte steigt ebenfalls mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen bei Prozess 1 und 2 an (Abbildung 96). Bei Prozess 3 ist sie nahezu konstant für die verschiedenen Mehrschichtsysteme. Abbildung 97 zeigt den gemessenen Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Zahl der Beschichtungen bei den 3 verschiedenen Herstellungsprozessen.

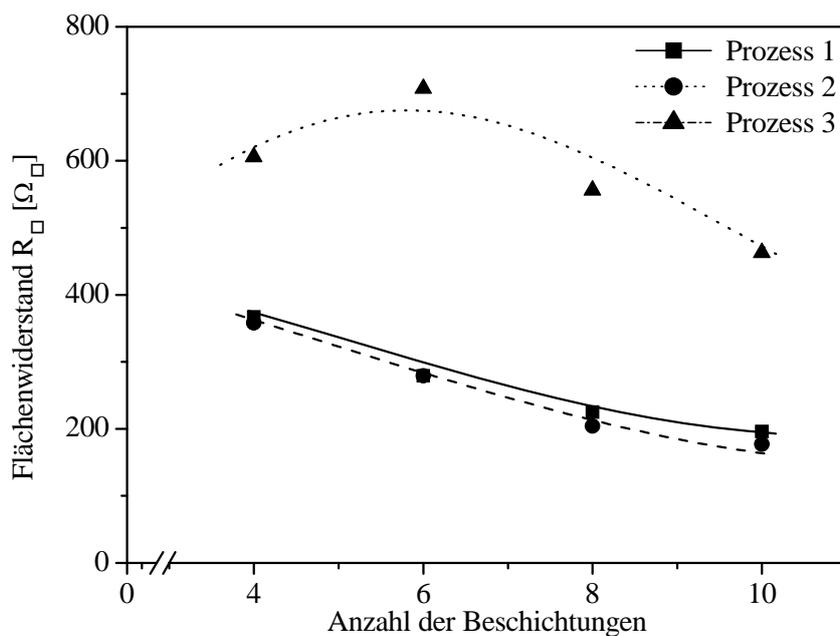


Abb. 97: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO₂-10-Schichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke (Prozess 1, 2 und 3)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Bei Prozess 1 und 2 sinkt der Flächenwiderstand mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen: bei Prozess 1 von $367 \Omega_{\square}$ auf $196 \Omega_{\square}$ bei Prozess 2 von $360 \Omega_{\square}$ auf $177 \Omega_{\square}$. Der Flächenwiderstand bei Prozess 2 liegt jeweils unter dem von Prozess 1. Betrachtet man den Flächenwiderstand bei Prozess 3, so zeigt sich ein unregelmäßiger Verlauf. Der Flächenwiderstand eines 6-Schichtsystems liegt mit $708 \Omega_{\square}$ zwar etwas höher als beim 4-Schichtsystem mit $606 \Omega_{\square}$. Mit weiterer Zunahme der Anzahl der Beschichtungen sinkt der Flächenwiderstand jedoch wieder bis auf einen Wert von $463 \Omega_{\square}$ beim 10-Schichtsystem.

Für Mehrfachsichten, die nach Prozess 1 hergestellt werden, gilt damit zusammengefasst, dass je höher die Anzahl der Beschichtungen in Mehrfachsichten gleicher Schichtdicke ist, desto niedriger sind Flächenwiderstand und spezifischer Widerstand. Die gemessenen elektrischen Eigenschaften bei den Mehrfachsichtsystemen, die nach Prozess 2 hergestellt wurden, lassen einen ähnlichen Aufbau wie die nach Prozess 1 hergestellten Mehrfachsichten vermuten, d.h. eine verdichtete Oberflächenschicht auf einem porösen Schichtbulk. Jedoch sind bei Prozess 1 die gemessenen Flächenwiderstände und spezifischen Widerstände niedriger und die Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte höher als bei Prozess 2. Anscheinend führt das Vortrocknen der Einzelschichten bei Prozess 2 zu einem langsameren Entweichen des Lösungsmittels mit der Folge, dass sich das Netzwerk besser ausbilden kann. Mehrfachsichten, die nach Prozess 3 hergestellt werden, scheinen einen grundsätzlich anderen Schichtaufbau zu besitzen. Tabelle 10 fasst die elektrischen Eigenschaften von 10-Schichtsystemen hergestellt nach verschiedenen Ausheizprozessen zusammen.

Tab. 10: Elektrische Eigenschaften von 10-Schichtsystemen hergestellt nach verschiedenen Ausheizprozessen

Prozess	Dicke [nm]	$R_{\square} [\Omega_{\square}]$	$\rho [10^{-3} \Omega\text{cm}]$	$\mu [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	$N [10^{20} \text{cm}^{-3}]$
1	187	196	3,6	4	4,3
2	180	177	3,2	4,7	4,2
3	240	463	0,1	2,1	2,7

4.2.4.3 Modell zum Widerstand in Mehrschichtsystemen

Im folgenden wird ein Modell entwickelt, welches den alternierenden Schichtaufbau der Mehrschichtsysteme abbildet. Abbildung 98 zeigt den schematischen Aufbau eines Mehrschichtsystems bestehend aus drei Einzelschichten.

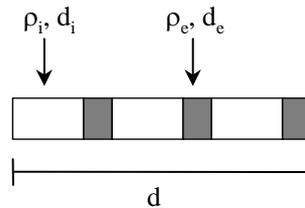


Abb. 98: Schema eines 3-Schichtsystems mit einer Gesamtschichtdicke d hergestellt über Prozess 2. Die dichtere Oberflächenschicht mit der Schichtdicke d_e ist dunkel dargestellt.

Ein Einzelschichtsystem besteht aus einer verdichteten Oberflächenschicht (e) und einer poröseren Unterschicht (i). Die dichtere Oberflächenschicht hat die Schichtdicke d_e und die spezifische Leitfähigkeit σ_e bzw. den spezifischen Widerstand ρ_e . Die porösere Unterschicht hat die Schichtdicke d_i und die spezifische Leitfähigkeit σ_i bzw. den spezifischen Widerstand ρ_i . Nimmt man an, dass die obere und die untere Schicht parallel geschaltet sind, so gilt für den Flächenwiderstand des Einzelschichtsystems:

$$\frac{1}{R_{\text{Einzelschicht}}} = \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_e} \quad (38)$$

Mit $R = \frac{\rho}{d}$ gilt:

$$\frac{1}{R_{\text{Einzelschicht}}} = \frac{d}{\rho_{\text{Einzelschicht}}} = \frac{d_i}{\rho_i} + \frac{d_e}{\rho_e} \quad (39)$$

Für den Flächenwiderstand eines n -Schichtsystems mit alternierenden parallel geschalteten porösen und verdichteten Teilschichten gilt dann:

$$\frac{1}{R_{n\text{-Schichtsystem}}} = \frac{d}{\rho_{n\text{-Schichtsystem}}} = n \left(\frac{d_i}{\rho_i} + \frac{d_e}{\rho_e} \right) \quad (40)$$

Mit $d_i = \frac{d}{n} - d_e$ und d =Gesamtdicke des n -Schichtsystems, lässt sich schreiben:

$$\frac{1}{R_{n\text{-Schichtsystem}}} = \frac{d}{\rho_{n\text{-Schichtsystem}}} = n \left(\frac{\frac{d}{n} - d_e}{\rho_i} + \frac{d_e}{\rho_e} \right) \quad (41)$$

Für den Kehrwert des spezifischen Widerstandes in einem n -Schichtsystem ergibt sich damit:

$$\frac{1}{\rho_{n\text{-Schichtsystem}}} = \frac{1}{\rho_i} + \frac{d_e}{d} \left(\frac{1}{\rho_e} - \frac{1}{\rho_i} \right) n \quad (42)$$

Trägt man die Kehrwerte der gemessenen spezifischen Widerstände von Mehrschichtsystemen (y -Achse) gegen die Zahl der Beschichtungen (x -Achse) auf, so lassen sich aus der Geraden durch die aufgetragenen Punkte der spezifische Widerstand der porösen Unterschicht ρ_i aus dem Schnittpunkt mit der y -Achse und der spezifische Widerstand der verdichteten oberen Schicht ρ_e aus der Steigung bestimmen:

$$\rho_e = \frac{1}{B * \frac{d}{d_e} + A} \quad \text{mit } y\text{-Achsenabschnitt } A = \frac{1}{\rho_i} \quad \text{und Steigung } B = \frac{d_e}{d} \left(\frac{1}{\rho_e} - \frac{1}{\rho_i} \right).$$

In Abbildung 99 sind die Kehrwerte der gemessenen spezifischen Widerstände von Mehrschichtsystemen, die nach den drei verschiedenen Prozessen hergestellt wurden, aufgetragen. Für jeden der drei Prozesse erhält man eine Gerade mit fast demselben y -Achsenabschnitt, der bei ca. $50 (\Omega\text{cm})^{-1}$ liegt. Bei Prozess 1 und 2 ist auch die Steigung der Geraden annähernd gleich und liegt bei einem Wert von ca. $22 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Bei Prozess 3 hingegen ist die Steigung der Geraden nahe bei null, d.h. der gemessene Widerstand der Mehrschichtsysteme ist unabhängig von der Zahl der Beschichtungen n . Mit anderen Worten, das Mehrschichtsystem besteht nicht aus Einzelschichten bestehend aus poröser Unterschicht und verdichteter Oberschicht, sondern aus homogen aufgebauten Einzelschichten. Dies deckt sich mit dem in Abbildung 86 erkennbaren Nicht-Vorhandensein verdichteter Oberflächenschichten bei Mehrschichtsystemen, die nach Prozess 3 hergestellt wurden.

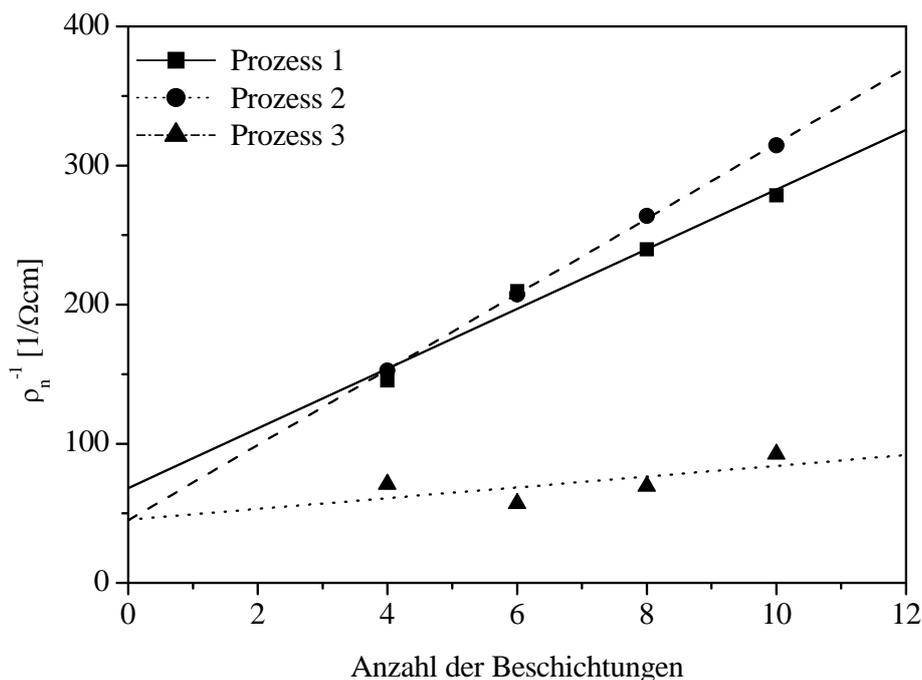


Abb. 99: Kehrwert der gemessenen spezifischen Widerstände von n-Schichtsystemen ρ_n^{-1} und Anzahl der Beschichtungen n. Die eingezeichneten Linien entsprechen einem Fit von Gleichung 42. Die Gesamtschichtdicke beträgt jeweils 232 nm (Prozess 3) und 180 nm (Prozesse 1 und 2).

Tabelle 11 gibt die aus Abbildung 99 ermittelten Werte für den spezifischen Widerstand der porösen unteren Schicht ρ_i und der verdichteten oberen Schicht ρ_e für die drei Prozesse wieder. Als Schichtdicke für die verdichtete Oberflächenschicht wurde dabei ein Wert von 10 nm angenommen, der nach HRTEM-Aufnahmen (Abbildung 87) berechnet wurde.

Tab. 11: Berechnete und abgelesene Werte für ρ_i und ρ_e nach Gleichung 42 und Abbildung 99 für Mehrschichtsysteme, die nach Prozess 1, 2 und 3 hergestellt wurden

Prozess	1	2	3
ρ_i ($10^{-3}\Omega\text{cm}$)	14	14	14
ρ_e ($10^{-3}\Omega\text{cm}$)	2,2	1,8	-

Der für Prozess 1 und 2 ermittelten Wert des spezifischen Widerstandes der Oberflächenschicht von ungefähr $\rho=2\cdot 10^{-3}\Omega\text{cm}$ ist der minimale spezifische Widerstand, der für Sol-Gel-Schichten bei dieser Sintertemperatur und Dotierung erreicht werden kann. Im Idealfall besteht das Mehrschichtsystem nur aus verdichteten Oberflächenschichten. Die in der Literatur beschriebenen ATO Sol-Gel-Schichten, besitzen alle einen höheren elektrischen

Widerstand als $\rho=2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$, weil die Schichten immer aus einer porösen Unterschicht variierender Dicke (je nach Einzelschichtdicke) und der verdichteten Oberschicht bestehen. ATO-Schichten die nach anderen Verfahren hergestellt werden, erreichen einen niedrigeren spezifischen Widerstand, da hier eine andere Struktur der Schichten vorliegt (siehe hierzu auch Kapitel 2.4 und 2.5).

4.2.4.4 Transmission

Abbildung 100 zeigt Transmissionsspektren für 10-Schichtsysteme hergestellt nach den Prozessen 1-3. Zusätzlich zeigt die Abbildung das Transmissionsspektrum einer unbeschichteten Borosilikatglasscheibe.

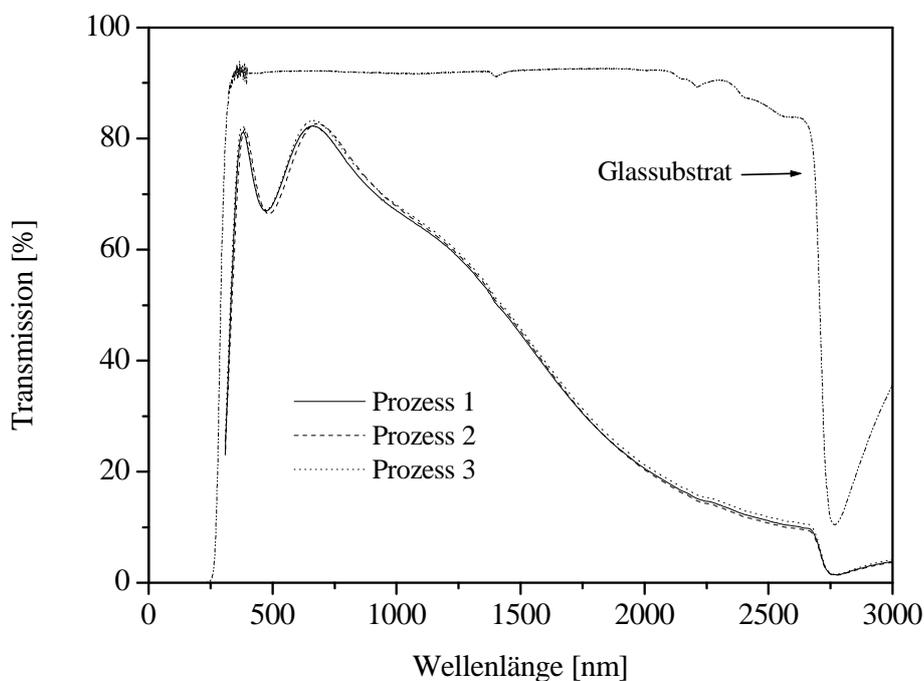


Abb. 100: Transmissionsspektren von Sb-dotierten SnO_2 -10-Schichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke hergestellt nach Prozess 1, 2 und 3
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die gemessenen Spektren unterscheiden sich nicht. Die Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt für alle drei Prozesse bei ca. 80 Prozent.

4.2.5 Precursor

In Untersuchungen von Pütz [8] konnte gezeigt werden, dass auch der verwendete Precursor die elektrischen Eigenschaften von SnO_2 -Schichten beeinflusst. So wurden die niedrigsten

Flächenwiderstände für SnO₂-Einzelschichten bei der Verwendung von (SnOBu^t)₄ als Precursor gefunden. Da es ein Ziel dieser Arbeit war, SnO₂-Schichten mit möglichst niedrigen Flächenwiderständen herzustellen, wurde untersucht, ob auch bei Mehrschichtsystemen die Verwendung von (SnOBu^t)₄ zu niedrigeren Flächenwiderständen führt als die Verwendung von DZD. Zum Vergleich wurde als dritter Precursor SnCl₂ verwendet. Es stellt sich die Frage, ob es auch bei der Verwendung der anderen beiden Precursoren zum weiter oben geschilderten Effekt einer Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Zahl der Beschichtungen bei gleicher Schichtdicke in Mehrschichtsystemen kommt. Zur Klärung dieser Frage wurden in einer ersten Messreihe Mehrschichtsysteme gleicher Schichtdicke, aber unterschiedlicher Anzahl von Beschichtungsvorgängen mit den Precursoren DZD, (SnOBu^t)₄ und SnCl₂ hergestellt. Außerdem wurden – auf der Suche nach möglichst niedrigen Flächenwiderständen – in einer zweiten Messreihe Untersuchungen an Mehrschichtsystemen mit Schichtdicken deutlich über 200 nm durchgeführt. Hierzu wurden die Precursoren DZD und (SnOBu^t)₄ verwendet.

In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Anzahl an Beschichtungen bei gleicher Schichtdicke, aber unterschiedlichen Precursoren untersucht. Als Beschichtungslösung wurde eine mit 5% Antimonchlorid dotierte DZD-Lösung, eine mit 5% Antimonethoxid dotierte SnCl₂-Lösung und eine mit 5% Antimonethoxid dotierte (SnOBu^t)₄-Lösung verwendet. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurden Kallibrierungslösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt und die notwendigen Ziehgeschwindigkeiten für die jeweiligen Einzelschichtdicken ermittelt. Es wurden Borosilikatglassubstrate mit der jeweiligen Ziehgeschwindigkeit beschichtet und im Ofen bei 550°C 15 Minuten lang gesintert.

4.2.5.1 Morphologie

Tabelle 12 zeigt die jeweiligen Schichtdicken der verschiedenen Systeme.

Tab. 12: Schichtdicken von Mehrschichtsystemen bei Verwendung unterschiedlicher Precursoren

Precursor	4-Schichter	6-Schichter	8-Schichter	10-Schichter
DZD	183	186	172	187
SnCl ₂		264	181	190
(SnOBu ^t) ₄	251	269	265	278

XRD: Erste Messreihe

Es wurden Röntgendiffraktogramme von 10-Schichtsystemen der drei verschiedenen Precursoren aufgenommen. Abbildung 101 zeigt die gemessenen Röntgendiffraktogramme für die drei Precursoren (SnOBu^t)₄, DZD und SnCl₂.

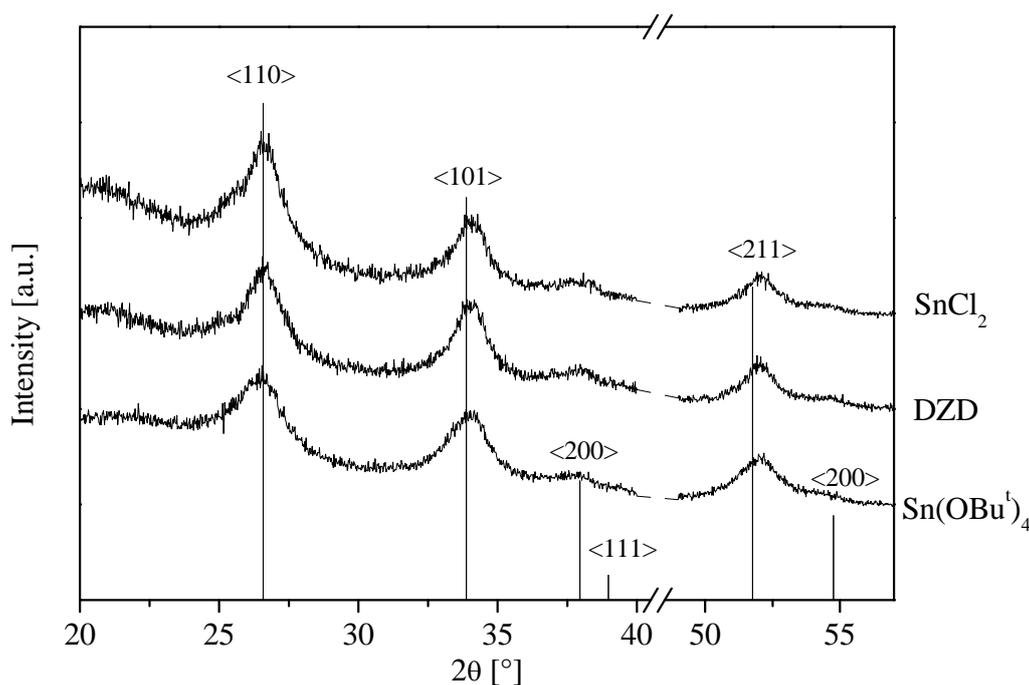


Abb. 101: XRD-Spektren von Sb-dotierten SnO₂-10-Schichtsystemen hergestellt mit unterschiedlichen Precursoren, jeweils gesintert bei 550°C für 10 Minuten 5% Antimondotierung, Substrat Borosilikatglas

Die aufgenommenen Diffraktogramme der verschiedenen Precursoren zeigen keine auffälligen Unterschiede. Bei allen drei Precursoren liegt Cassiterit vor. Anhand der XRD-Aufnahmen lassen sich keine Unterschiede in den Schichten erkennen. Die berechneten Kristallgrößen zeigt Tabelle 13.

Tab. 13: Kristallitgröße von 10-Schichtsystemen bei verschiedenen Precursoren

Precursor	Anzahl der Schichten	Schichtdicke [nm]	Kristallitgröße [nm]
DZD	10	187	7,5
SnCl ₂	10	190	7,3
Sn(OBu ^t) ₄	10	278	7

Die Kristallitgröße liegt bei allen drei untersuchten Precursoren zwischen 7 und 7,5 nm.

XRD: Zweite Messreihe

Abbildung 102 zeigt Spektren, die mittels streifender Röntgenbeugung an DZD-10-Schichtsystemen unterschiedlicher Schichtdicke gemessen wurden. Abbildung 103 zeigt die Spektren von (SnOBu^t)₄-10-Schichtsystemen unterschiedlicher Schichtdicke. Bei allen Schichten ergibt die Phasenanalyse, dass die Schichten aus einer einzigen Phase bestehen. Es handelte sich jeweils um Cassiterit.

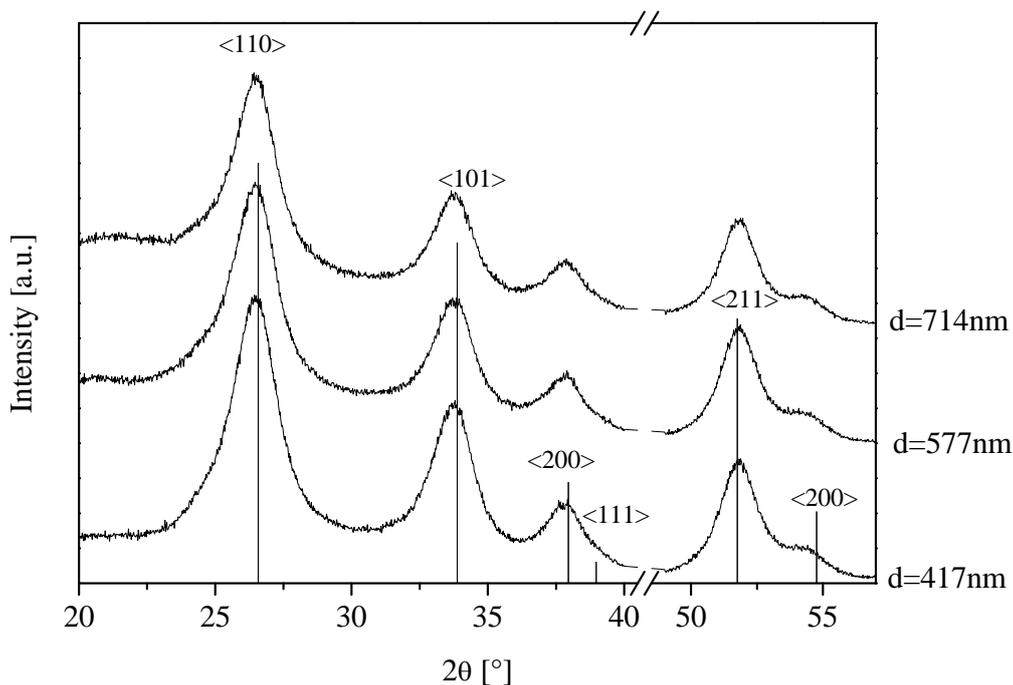


Abb. 102: XRD-Spektrum von Sb-dotierten SnO₂-DZD-10-Schichtsystemen mit 417 nm, 577 nm und 714 nm Schichtdicke jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

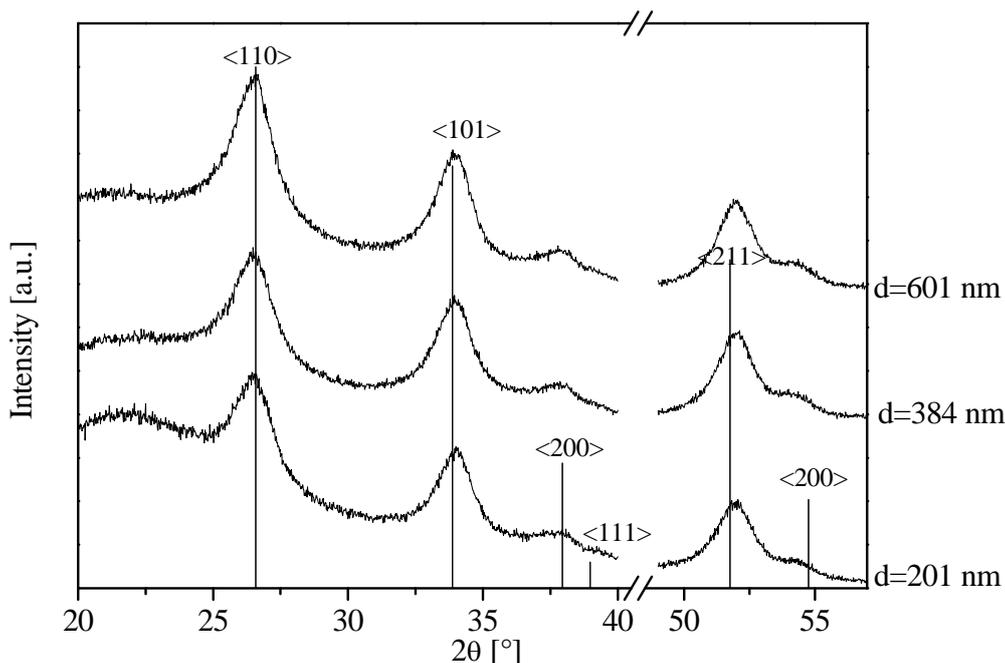


Abb. 103: XRD-Spektrum von Sb-dotierten SnO₂-10-Schichtsystemen mit verschiedenen Schichtdicken jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: Sn(OBu^t)₄, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Bei zunehmender Schichtdicke lassen sich keinerlei Veränderungen hinsichtlich der Lage der Peaks in den gemessenen Spektren erkennen. Dies gilt sowohl wenn DZD als Precursor als auch wenn (SnOBu^t)₄ als Precursor verwendet wird. Tabelle 14 zeigt die aus den gemessenen Spektren berechneten Kristallitgrößen.

Tab. 14: Kristallitgröße unterschiedlich dicker Mehrschichtsysteme, hergestellt mit den Precursoren DZD und Sn(OBu^t)₄

Precursor	Schichtdicke [nm]	Kristallitgröße [nm]	Anzahl der Beschichtungen
Sn(OBu ^t) ₄	201	7	10
Sn(OBu ^t) ₄	384	6,8	10
Sn(OBu ^t) ₄	601	6,6	10
DZD	417	6,2	10
DZD	577	6,5	10
DZD	714	6,6	10

Die Kristallitgröße verändert sich praktisch nicht über den gemessenen Schichtdickenbereich. Bei Verwendung von (SnOBu^t)₄ liegt die Kristallitgröße zwischen 6,6 und 7 nm. Die

Kristallitgrößen für die DZD-Mehrschichtsysteme liegen mit 6,2 bis 6,6 nm etwas darunter. Die Unterschiede liegen allerdings im Rahmen der Messungenauigkeit.

HRTEM

Es wurde eine HRTEM-Aufnahme eines $(\text{SnO}^\text{I})_4$ -10-Schichtsystems angefertigt und der eines DZD-6-Schichtsystems gegenübergestellt. Die folgenden Abbildungen zeigen die beiden HRTEM-Aufnahmen (Abbildungen 104 und 105). Bei dem $(\text{SnO}^\text{I})_4$ -10-Schichtsystem handelt es sich um eine Probe aus der zweiten Messreihe. Diese Probe unterscheidet sich nur durch ihre Schichtdicke, die durch eine höhere Ziehgeschwindigkeit realisiert wurde, von der Probe, die zur Aufnahme der XRD-Messung verwendet wurde.

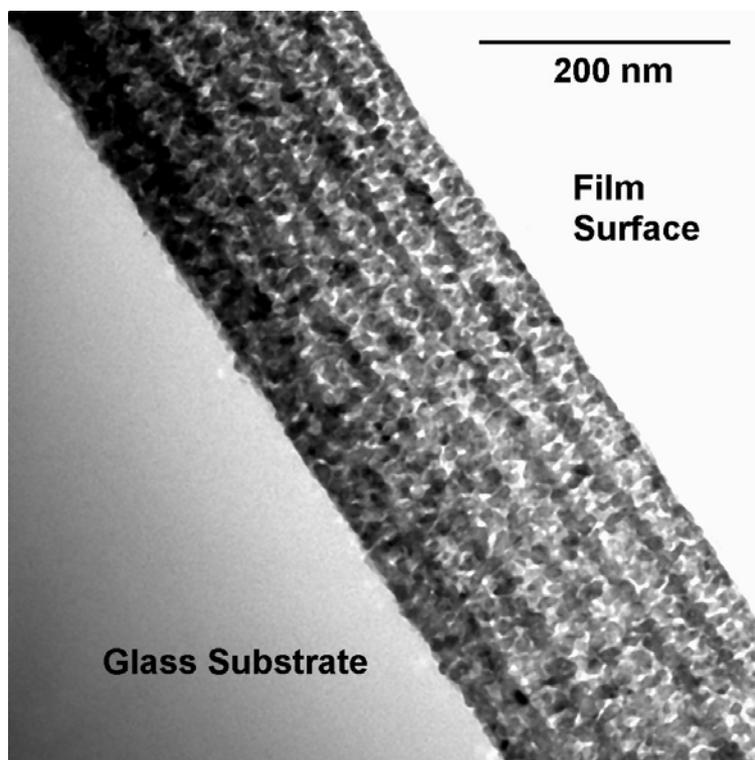


Abb. 104: HRTEM-Querschnittspräparat eines Sb-dotierten SnO₂-6-Schichtsystems gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1); Schichtdicke ca. 200 nm
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

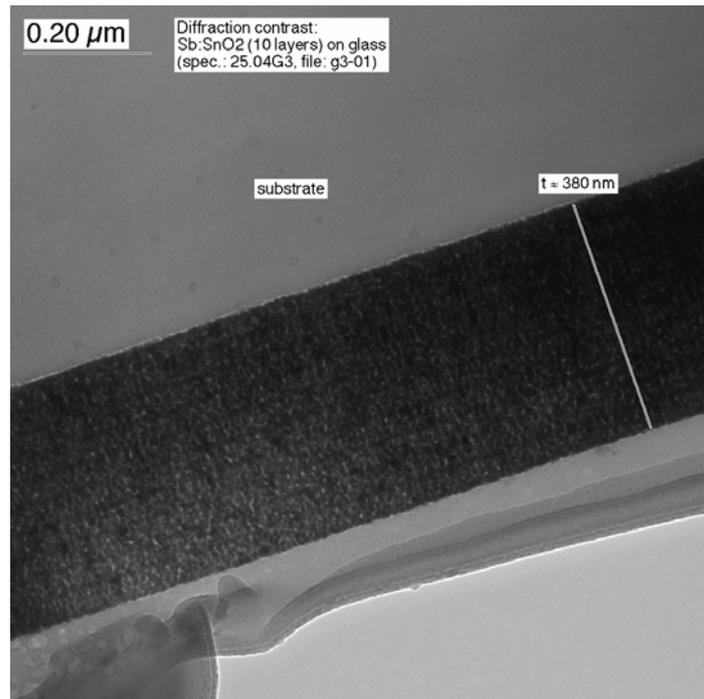


Abb. 105: HRTEM-Querschnittspräparat eines Sb-dotierten SnO₂-10-Schichtsystems jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1), Schichtdicke ca. 380 nm
Precursor: Sn(OBu^t)₄, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Aufnahme des DZD-Mehrschichtsystems zeigt den bekannten Schichtaufbau aus alternierenden dickeren Oberflächenschichten und porösem Schichtbulk. Die Oberflächenschicht ist deutlich dunkler abgebildet als die poröse Unterschicht. Im Gegensatz dazu ist der Farbunterschied im (SnOBu^t)₄-Mehrfachschichtsystem nicht so deutlich ausgeprägt. Wie auch beim DZD-Mehrschichtsystem lässt sich eine alternierende Schichtstruktur erkennen. Die Einzelschichten bestehen auch bei diesem Precursor aus einer verdichteten Oberflächenschicht und einem nicht so dichten Schichtbulk. Der Schichtbulk der (SnOBu^t)₄-Einzelschicht scheint im Vergleich zur DZD-Einzelschicht allerdings dichter zu sein.

4.2.5.2 Elektrische Eigenschaften

Erste Versuchsreihe

Abbildung 106 gibt den spezifischen Widerstand von SnO₂-Schichten hergestellt mit unterschiedlichen Precursoren in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen bei ungefähr gleicher Schichtdicke wieder.

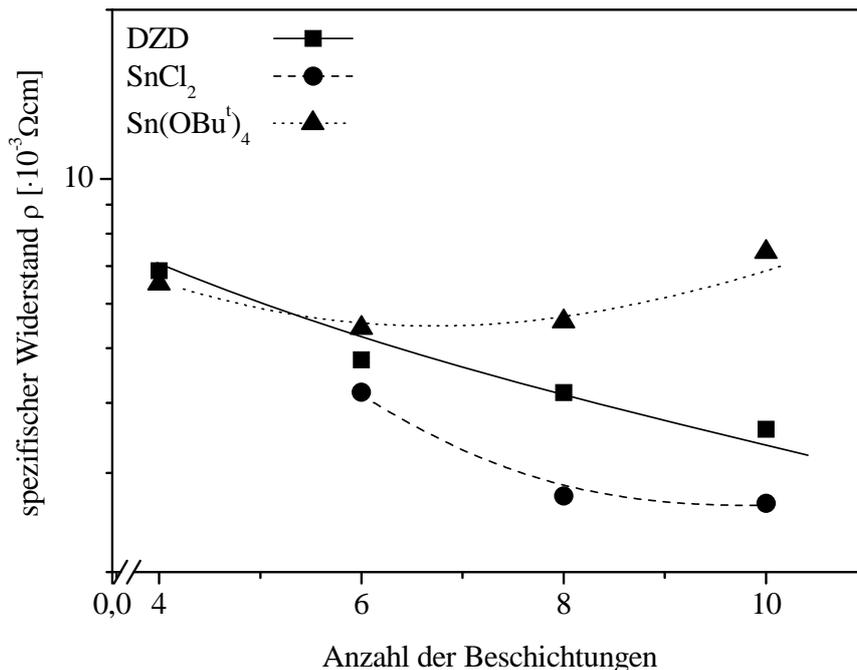


Abb. 106: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den spezifischen Widerstand von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD/ SnCl_2 / Sn(OBu)_4 , 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Wie bei der Verwendung von DZD als Precursor sinkt bei der Verwendung von SnCl_2 der spezifische Widerstand mit zunehmender Beschichtungszahl. Für die Verwendung von $(\text{SnOBu})_4$ als Precursor ist dies hingegen nicht der Fall. Ab der 6. Beschichtung steigt hier der spezifische Widerstand mit jeder weiteren Beschichtung deutlich an. Der niedrigste spezifische Widerstand wird bei Einsatz des Precursors SnCl_2 gemessen.

Abbildung 107 lässt erkennen, warum im Fall des $(\text{SnOBu})_4$ keine Abnahme des spezifischen Widerstandes gemessen wird. Während bei den Precursoren DZD und SnCl_2 die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Zahl der Beschichtungen stetig zunimmt, bleibt sie im Fall des $(\text{SnOBu})_4$ weitgehend konstant.

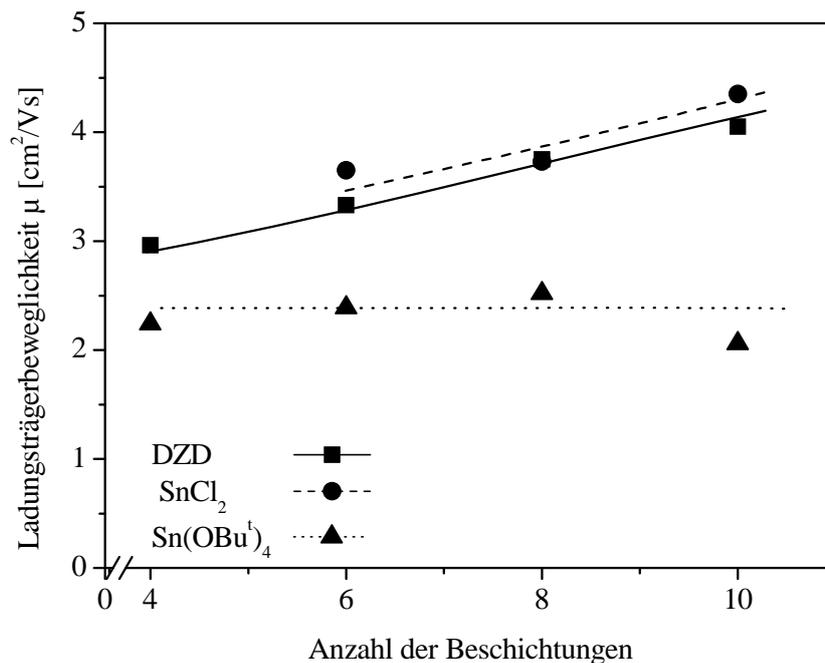


Abb. 107: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf die Ladungsträgerbeweglichkeit von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD/ SnCl_2 / $\text{Sn(OBu}^{\text{t}})_4$, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Abbildung 108 zeigt die Entwicklung der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Zahl der Beschichtungen für die drei Precursoren. Hier ragt der Precursor SnCl_2 heraus: Während bei der Verwendung von DZD und $(\text{SnOBu}^{\text{t}})_4$ ein stetiger Anstieg der Ladungsträgerdichte mit zunehmender Zahl der Beschichtungen zu erkennen ist, steigt die Ladungsträgerdichte bei der Verwendung von SnCl_2 bei 8 Beschichtungen so stark an, dass danach nur noch ein Abfall der Ladungsträgerkonzentration zu beobachten ist.

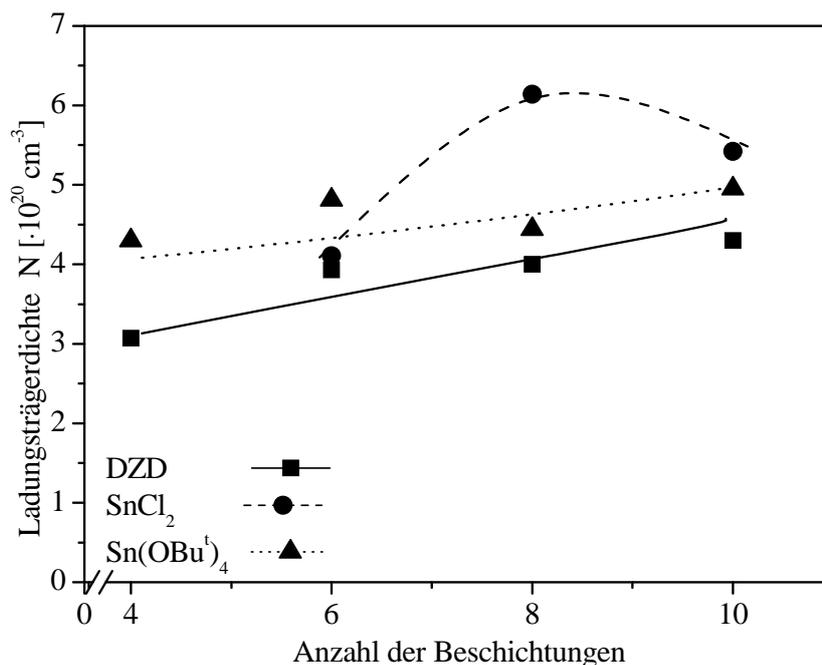


Abb. 108: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf die Ladungsträgerdichte von Sb-dotierten SnO₂-Mehrschichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD/SnCl₂/Sn(OBu)^t₄, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

In Abbildung 109 ist der gemessene Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Zahl der Beschichtungen für die drei verwendeten Precursoren aufgetragen.

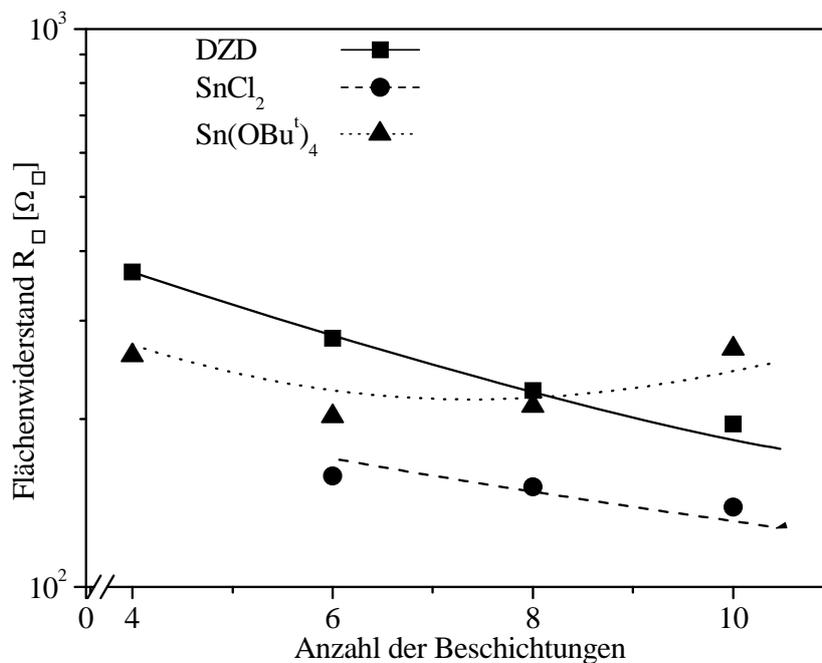


Abb. 109: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO₂-Mehrschichtsystemen mit annähernd gleicher Schichtdicke jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD/SnCl₂/Sn(OBu)^t₄, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Während der Flächenwiderstand bei der Verwendung von DZD und SnCl_2 mit zunehmender Zahl der Beschichtungsvorgänge sinkt, ist für den Precursor $(\text{SnOBu}^t)_4$ kein solcher Effekt erkennbar. Hier sinkt der Flächenwiderstand zwar zunächst ab, scheint dann aber wieder anzusteigen.

In Tabelle 15 sind die gemessenen elektrischen Eigenschaften Flächenwiderstand, spezifischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte für 10-Schichtsysteme für die drei verwendeten Precursor einander gegenübergestellt.

Tab. 15: Elektrische Eigenschaften von 10-Schichtsystemen bei Verwendung unterschiedlicher Precursoren

Precursor	Dicke [nm]	$R_{\square} [\Omega_{\square}]$	$\rho [\cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}]$	$\mu [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	$N [\cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}]$
DZD	187	196	3,6	4,0	4,3
SnCl_2	190	158	2,7	4,4	5,4
$(\text{SnOBu}^t)_4$	278	267	7,4	2,0	5

Zweite Versuchsreihe

Abbildung 110 zeigt die Entwicklung des spezifischen Widerstandes, der Ladungsträgerdichte und der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Schichtdicke in 10-Schichtsystemen hergestellt mit unterschiedlichen Precursoren und unterschiedlich konzentrierten Beschichtungslösungen, d.h. verschiedenen Einzelschichtdicken, in der zweiten Versuchsreihe (Gesamtschichtdicken deutlich größer 200 nm).

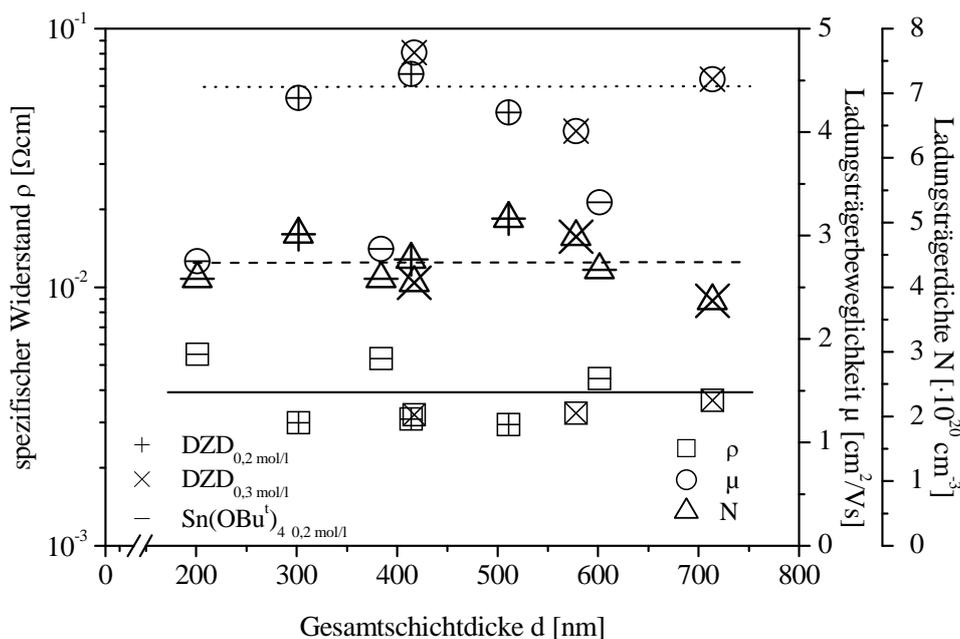


Abb. 110: Einfluss der Schichtdicke auf den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerdichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit von Sb-dotierten SnO₂-10-Schichtsystemen hergestellt mit unterschiedlichen Precursoren, unterschiedlich konzentrierten Beschichtungslösungen und verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD/SnCl₂/Sn(OBu^t)₄, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Es ist erkennbar, dass der spezifische Widerstand bei allen drei Systemen nahezu konstant über den gesamten untersuchten Schichtdickenbereich verläuft. Bei DZD als Precursor liegt er unabhängig von der Einzelschichtdicke bei ca. $\rho=3 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$. Im System (SnOBu^t)₄ liegt er bei $\rho=4 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$. Ursächlich für die höheren spezifischen Widerstände im System (SnOBu^t)₄ ist die niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeit: Während sie im System DZD bei $\mu=4,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegt, erreicht sie bei (SnOBu^t)₄ nur einen Wert von $\mu=3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Ladungsträgerdichte hingegen ist in beiden Systemen nahezu gleich.

Abbildung 111 zeigt die Flächenwiderstände in Abhängigkeit von der Schichtdicke für drei verschiedene Schichtsysteme, die mit zwei verschiedenen Precursoren hergestellt wurden: In zwei Fällen wurde DZD als Beschichtungslösung verwendet, einmal mit einer Konzentration von 0,2 mol/l und einmal mit einer Konzentration 0,3 mol/l. Die Ziehgeschwindigkeit betrug

jeweils 3 mm/s, 5 mm/s und 7 mm/s. Im dritten Fall wurde mit 5% Antimonethoxid dotiertes $(\text{SnOBU}^t)_4$ verwendet; die Ziehgeschwindigkeit betrug 1,5 mm/s, 4 mm/s und 8 mm/s. Die Schichten wurden jeweils bei 550°C 15 Minuten lang ausgeheizt. Als Substrat wurde Borosilikatglas verwendet.

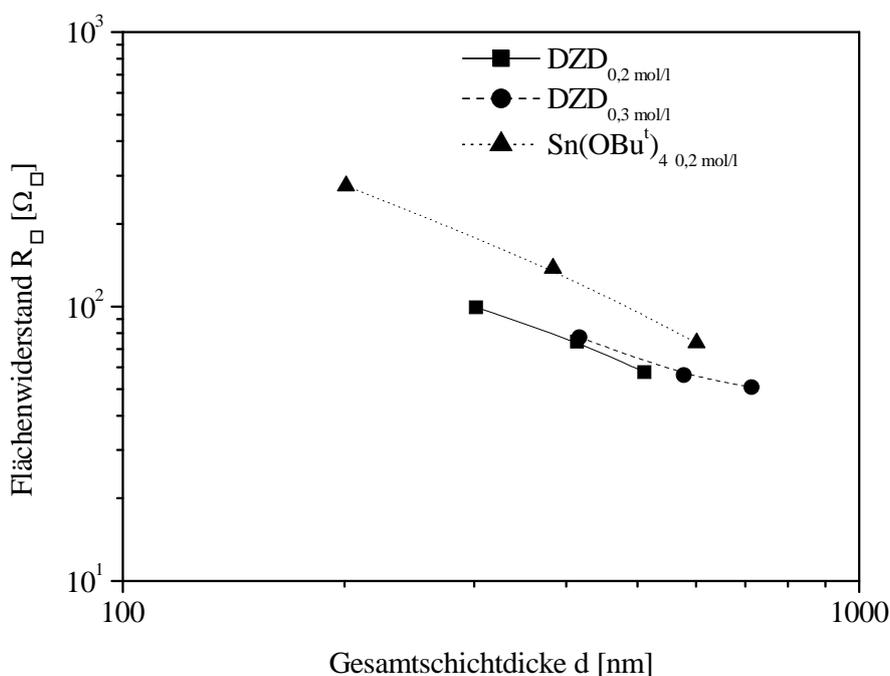


Abb. 111: Einfluss der Schichtdicke auf den Flächenwiderstand von Sb-dotierten SnO_2 -10-Schichtsystemen hergestellt mit unterschiedlichen Precursoren, unterschiedlich konzentrierten Beschichtungslösungen und mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD/ SnCl_2 / $\text{Sn}(\text{OBU}^t)_4$, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Der Flächenwiderstand sinkt bei hohen Schichtdicken mit zunehmender Schichtdicke nur noch geringfügig. So nimmt er bei einer Schichtdickenerhöhung von 400 nm auf 700 nm im System DZD mit einer Einzelschichtdicke von 130 nm nur um $30 \Omega_\square$ ab. Die Flächenwiderstände von DZD-Mehrschichtsystemen liegen unter denen des $(\text{SnOBU}^t)_4$.

Eine mögliche Erklärung für die gemessenen unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der Mehrschichtsysteme, die mit den beiden Precursoren hergestellt wurden, könnte darin bestehen, dass der Schichtbulk der $(\text{SnOBU}^t)_4$ -Einzelschicht im Vergleich zur DZD-Einzelschicht dichter ist (siehe Kapitel 4.2.5.1). Der Unterschied in den Dichten von Oberflächenschicht und Schichtbulk ist allerdings nicht so groß, als dass es durch Zunahme der Anzahl der Einzelschichten und damit Zunahme der verdichteten Oberflächenschichten bei gleicher Schichtdicke zu einer deutlichen Veränderung der elektrischen Eigenschaften kommen

könnte. Auch die Verteilung des Dotanden in der Oberflächenschicht und im Schichtbulk könnte eine Rolle spielen.

4.2.5.3 Transmission

Abbildung 112 zeigt das Transmissionsspektrum von 10-Schichtsystemen aus der zweiten Versuchsreihe unter Verwendung der Precursoren $(\text{SnOBu}^t)_4$ und DZD. Zusätzlich ist das Transmissionsspektrum eines Glassubstrates aufgetragen. Das Transmissionsspektrum des 10-Schichtsystems unterscheidet sich kaum nach verwendetem Precursor. Aufgrund der hohen Schichtdicke sind deutliche Interferenzen zu erkennen. Die Transmission im sichtbaren Bereich liegt nur noch bei 70%.

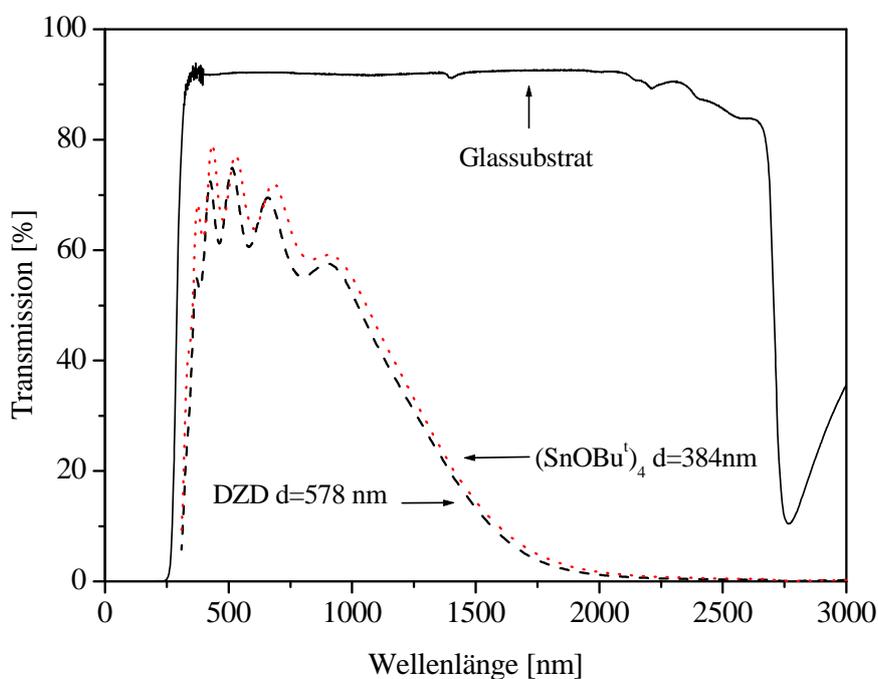


Abb. 112: Transmissionsspektren von Sb-dotierten SnO_2 -10-Schichtsystemen jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor: DZD / $(\text{SnOBu}^t)_4$, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

4.2.6 Beschichtungsmethode

Die bisherigen Untersuchungen wurden an Mehrfachsichten durchgeführt, die im Tauchziehverfahren hergestellt wurden. Mit der gleichen Beschichtungslösung, die für die Tauchziehversuche verwendet wurde, wurden in der folgenden Versuchsreihe Mehrfachsichten

im Schleuder- und Sprühverfahren hergestellt, um einen möglichen Einfluss des Beschichtungsverfahrens auf die Schichteigenschaften aufzuzeigen.

Bei der Herstellung der Mehrschichtsysteme im Schleuderverfahren wurden 500 μl einer mit 5% SbCl_3 dotierten 0,2-molaren DZD-Beschichtungslösung auf ein sich mit 500 U/min drehendes Glassubstrat gegeben und anschließend mit der schnellst möglichen Beschleunigung auf 2000 U/min beschleunigt. Nach 10 Sekunden wurde das Substrat abgenommen und 15 Minuten bei 550°C gesintert. Nach Abkühlen des Glassubstrates wurde erneut unter den gleichen Bedingungen beschichtet, bis die gewünschte Anzahl an Schichten erreicht war.

Zur Herstellung der Mehrschichtsysteme im Sprühverfahren wurden die Substrate für 15 Minuten in einen 550°C heißen Ofen gestellt. Anschließend wurden sie aus dem Ofen genommen, und die Beschichtungslösung wurde direkt aufgesprüht. Als Beschichtungslösung diente auch hier eine mit 5% SbCl_3 dotierte 0,2-molare DZD-Lösung. Nach dem Beschichtungsvorgang wurde die Schicht erneut aufgeheizt und besprüht. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht war. Eine weitere Wärmebehandlung nach dem letzten Sprühprozess wurde nicht durchgeführt. Als Substrat wurde Borosilikatglas verwendet.

4.2.6.1 Morphologie

Abbildung 113 zeigt die Schichtdicke von Mehrfachschichten, die im Schleuderverfahren hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen. Die Schichtdickenzunahme mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen verläuft – auch bei hohen Schichtdicken über 200 nm – linear. Die Schichtdickenzunahme pro Schicht ist aufgrund der Beschichtungstechnik unregelmäßiger im Vergleich zur Tauchbeschichtung.

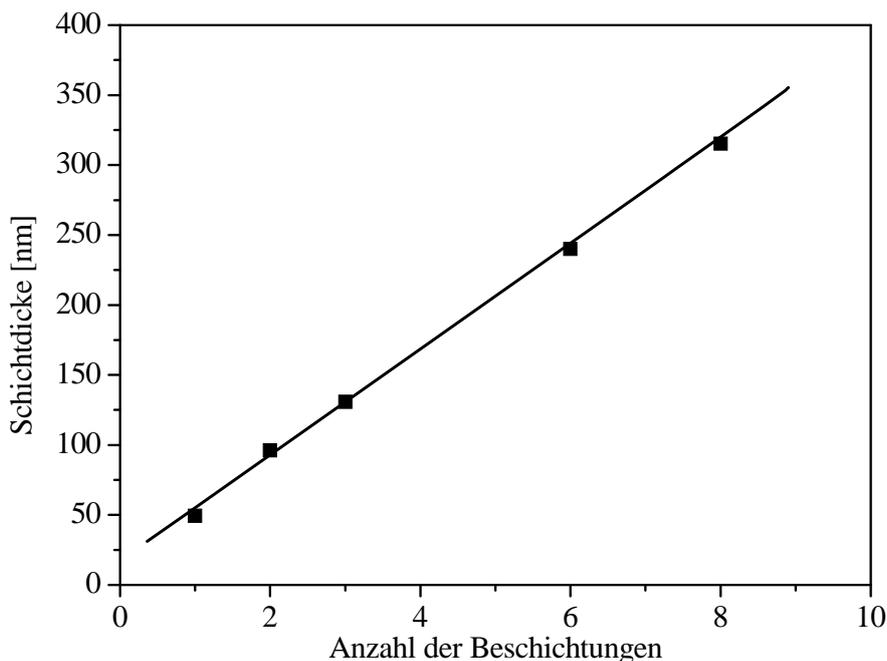


Abb. 113: Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf die Schichtdicke von Sb-dotierten SnO₂-Schichten, hergestellt im Schleuderverfahren gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

XRD-Aufnahme

Abbildung 114 zeigt die Röntgen-Diffraktogramme der Mehrschichtsysteme, die im Tauchziehverfahren (10-Schichtsystem), im Schleuderverfahren (6-Schichtsystem) und im Sprühverfahren (4 Zyklen) hergestellt wurden. Die Diffraktogramme der im Tauchzieh- und im Schleuderverfahren hergestellten Mehrschichtsysteme sind weitgehend identisch. Das Diffraktogramm des im Sprühverfahren hergestellten Mehrschichtsystems unterscheidet sich hingegen deutlich von den im Tauchzieh- und Schleuderverfahren hergestellten Mehrschichtsystemen: Es findet sich eine eindeutige Vorzugsrichtung des Kristallitwachstums in [200]-Richtung, wie sie typisch für SnO₂-Schichten ist, die im Sprühverfahren hergestellt werden.

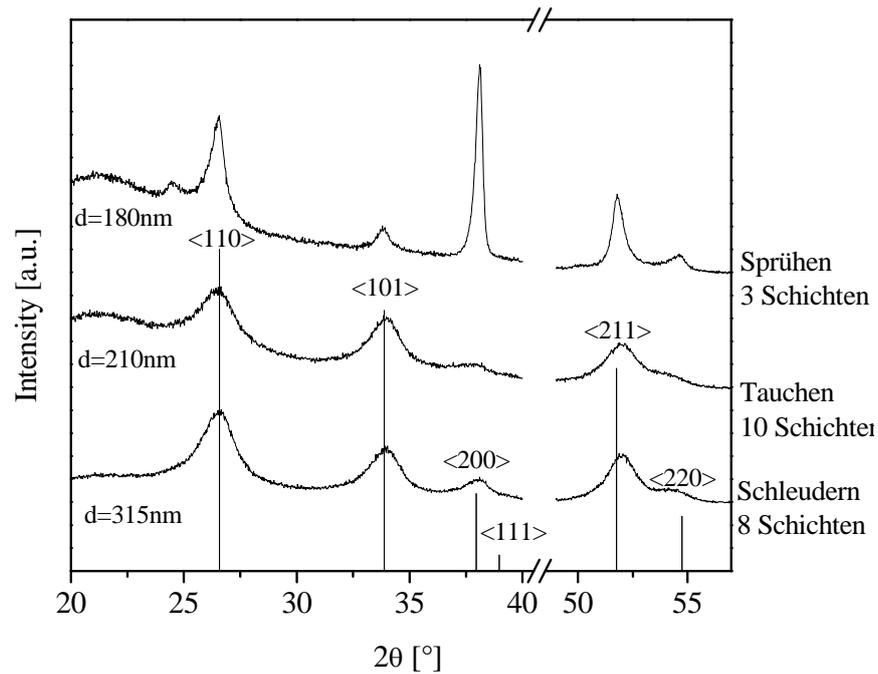


Abb. 114: XRD-Spektren von SnO₂-10-Schichtsystemen hergestellt mit verschiedenen Beschichtungsverfahren
Precursor DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Tabelle 16 gibt die aus den Röntgen-Diffraktogrammen berechneten Kristallitgrößen der im Tauchzieh-, Schleuder- und Sprühverfahren hergestellten Schichten wieder. Während die Kristallitgröße im Tauchzieh- und im Schleuderverfahren mit jeweils 7 nm gleich ist, liegt sie bei Anwendung des Sprühverfahrens bei 32 nm.

Tab. 16: Kristallitgröße der Mehrschichtsysteme, die im Tauchzieh-, im Schleuder- und im Sprühverfahren hergestellt wurden

Prozess	Anzahl der Beschichtungen	Schichtdicke [nm]	Kristallitgröße [nm]
Tauchziehverfahren	10	210	7
n			
Schleuderverfahren	8	315	7
Sprühverfahren	3	180	32 ⁴

HRTEM-Aufnahme

Abbildung 115 zeigt die HRTEM-Querschnittsaufnahme einer SnO₂:Sb-Sprühschicht mit einer Schichtdicke von ca. 180 nm. Deutlich erkennbar ist die unterschiedliche Struktur im Vergleich zu den im Tauchziehverfahren hergestellten Mehrschichtsystemen (Abbildung 116): Ein alternierender Aufbau von verdichteten Oberflächenschichten und porösen Unterschichten ist nicht zu erkennen. Das gesprühte Mehrschichtsystem ist aus großen säulenförmigen Kristallen in einer dichten Packung aufgebaut. Die Säulenstruktur wird auch für den Sprühprozess erwartet [171]. Beim Sprühprozess treffen kontinuierlich Partikel auf das Substrat und die Schichtdicke wächst langsam an, dadurch ist die „Einzelschichtdicke“ gering. Die Kristallitgröße ist sehr viel größer als die Einzelschichtdicke. Die großen Kristallite sind die Ursache für die gemessene höhere Ladungsträgerbeweglichkeit. Dadurch, dass die Kristallite größer und dichter gepackt sind als in vergleichbaren tauchbeschichteten Mehrschichtsystemen, müssen die Ladungsträger weniger Korngrenzen überwinden und erfahren damit auch eine geringere Korngrenzenstreuung. Nach einer amorphen Anfangsschicht liegt dann ein epitaktisches Wachstum in Sprührichtung vor. Die Schichtoberfläche ist sehr rau. Diese inhomogene Oberflächenstruktur wirkt sich nachteilig auf die optischen Eigenschaften des Mehrschichtsystems aus.

⁴ Berechnet nach Gleichung 30 aus Peak [211]

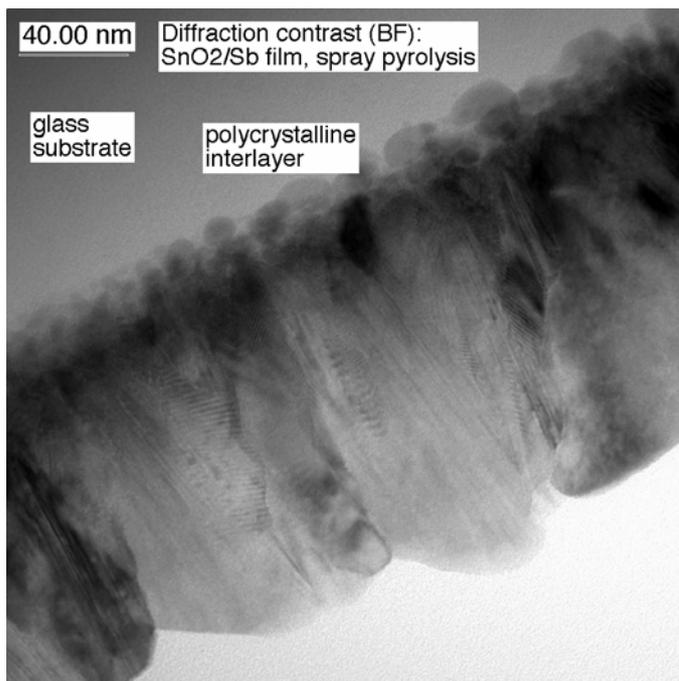


Abb. 115: HRTEM-Querschnittsaufnahme einer Sb-dotierte SnO_2 -Sprühschicht mit einer Schichtdicke von ca. 180 nm
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

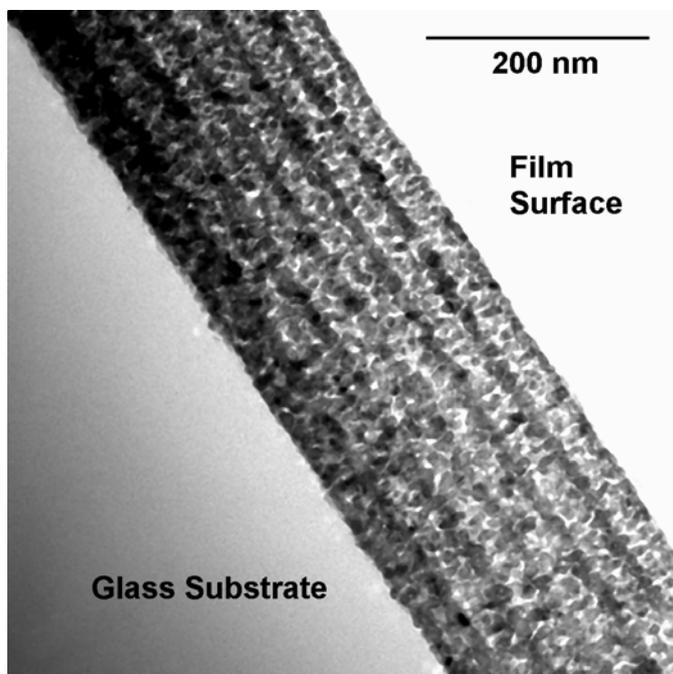


Abb. 116: HRTEM-Querschnittsaufnahme eines 6-fach beschichteten Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystems ca. 180nm jeweils gesintert bei 550°C für 15 min
Precursor: DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Abbildung 117 zeigt im Vergleich eine HRTEM-Querschnittsaufnahme einer kommerziellen FTO-Schicht. Auch hier ist eine Säulenstruktur erkennbar, allerdings ist die Sprühschicht aus

mehreren verschiedenen Schichten aufgebaut: Auf einem Sodalime-Glas ist eine dünne intrinsische SnO_2 -Schicht aufgetragen, danach wird eine dünne SiO_2 -Schicht aufgebracht und schließlich erst die eigentliche FTO-Schicht.

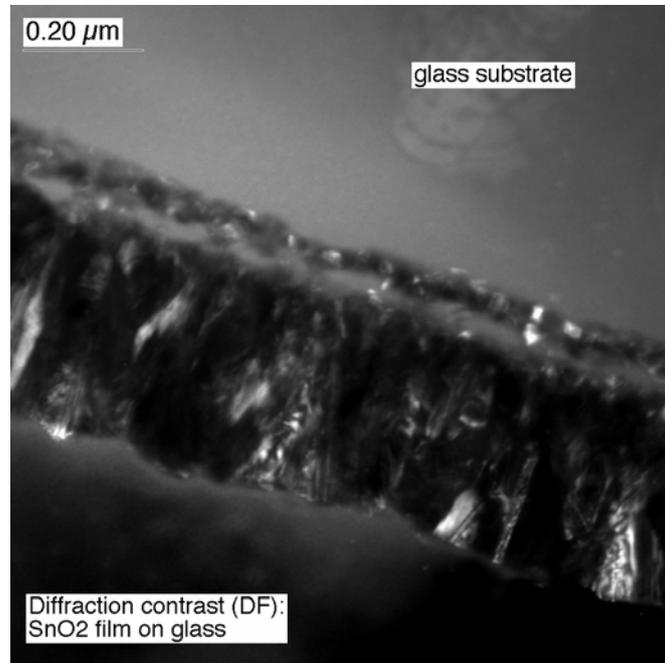


Abb. 117: HRTEM-Querschnittsaufnahme einer kommerziellen FTO-Schicht

4.2.6.2 Elektrische Eigenschaften

Mittels Schleuderbeschichtung wurden Schichtsysteme mit 1, 2, 3, 6 und 8 Schichten hergestellt (die Schichtdicke wurde nicht konstant gehalten), um die Veränderung der elektrischen Eigenschaften der Schichten mit zunehmender Schichtdicke zu untersuchen.

In Abbildung 118 sind der spezifische Widerstand, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen aufgetragen.

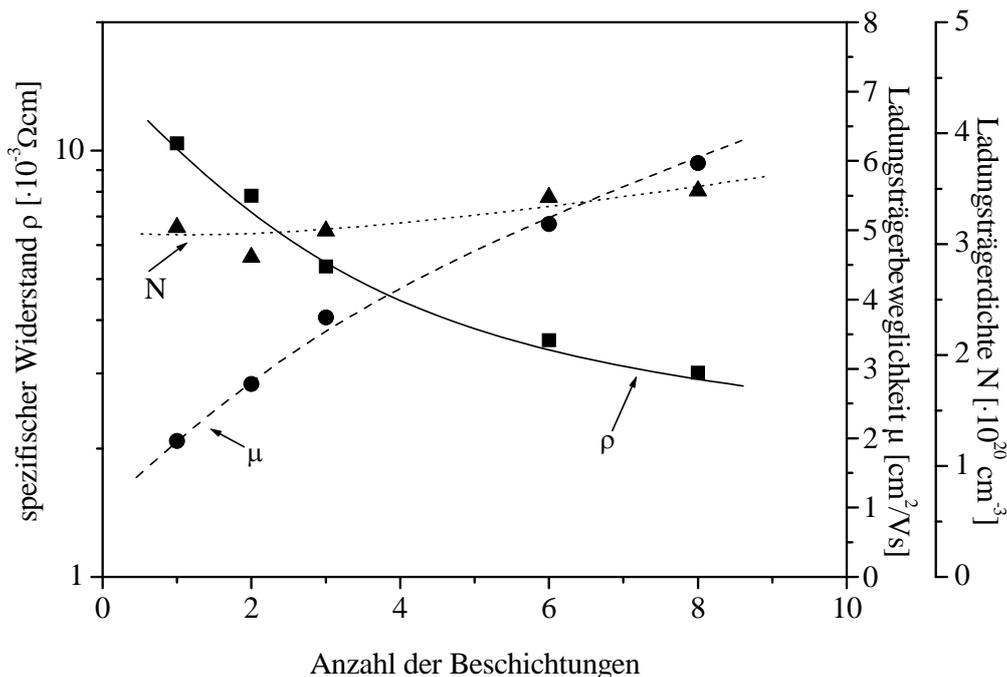


Abb. 118: Einfluss der Anzahl der Schleuderbeschichtungen auf den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration von Sb-dotierten SnO_2 -Mehrschichtsystemen, jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Die Kurvenverläufe entsprechen denjenigen bei Anwendung des Tauchziehverfahrens: Der spezifische Widerstand sinkt mit zunehmender Beschichtungsanzahl und damit zunehmender Schichtdicke; die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt mit zunehmender Beschichtungszahl. Dabei nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit beim 8-Schichtsystem einen Wert von $\mu=6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an und ist damit größer als die im Tauchziehverfahren mit vergleichbarer Einzelschichtdicke erreichte Ladungsträgerbeweglichkeit von Mehrschichtsystemen. Die Ladungsträgerkonzentration ist weitgehend konstant bzw. steigt nur marginal mit zunehmender Zahl der Beschichtungen. Die vorgestellten Befunde lassen den Schluss zu, dass die Struktur von Mehrschichtsystemen, die im Schleuderverfahren hergestellt wurden, derjenigen entspricht, die im Tauchziehverfahren hergestellt wurden.

Abbildung 119 zeigt den Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

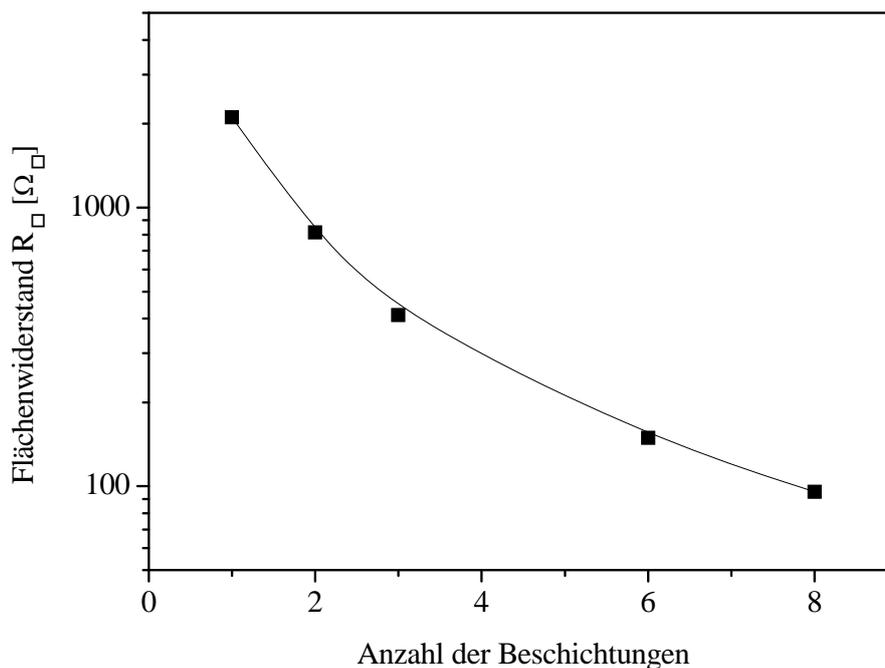


Abb. 119: Einfluss der Anzahl der Schleuderbeschichtungen auf den Flächenwiderstand von Sb-dotiert SnO₂-Mehrschichtsystemen, jeweils gesintert bei 550°C für 15 Minuten (Prozess 1)
Precursor DZD, 5% Antimondotierung, Substrat: Borosilikatglas

Auch hier entspricht der Kurvenverlauf demjenigen bei Anwendung des Tauchziehverfahrens: Der Flächenwiderstand nimmt mit zunehmender Beschichtungszahl ab. Die Abnahme des Flächenwiderstandes während der ersten Beschichtungsvorgänge fällt deutlich größer aus als bei späteren Beschichtungsvorgängen.

In Tabelle 17 sind die elektrischen Eigenschaften von Mehrschichtsystemen, die im Tauchziehverfahren (10-Schichtsystem), im Schleuderverfahren (6-Schichtsystem) und im Sprühverfahren (4 Zyklen) hergestellt wurden, wiedergegeben. Das im Sprühverfahren hergestellte Mehrschichtsystem weist trotz der geringeren Schichtdicke einen deutlich geringeren Flächenwiderstand, einen deutlich geringeren spezifischen Widerstand und eine deutlich höhere Ladungsträgerbeweglichkeit (jeweils Faktor 2 und höher) auf als die im Tauchzieh- und im Schleuderverfahren hergestellten Mehrschichtsysteme.

Tab. 17: Elektrische Eigenschaften von Mehrschichtsystemen im Tauchverfahren (10-Schichtsystem), Schleuderverfahren (6-Schichtsystem) und im Sprühverfahren (4 Zyklen)

Prozess	Schicht- dicke [nm]	Flächen widerstand [Ω_{\square}]	Spezifischer Widerstand [$10^{-3} \Omega\text{cm}$]	Ladungsträger- beweglichkeit [cm^2/Vs]	Ladungsträger- dichte [10^{20}cm^{-3}]
Tauch	215	196	3,6	4	4,3
Schleuder	240	150	3,6	5	4,2
Sprüh	180	77	1,5	9,7	4,2

5 Zusammenfassung und Diskussion der Einflussfaktoren

In der vorliegenden Arbeit wurden Faktoren untersucht, die die Morphologie von Sb-dotierten SnO₂-Sol-Gel-Schichten beeinflussen können. Mit der Beeinflussung der Morphologie geht eine Beeinflussung der elektrischen und optischen Eigenschaften der SnO₂-Schichten einher. Untersucht wurden neben SnO₂-Einzelschichten auch SnO₂-Mehrschichtsysteme. Folgende Faktoren wurden jeweils variiert: die Sintertemperatur, die Dotierung, die Sinterdauer, die Heizrate, Vortrocknen, die Schichtdicke, der Sinterprozess, der verwendete Precursor und schließlich die Beschichtungsmethode. Im folgenden werden die Ergebnisse getrennt für die Bereiche Morphologie (Kapitel 5.1), elektrische Eigenschaften (Kapitel 5.2) und optische Eigenschaften (Kapitel 5.3) zusammenfassend dargestellt und kurz diskutiert.

5.1 Morphologie

Kristallitgröße

Von den in dieser Arbeit untersuchten Einflussfaktoren auf die Morphologie von SnO₂:Sb-*Einzelschichten* haben sich die Dotierung, die Sintertemperatur und die Heizrate als die bedeutendsten herausgestellt. Mit zunehmender Dotierung verringert sich die Kristallitgröße in den Schichten, während eine Erhöhung der Sintertemperatur und eine Erhöhung der Heizrate eine Vergrößerung der Kristallite nach sich ziehen. Der Effekt der Dotierung wird allerdings erst bei höheren Sintertemperaturen deutlich. Was die Wahl der Sintertemperatur anbelangt, so sollte diese mindestens 450°C betragen, da sich erst bei dieser Temperatur Kristallite bilden. Die Sintertemperatur sollte allerdings auch nicht zu hoch gewählt werden, da es ab einer Temperatur von ca. 1000°C zu Rissbildungen in den Schichten kommt (in Abhängigkeit vom gewählten Precursor und der Sinterdauer). Die Schichtdicke, die Sinterdauer und ein Vortrocknen der Schicht haben keinen Einfluss auf die Kristallitgröße; allerdings wird die Sinterdauer in Zusammenhang mit der Sintertemperatur relevant: Zu langes Sintern bei hohen Temperaturen führt zu Rissbildungen. Durch nachträgliches Tempern der Schichten kann kein Kristallitwachstum initiiert werden.

Bei *Mehrschichtsystemen* kommt neben der Dotierung und der Sintertemperatur auch der Dicke der Einzelschichten eine Bedeutung für die Kristallitgröße zu. Dünnere Einzelschichten bedingen größere Kristallite, da sie zu einer Säulenstruktur in den Mehrschichtsystemen führen. Während Sinterprozess und Precursor keinen Einfluss auf die Kristallitgröße in Mehr-

schichtsystemen haben, ist für die Beschichtungsmethode ein Einfluss erkennbar: Gesprühte Schichten weisen deutlich größere Kristallite auf als Mehrschichtsysteme, die im Tauchzieh- oder im Schleuderverfahren hergestellt wurden. Auch hier bildet sich wieder die Säulenstruktur.

Struktur

Als Einflussgrößen der Struktur von *Mehrschichtsystemen* sind insbesondere die Dicke der Einzelschichten, die Beschichtungsmethode und der Sinterprozess von Bedeutung. Was Letzteren anbelangt, so erhält man bei direktem Sintern der Einzelschichten und bei Einzelschichtdicken größer 10 nm eine alternierende Schichtstruktur aus Einzelschichten, die jeweils aus einer verdichteten Oberflächenschicht und einem porösen Schichtbulk bestehen. Werden die Einzelschichten hingegen nur getrocknet und wird das Gesamtschichtpaket erst anschließend gesintert, so befindet sich nur an der Schichtoberfläche eine verdichtete Schicht. Das darunter liegende Material ist homogen und porös. Was den Einfluss der Einzelschichtdicken anbelangt, so verändert sich bei Einzelschichtdicken von 2,5 nm die Schichtstruktur des Mehrschichtsystems aus dem alternierenden Schichtaufbau hin zu einer Säulenstruktur. Bereits bei Einzelschichtdicken von ca. 5 bis 10 nm kann man die alternierende Schichtstruktur nicht mehr erkennen. Offenbar entspricht die Dicke der Oberflächenschicht gerade einem Wert von ca. 5 bis 10 nm, d.h. liegt im Bereich der Kristallitgröße. Die Anwendung des Sprühverfahrens erzeugt ebenfalls eine Säulenstruktur.

Aus der alternierenden Schichtstruktur in Mehrschichtsystemen mit Einzelschichtdicken größer als 10 nm, die im Tauchzieh- oder im Schleuderverfahren hergestellt werden, lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur der *Einzelschichten* ziehen: Diese sind aus einer verdichteten Oberflächenschicht und einem porösen Bulkmaterial aufgebaut.

Dichte

Die Dichte von *Einzelschichten* wird insbesondere von der Sintertemperatur und der Heizrate beeinflusst: Eine höhere Sintertemperatur führt zu höher verdichteten Schichten; gleiches gilt für eine größere Heizrate. Ein Vortrocknen der Schichten hingegen bewirkt eine niedrigere Dichte als ein direktes Ausheizen der Schicht. Auch nachträgliches Tempern führt zu keiner weiteren Verdichtung. Die Dotierung, die Sinterdauer und die Schichtdicke haben keinen Einfluss auf die Dichte der Einzelschichten. Da dichtere Einzelschichten dichtere Mehrschichtsysteme bedingen, gelten für die Dichte der *Mehrschichtsysteme* die gleichen Einflussgrößen.

5.2 Elektrische Eigenschaften

Was die Determinanten des spezifischen Widerstands, der Ladungsträgerbeweglichkeit, der Ladungsträgerdichte und des Flächenwiderstands bei *Einzelschichten* anbelangt, so hat sich herausgestellt, dass die Dotierung, die Sinter Temperatur und Heizrate jeweils einen Einfluss haben. Die Schichtdicke beeinflusst lediglich den Flächenwiderstand, nicht jedoch die übrigen untersuchten elektrischen Eigenschaften. Ein Vortrocknen der Schicht hat keinen Einfluss auf die untersuchten elektrischen Eigenschaften. Die Sinterdauer spielt nur insofern eine Rolle, als dass sie für die Netzwerkbildung ausreichen muss (bei einer Sinter Temperatur von 550°C ist hierzu eine Sinterdauer von ca. 15 Minuten notwendig); ist das Netzwerk erst einmal ausgebildet, hat die Sinterdauer keinen weiteren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht.

Was den Einfluss der Dotierung anbelangt, so erhält man die höchsten Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit bei einer Dotierung von 1%. Mit höherer Dotierung sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit ab. Da jedoch bei zunehmender Dotierung die Ladungsträgerdichte gleichzeitig kontinuierlich ansteigt, liegt das Minimum des spezifischen Widerstandes in einem Bereich zwischen 4% und 6% Dotierungskonzentration. Dies gilt unabhängig von der gewählten Sinter Temperatur.

Bei Variation der Sinter Temperatur wurde die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit bei einer Sinter Temperatur von ca. 800°C gefunden. Da die Ladungsträgerdichte bei Temperaturen über 600°C nicht weiter ansteigt, findet man auch den niedrigsten spezifischen Widerstand bei einer Sinter Temperatur von ca. 800°C. Der niedrigste Flächenwiderstand wird bei einer Sinter Temperatur von 800°C und einer Antimondotierung von 5% mit einer Dicke der Schicht von 35 nm gefunden; er liegt bei ca. $R_{\square}=1000 \Omega_{\square}$.

Was die Heizrate anbelangt, so sollte diese – zur Erreichung eines niedrigen Flächenwiderstandes – möglichst hoch gewählt werden, d.h., die Sinter Temperatur sollte möglichst schnell erreicht werden, wie es etwa mit einem Laser möglich ist. Der niedrigste Flächenwiderstand wird bei einer Heizrate von 4300 K/s, einer Sinter Temperatur von 540°C und einer Antimondotierung von 5% mit einer Dicke der Schicht von 105 nm gefunden; er liegt bei ca. $R_{\square}=800 \Omega_{\square}$.

Was den Einfluss der Schichtdicke auf den Flächenwiderstand anbelangt, so zeigt sich, dass der Flächenwiderstand mit zunehmender Schichtdicke abnimmt: Bei einer 20 nm dicken

Schicht erhält man einen Flächenwiderstand von $R_{\square}=11\text{k}\Omega_{\square}$, bei einer 70 nm dicken Schicht einen Flächenwiderstand von $R_{\square}=2,5\text{k}\Omega_{\square}$.

Im Hinblick auf *Mehrschichtsysteme* zeigt sich, dass durch eine Verdopplung der Schichten bei gleicher Gesamtschichtdicke die elektrischen Eigenschaften deutlich verbessert werden. So sinken der spezifische Widerstand und der Flächenwiderstand; die Ladungsträgerdichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit steigen. Allgemein haben sich als Einflussfaktoren der elektrischen Eigenschaften von Mehrschichtsystemen die folgenden herausgestellt: die Dicke der Einzelschichten, die Sintertemperatur, die Dotierung, der Sinterprozess, der Precursor und die Beschichtungsmethode.

Was den Einfluss der Dicke der Einzelschichten auf die elektrischen Eigenschaften der Mehrschichtsysteme anbelangt, zeigt sich, dass der niedrigste spezifische Widerstand bei Einzelschichtdicken von 5 nm – unabhängig von der Gesamtschichtdicke – gefunden wird. Bei höheren und bei niedrigeren Einzelschichtdicken ist der spezifische Widerstand jeweils höher. Für die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte gilt ähnlich, dass diese bei Einzelschichtdicken von 5 nm jeweils am höchsten sind. Der gemessene Flächenwiderstand bei dieser Einzelschichtdicke liegt für ein 10-Schichtsystem bei $R_{\square}=600\ \Omega_{\square}$.

Eine Variation der Sintertemperatur ergibt, dass – wie die Untersuchung der Einzelschichten bereits nahe legte – bei einer Sintertemperatur von 800°C deutlich bessere Werte für die elektrischen Eigenschaften der Mehrschichtsysteme gefunden wurden als bei einer Sintertemperatur von 550°C: So liegt der Flächenwiderstand eines bei 800°C ausgebildeten 10-Schichtsystems bei $R_{\square}=69\ \Omega_{\square}$, der eines unter sonst gleichen Bedingungen bei 550°C ausgebildeten 10-Schichtsystems hingegen bei $R_{\square}=133\ \Omega_{\square}$.

Hinsichtlich der Dotierung ergab sich, dass bei 10-Schichtsystemen und einer Sintertemperatur von 800°C gute Werte für den spezifischen Widerstand bei einer Dotierungskonzentration von 2% bis 4% erzielt werden – unabhängig davon, ob die Einzelschichtdicke 9 nm oder 18 nm betrug. Die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit (ebenfalls unabhängig von der Einzelschichtdicke) wurde bei einer Dotierungskonzentration von 1% gemessen; sie betrug jeweils ca. $\mu=18\ \text{cm}^2/\text{Vs}$. Der Flächenwiderstand eines 10-Schichtsystems mit einer Einzelschichtdicke von 9 nm betrug bei einer Antimondotierung von 4% und einer Sintertemperatur von 800°C ca. $R_{\square}=110\ \Omega_{\square}$. Dies entspricht einem spezifischen Widerstand von $\rho=9\cdot 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ – einem bislang in der Literatur für Sol-Gel Beschichtungen nicht erreichten Wert.

Bei der Analyse des Sinterprozesses wurden Mehrschichtsysteme mit gleicher Gesamtschichtdicke, aber unterschiedlicher Zahl der Beschichtungen hergestellt. Es zeigte sich, dass, wenn die Schichten nach jeder Beschichtung gesintert wurden, der gemessene spezifische Widerstand umso geringer war, je mehr Einzelschichten im Mehrschichtsystem enthalten waren. Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte stiegen mit zunehmender Anzahl der Beschichtungsvorgänge an. Wird allerdings zwischen den Beschichtungsvorgängen nur getrocknet und dann erst das Gesamtschichtpaket gesintert, so sind die elektrischen Eigenschaften des resultierenden (in der Gesamtdicke konstanten) Mehrschichtsystems weitgehend unabhängig von der Zahl der Beschichtungen. Der für direktes Sintern gemessene negative Zusammenhang zwischen der Anzahl der Beschichtungen und dem spezifischen Widerstand kommt dabei sowohl bei Wahl von DZD als auch bei Wahl von SnCl_2 als Precursor zustande, nicht jedoch bei Wahl von $(\text{SnOBu}^t)_4$. Bei Wahl von SnCl_2 als Precursor sind die elektrischen Eigenschaften der resultierenden Mehrschichtsysteme allerdings geringfügig besser als bei Wahl von DZD.

Im Hinblick auf den Einfluss der Beschichtungsmethode auf die elektrischen Eigenschaften der Mehrschichtsysteme lässt sich festhalten, dass Tauchzieh- und Schleuderverfahren keine unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der hergestellten Mehrschichtsysteme bedingen; für im Sprühverfahren hergestellte Mehrschichtsysteme findet man einen niedrigeren spezifischen Widerstand, eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit und einen niedrigeren Flächenwiderstand. Hinsichtlich der Ladungsträgerdichte ergeben sich keine Unterschiede zu den im Tauchzieh- und den im Schleuderverfahren hergestellten Schichten.

5.3 Transmission

Solange sich die Gesamtschichtdicke der SnO_2 -Schichten in einem Bereich um 100 nm befindet, liegt die Transmission im sichtbaren Bereich um 80%. Bei Gesamtschichtdicken um 300-500 nm liegt die Transmission im sichtbaren Bereich nur noch bei 70%. Im undotierten oder 1%-dotierten Fall beträgt die Transmission auch noch bei größeren Wellenlängen (bis 2500 nm) 80%, während sie bei höher dotierten Schichten auf 50% abfällt.

6 Fazit

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Einflussfaktoren der morphologischen und elektrischen Eigenschaften von Sb-dotierten SnO_2 -Schichten zu analysieren. Die Herstellung der Schichten erfolgte dabei über den Sol-Gel Prozess. Es wurden sowohl Einschicht- als auch Mehrschichtsysteme untersucht.

Es zeigte sich, dass ATO-Sol-Gel-Einzelschichten gut geeignet sind, wenn Schichten mit Flächenwiderständen um $1 \text{ k}\Omega_{\square}$, hoher Transparenz und ausgezeichneter Homogenität gefordert sind. Die elektrische Leitfähigkeit kann über die Wahl einer höheren Sinter Temperatur erhöht werden, allerdings verbunden mit dem Nachteil, dass auf besondere Glassubstrate zurückgegriffen werden muss (ab einer Sinter Temperatur größer 550°C muss Kieselglas verwendet werden). Ein niedrigerer Flächenwiderstand kann auch über die Herstellung von Mehrschichtsystemen erreicht werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass möglichst dünne Einzelschichten verwendet werden, da ansonsten die Transmission im sichtbaren Bereich reduziert wird.

In den Experimenten zeigte sich, dass Sb-dotierte SnO_2 -Schichten, die über den Sol-Gel Prozess erstellt und anschließend gesintert wurden, aus zwei verschiedenen Teilschichten aufgebaut sind: einer verdichteten Oberflächenschicht und einem porösen Schichtbulk. Es wurde ein Modell entwickelt, mit dem es gelang, den spezifischen Widerstand in der Oberflächenschicht und im porösen Schichtbulk zu berechnen. Dieser spezifische Widerstand in der Oberflächenschicht ist – bei einer gewählten Sinter Temperatur – der niedrigste erreichbare spezifische Widerstand. Durch diesen niedrigsten erreichbaren spezifischen Widerstand wird auch der Flächenwiderstand der Schichten limitiert. Ziel der Mehrfachbeschichtung müsste es demzufolge sein, die Einzelschichtdicke so zu wählen, dass sie gerade der Dicke der Oberflächenschicht entspricht. Da letztere im Bereich von 5 nm bis 10 nm, also im Bereich der Kristallitgröße liegen dürfte, würde dies allerdings – je nach gewünschter Dicke des Gesamtschichtpakets – eine Vielzahl von Beschichtungsvorgängen nach sich ziehen. Eine weitere Alternative könnte darin liegen, über eine höhere Heizrate (z.B. mittels Laser) eine bessere elektrische Leitfähigkeit in der Oberflächenschicht zu erzielen. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr überprüft werden.

Anhang A - Geräte

Spülmaschine:	Professional IR 6001, MIELE Aqua Purificator G7795/1, MIELE
Spin-Coater:	1001, CONVAC CPS II Steuerung, CONVAC
Umluft-Ofen:	K 750/1, HERAEUS
Viskosimeter:	AVS 410, SCHOTT Thermostat CT 1450, SCHOTT Mikro-Ubbelohde-Kapillare Ic, SCHOTT
Profilometer:	P10 Surface Profiler, TENCOR
4-Punkt-Messung:	34401 A Multimeter, HEWLETT-PACKARD eigener Messaufbau
van der Pauw / Hall-Messplatz:	MPS-50 Programmable Power Supply H-50 Hall, van der Pauw Controller K-20 Programmable Temperature Controller MMR TECHNOLOGIES
Spectrophotometer:	CARY 5E
HR-TEM:	CM 200 FEG, PHILIPS
XRD:	Röntgen-Diffraktometer D 500, SIEMENS Auswerte-Software: Diffrac AT V3.1 SOCABIM, SIEMENS

Anhang B - Chemikalien

Zinn(IV)-tert.-butoxid		99,99%	CHEMPUR ⁵
Zinn-Diacetat-Dichlorid			Goldschmidt ⁶
Zinn(II)-Chlorid	purum		Fluka
Antimon(III)-Chlorid	puriss. p.a.	>99%	Fluka
Antimon(III)-Ethoxid			Aldrich
L(+)-Weinsäure	puriss. p.a.	> 99,5%	Fluka ⁷
Diacetonalkohol		99%	Aldrich
Ethanol			Lösemittelager INM

⁵ CHEMPUR GmHh, D-76228 Karlsruhe (ehemals HFF GmbH)

⁶ Th. Goldschmidt AG, D-68202 Mannheim

⁷ Fluka Chemie AG, CH-9470 Buchs

Literaturverzeichnis

1. H. Reuter, M. Kremser, D. Schroeder, *Eur. Mater. Res. Soc. Monogr.* **5** (1992), 309-316
2. H. Schmidt, *Grundlagen der Herstellung und Verarbeitung nichtmetallisch-anorganischer Werkstoffe*, Vorlesungsmanuskript, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1997).
3. I. Hench, J. West, *Chem. Rev.* **90** (1990), 33
4. N. J. Arfsten, *J. Non Cryst. Solids* **63** (1984), 243-249
5. M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, C. J. Brinker, *Coord. Chem. Rev.* **112** (1992), 81-116
6. H. Reuter, M. Kremser, D. Schroeder, M. Jansen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992), 33-44
7. Y. Takahashi, Y. Wada, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990), 267-272
8. J. Pütz, *Lösungseinflüsse auf die Eigenschaften transparenter leitfähiger Antimon-dotierter Zinndioxid-Schichten nach dem Sol-Gel Prozeß*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (1996).
9. J. Zarzycki, *Journal of Sol-Gel Science and technology* **8** (1997), 17-22
10. G. Goebbert, M. A. Aegerter, D. Burgard, R. Nass, H. Schmidt, *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 253-258
11. C. H. Shek, J. K. L. Lai, G. M. Lin, *Journal of physics and chemistry of solids* **60** (1999), 189-193
12. T. Nütz, U. zum Felde, M. Haase, *Journal of chemical physics* **110** (1999), 12142
13. H. Dislich, *J. Non Cryst. Solids* **57** (1983), 371-388
14. M. Gugliemi, *Journal of Sol-Gel Science and technology* **8** (1997), 443-449
15. C. Guizard, A. Julbe, A. Ayrat, *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 55-65
16. A. Eberle, *Herstellung von Interferenzfiltern durch winkelabhängige Tauchbeschichtung*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (1995).
17. H. J. Gläser, *Dünnschichttechnologie auf Glas* Karl Hofmann, Schorndorf, 1999
18. S. S. Park, H. Zheng, J. D. Mackenzie, *Mater. Lett.* **17** (1993), 346-352
19. Jenaer Glaswerk, Schott&Gen., Jena, "DRP 736144" Germany (1939)
20. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935), 1007
21. L. E. Scriven, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **121** (1988), 717-729
22. H. Schroeder, *Physics of thin films* **5** (1969), 87-141
23. N. J. Arfsten, A. Eberle, J. Otto, A. Reich, *Journal of Sol-Gel Science and technology* **8** (1997), 1099-1104
24. J. Puetz, F. N. Chalvet, G. Gasparro, N. Al-Dahoudi, M. A. Aegerter, *to be published in proceedings of the XI. Internatinal Research Congress, Cancun/Mexico August 2002* (2002),
25. H. Dislich, *J. Non Cryst. Solids* **73** (1985), 599-612
26. H. Dislich, *Vide, Couches Minces* **40** (1985), 261-268
27. R. G. Larson, T. J. Rehg, in *Liquid Film Coating* S. F. Kistler, P. M. Schweizer, Eds. (Chapman & Hall, London, 1997) S. 709-734.
28. D. M. Mattox, *Thin solid films* **204** (1991), 25-32
29. C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley, *J. Non Cryst. Solids* **147&148** (1992), 424-436
30. G. W. Scherer, *J. Non Cryst. Solids* **147&148** (1992), 363-374

31. Römpp, *Lexikon Chemie* Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1999
32. L. Rong-Fuh, *PhD thesis*, Urbana-Champaign, Illinois, (1991).
33. G. W. Scherer, *Journal of Sol-Gel Science and technology* **8** (1997), 353-363
34. J. M. Blocher, *Thin solid films* **77** (1981), 51-63
35. P. Drude, *Annalen der Physik* **1** (1900), 566
36. S. R. Vishwakarma, J. P. Upadhyay, H. C. Prasad, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **27** (1989), 779-781
37. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*. A. Press, Ed., 1992
38. H. Demiryont, K. E. Nietering, R. Surowiec, F. I. Brown, D. R. Platts, *Applied optics* **26** (1987), 3803-3810
39. K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, *Thin solid films* **102** (1983), 1-46
40. H. S. Randhawa, M. D. Matthews, R. F. Bunshah, *Thin solid films* **83** (1981), 267-271
41. J. Dutta, J. Perrin, T. Emeraud, J.-M. Laurent, A. Smith, *J. Mater. Sci.* **30** (1995), 53-62
42. E. Shanti, A. Banerjee, V. Dutta, K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* **51** (1980), 6243-6251
43. T. Maruyama, K. Fukui, *J. Appl. Phys.* **70** (1991), 3848
44. R. Latz, K. Michael, M. Scherer, *Jpn. J. Appl. Phys* **30** (1991), L 149
45. R. Pommier, C. Gril, J. Marucchi, *Thin solid films* **77** (1981), 91-97
46. J. B. Webb, D. F. Williams, M. Buchanan, *39* **8** (1981), 640-642
47. G. Haacke, *Appl. Phys. Lett.* **28** (1976), 622-623
48. Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II, Elektrizität und Magnetismus, 7. Auflage*, 1987
49. D. H. Zhang, H. L. Ma, *J Mater Sci Technol* **13** (1997), 50-56
50. D. J. Yoo, J. Tamaki, S. J. Park, N. Miura, N. Yamazoe, *J Electrochem Soc* **142** (1995), L105-L107
51. R. L. Ramey, W. D. McLennan, *Journal of Applied Physics* **38** (1967), 3491-3494
52. Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 1975, vol. 46
53. W. K. Choi, H. Sung, K. H. Kim, J. S. Cho, S. C. Choi, H. J. Jung, S. K. Koh, C. M. Lee, K. Jeong, *J Mater Sci Lett* **16** (1997), 1551-1554
54. Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976), 199C-205C
55. M. Rekas, Z. Szklarski, *Bull Pol Acad Sci Chem* **44** (1996), 163-177
56. D. F. Morgan, D. A. Wright, *Brit. J. Appl. Phys.* **17** (1966), 337-340
57. H. L. Hartnagel,
58. K. H. Kim, C. G. Park, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991), 2408-2412
59. A. F. Carroll, L. H. Slack, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976), 1889-1893
60. M. Kojima, H. Kato, M. Gatto, *Phil Mag B* **68** (1993), 215-222
61. Y.-S. Hsu, S. K. Ghandhi, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980), 1592-1599
62. A. Rohatgi, T. R. Viverito, L. H. Slack, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974), 278-279
63. V. Foglietti, A. D. Alessandro, A. Galbato, A. Alessandri, R. Beccherelli, F. Campoli, S. Petrocco, M. Wnek, P. Maltese, *Flat Panel Display Materials* **424** (1997), 355-360
64. I. S. Mulla, H. S. Soni, V. J. Rao, A. P. B. Sinha, *J. Mater. Sci.* **21** (1986), 1280-1288
65. M. Rekas, Z. Szklarski, *Bull Pol Acad Sci Chem* **44** (1996), 155-162
66. J. L. Portefaix, P. Bussiere, M. Forissier, F. Figueras, J. M. Friedt, J. P. Sanchez, F. Theobald, *J. C. S. Faraday I* **76** (1980), 1652-1659
67. A. Tsunashima, H. Yoshimizu, K. Kodeira, S. Shimada, T. Matasushita, *J. Mater. Sci.* **21** (1986), 2731-2734
68. D. Elliott, D. L. Zellmer, H. A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970), 1343-1348
69. D. R. Pyke, R. Reid, J. D. Tilley, *J. C. S. Faraday I* **76** (1980), 1174-1182

70. J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, *Mat. Res. Bull.* **14** (1979), 163-175
71. A. Messard, J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, *J. Mater. Sci.* **29** (1994), 5095-5103
72. F. M. Amanullah, K. J. Pratap, V. H. Babu, *Cryst Res Tech* **26** (1991), 1099-1105
73. M. W. J. Prins, K. O. Grosseholz, J. F. M. Cillessen, L. F. Feiner, *J. Appl. Phys.* **83** (1998), 888-893
74. A. L. Dawar, J. C. Joshi, *J. Mater. Sci.* **19** (1984), 1-23
75. E. Shanti, A. Banerjee, V. Dutta, K. L. Chopra, *Thin solid films* **7** (1980), 237-244
76. M. Kojima, H. Kato, I. Atsuo, A. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **64** (1988), 1902-1905
77. H. L. Ma, D. H. Zhang, Y. P. Chen, S. Y. Li, J. Ma, F. J. Zong, *Thin solid films* **298** (1997), 151-155
78. G. Sannon, R. Rup, A. Mansingh, *Thin solid films* **190** (1990), 287-301
79. D. Belanger, J. P. Dodelet, *Journal of Electrochemical Society* **132** (1985), 1398-1405
80. H. De Waal, F. Simmonis, *Thin solid films* **77** (1981), 253-258
81. T. Kuku, *Thin solid films* **142** (1986), 241-250
82. D. Liu, Q. Wang, H. L. M. Chang, H. Chen, *J. Mater. Res* **10** (1995), 1516-1522
83. M. Di Giulio, G. Miocci, R. Rella, P. Siciliano, A. Tepore, *Sens. Actuators, B* **23** (1995), 193-195
84. G. Gowda, D. Nguyen, *Thin solid films* **136** (1986), L39-L42
85. K. G. Severin, J. S. Ledford, *Langmuir* **11** (1995), 2156-2162
86. S. S. Park, J. D. Mackenzie, *Thin solid films* **258** (1995), 268-273
87. T. M. Racheva, G. W. Critchlow, *Thin solid films* **292** (1997), 299-302
88. H. X. Li, J. H. Liu, Y. H. Zhang, *Sens. Actuators, B* **14** (1993), 675-676
89. A. Maddalena, R. Dal Maschio, S. Dire, A. Raccanelli, *J. Non Cryst. Solids* **121** (1990), 365-369
90. C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan, J. A. Roger, *Thin solid films* **263** (1995), 37-41
91. P. Olivi, E. C. Pereira, E. Longo, J. A. Varella, L. O. de S. Bulhoes, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993), L81-L82
92. R. S. Hiratsuka, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, *J. Non Cryst. Solids* **121** (1990), 76-83
93. W. Lada, A. Deptula, T. Olczak, W. Torbicz, D. Pijanowska, A. Di Bartolomeo, paper presented at the 7 th International Workshop on glasses and ceramics from gels 1993.
94. A. E. De Souza, S. H. Monteiro, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *J. of mater. sci. Materials in electronics* **8** (1997), 265-270
95. S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. E. Souza, R. Bertacini, S. H. Monteiro, G. Campet, J. Portier, J. Salardenne, *Book ??*, 405-408
96. S. S. Park, J. D. Mackenzie, *J Amer Ceram Soc* **78** (1995), 2669-2672
97. S.-S. Park, J. D. Mackenzie, *Korean J. Ceram.* **2** (1996), 1-10
98. R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De, A. Licciulli, *Thin solid films* **304** (1997), 339-343
99. R. Puyane, I. Kato, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **401** (1983), 190-197
100. R. Puyane, G.-O. C. J. R., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **401** (1983), 307-311
101. T. D. Senguttuvan, L. K. Malhotra, *Thin solid films* **289** (1996), 22-28
102. C. J. R. Gonzalez-Oliver, I. Kato, *J. Non Cryst. Solids* **82** (1986), 400-410
103. C. Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger, R. Berjoan, C. Dubois, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **10** (1997), 75-81
104. C. Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger, *Thin solid films* **295** (1997), 95-100
105. J. P. Chatelon, C. Terrier, J. A. Roger, *J. of Sol-Gel Science and Technology* **10** (1997), 185-192

106. J. P. Chatelon, C. Terrier, J. A. Roger, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **10** (1997), 55-66
107. J. P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J. A. Roger, *Thin solid films* **247** (1994), 162-168
108. L. Meng, M. P. Santos dos, *Thin solid films* **237** (1994), 112-117
109. B. Stjerna, C. G. Granqvist, A. Seidel, L. Haeggstroem, *J. Appl. Phys.* **68** (1990), 6241-6245
110. M. I. Lieberman, M. R. C., *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969), 242-247
111. A. Czapla, E. Kusior, M. Bucko, *Thin solid films* **182** (1989), 15-22
112. J. L. Brousseau, H. Bourque, A. Tessier, R. M. Leblanc, *Appl Surf Sci* **108** (1997), 351-358
113. J. S. Ryu, Y. Watanabe, M. Takata, *Nippon Seram Kyo Gaku Ronbun* **100** (1992), 1394-1397
114. P. Serrini, V. Briois, M. C. Horrillo, A. Traverse, L. Manes, *Thin solid films* **304** (1997), 113-122
115. B. Stjerna, C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater* **20** (1990), 225-233
116. Y.-S. C. Choe, J.-H. Kim, D.-S. Baik, H.K., *Thin solid films* **341** (1999), 230-233
117. E. Leja, A. Kolodziej, T. Pisarkiewicz, T. Stapinski, *Thin solid films* **76** (1981), 283-287
118. G. Beensh-Marhwicka, L. Krol-Stepniewski, A. Misiuk, *Thin solid films* **113** (1984), 215-224
119. H. W. Lehmann, R. Widmer, *Thin solid films* **27** (1975), 359-368
120. K. Suzuki, M. Mizuhashi, *Thin solid films* **97** (1982), 119-127
121. A. Sabnis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1978), 1565-1567
122. T. Maruyama, H. Akagi, *J Electrochem Soc* **143** (1996), 283-287
123. N. Srinivasa Murty, S. R. Jawalekar, *Thin solid films* **102** (1983), 283-289
124. F. J. Yusta, M. L. Hitchman, S. H. Shamlian, *J. Mater. Chem.* **7** (1997), 1421-1427
125. Y. P. Yadava, G. Denicolo, A. C. Arias, L. S. Roman, I. A. Hummelgen, *Mater Chem Phys* **48** (1997), 263-267
126. J. C. Lou, M. S. Lin, J. I. Chyi, J. H. Shieh, *Thin solid films* **106** (1983), 163-173
127. R. Kalbskopf, *Thin solid films* **77** (1981), 65-66
128. T. Muranoi, M. Furukoshi, *Thin solid films* **48** (1977), 309-318
129. A. I. Ivashchenko, E. V. KaryaeV, I. V. Khoroshun, G. A. Kiosse, V. T. Moshnyaga, P. A. PetrncO, *Thin solid films* **263** (1995), 122-126
130. J. Kane, H. P. Schweizer, W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975), 1144-1147
131. B. J. Baliga, S. K. Ghandi, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976), 941-944
132. R. N. Ghoshtagore, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978), 110-117
133. J. W. Bae, S.-W. Lee, K.-H. Song, P. J. I., K. J. Park, Y.-W. Ko, G.-Y. Yeom, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999), 1917-1920
134. R. D. Tarey, T. A. Raju, *Thin solid films* **128** (1985), 181-189
135. K. B. Sundaram, G. K. Bhagavat, *J. Phys. D: Appl. Phys* **14** (1981), 333-338
136. K. B. Sundaram, G. K. Bhagavat, *Thin solid films* **78** (1981), 35-40
137. T. Maruyama, K. Tabata, *J. Appl. Phys.* **68** (1990), 4282-4285
138. K. H. Kim, S. W. Lee, D. W. Shin, C. G. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994), 915-922
139. V. Vasu, A. Subrahmanyam, *Thin solid films* **193** (1990), 973-980
140. V. Vasu, A. Subrahmanyam, *Thin solid films* **202** (1991), 283-288
141. W. M. Sears, M. A. Gee, *Thin solid films* **165** (1988), 265-277
142. K. Murakami, I. Yagi, S. Kaneko, *J Amer Ceram Soc* **79** (1996), 2557-2562
143. J. Melsheimer, D. Ziegler, *Thin solid films* **129** (1985), 35-47

144. C. Agashe, D. J. Goyal, B. R. Marathe, M. G. Takwale, V. G. Bhide, *Mater. Lett.* **11** (1991), 363
145. S. Shanti, C. Subramanian, P. Ramasamy, *Cryst. Res. Technol.* **34** (1999), 1037-1046
146. S. S. Shanti, C. Ramasamy, P., *Materials Science and Engineering* **B57** (1999), 127-134
147. H. Bisht, *Spray pyrolysis and Aerosol Assited Chemical Vapour Deposition of $In_2O_3:Sn$ (ITO) and $SnO_2:F$ (FTO) Conducting Coatings*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (2005).
148. G. Gordillo, L. C. Moreno, W. Cruz de la, P. Teheran, *Thin solid films* **252** (1994), 61-66
149. A. K. Abass, *Solid State Communications* **61** (1987), 507-510
150. D. R. Acosta, E. P. Zironi, E. Montoya, W. Estrada, *Thin solid films* **288** (1996), 1-7
151. S. Shanti, C. Subramanian, P. Ramasamy, *Journal of Crystal Growth* **197** (1999), 858-864
152. D. J. Goyal, C. Agashe, B. R. Marathe, M. G. Takwale, V. G. Bhide, *J Appl Phys* **73** (1993), 7520-7523
153. Opto-Chem Glas-Coating GmbH, "Fluessige Zubereitung zur Herstellung von elektrisch leitfaehigen Schichten auf Substraten" DE 4407201A1 (1995)
154. J. Dutta, P. Roubeau, T. Emeraud, J.-M. Laurent, A. Smith, F. Leblanc, J. Perrin, *Thin solid films* **239** (1994), 150-155
155. M. Guglielmi, E. Menegazzo, M. Paolizzi, G. Gasparro, D. Ganz, J. Pütz, M. A. Aegerter, L. Hubert-Pfalzgraf, C. Pascual, A. Duran, H. X. Willems, M. Van Bommel, L. Büttgenbach, *J. of Sol-Gel Science and Technology* **13** (1998), 679-683
156. A. A. Ramadan, R. D. Gould, A. Ashour, *Thin solid films* **239** (1994), 272-275
157. L. J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **13** (1958), 1
158. G. Behr, J. Werner, P. Dordor, D. Elefant, S. Oswald, *SbO_x segregation and electrical properties in Sb-doped SnO₂ powders, ceramics, and single cryrals*. J. L. Baptista, J. A. Labrincha, P. M. Vilarinho, Eds., *Electroceramics V Int. Conference on Electronic Ceramics & Appl.* Univ. of Aveiro (Portugal), 1996
159. G. Sberveglieri, *Sens. Actuators, B* **23** (1995), 103-109
160. G. Cocco, S. Enzo, G. Carturan, P. Giordano Orsini, P. Scardi, *Mater. Chem. Phys.* **17** (1987), 541-551
161. M. Kojima, H. Kato, M. Gatto, *Phil Mag B* **73** (1996), 277-288
162. R. Pascual, M. Sayer, C. V. R. Vasant Kumar, L. Zou, *J. Appl. Phys.* **70** (1991), 2348-2352
163. J. L. Keddie, E. P. Giannelis, *Journal of the american Ceramic Society* **74** (1991), 2669
164. G. Ganz, A. Reich, M. A. Aegerter, *J. Non Cryst. Solids* **218** (1997), 242-247
165. D. Ganz, G. Gasparro, J. Otto, A. Reich, N. J. Arfsten, M. A. Aegerter, *J. Mater. Sci. Lett.* **16** (1997), 1233-1235
166. R. Pascual, M. Sayer, L. A., S. Herbert, L. C. Rolim, N. Townly, *J. Appl. Phys.* **79** (1996), 493-499
167. M. Avrami, *Journal of Chemical Physics* **9** (1941), 177-184
168. G. W. Scherer, paper presented at the 8th International Symposium on Glasses and Ceramics from Gels, Faro, Portugal 1995.
169. J. Pütz, D. Ganz, G. Gasparro, M. A. Aegerter, *J. of Sol-Gel Science and Technology* **13** (1998), 1005-1010
170. G. Gasparro, J. Pütz, D. Ganz, M. A. Aegerter, *Solar energy materials and solar cells* **54** (1998), 287-296

171. T. Schuler, *Verdichtung und Kristallisation von transparenten leitfähigen oxydischen Sol-Gel-Schichten am Beispiel des Zinkoxids*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2003).
172. Y. M. Cross, D. R. Pyke, *Journal of catalysis* **58** (1979), 61-67

