

**Lösungseinflüsse auf die Eigenschaften  
transparenter leitfähiger  
Antimon-dotierter Zinndioxid-Schichten  
nach dem Sol-Gel Prozeß**

**Experimentalarbeit zum Diplomhauptexamen  
im Fach Chemie  
Universität des Saarlandes  
Saarbrücken**

**vorgelegt von**

**Jörg Pütz**

**Institut für Neue Materialien  
Saarbrücken, Februar 1996**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1995 bis Februar 1996 in der Abteilung für Schichttechnologie (Abt. II) des Instituts für Neue Materialien in Saarbrücken.

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, ganz besonders bei den Mitarbeitern der Abteilung für Schichttechnologie.

Herrn Prof. M.A. Aegerter und Herrn Dr. A. Reich sei für die Bereitstellung des Themas und die Möglichkeit gedankt, die Arbeit frei gestalten zu können.

Bei Herrn Prof. Dr. R. Hempelmann vom Fachbereich Physikalische Chemie möchte ich mich für die Zusammenarbeit mit dem Institut für Neue Materialien und die Begutachtung der Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank geht an die Zinnsoldaten Dietmar Ganz und Guido Gasparro für Ihre ständige Diskussionsbereitschaft und zahlreiche Anregungen besonders im Hinblick auf die Verfassung der Arbeit.

Den Mitarbeitern der methodischen Abteilung des INM möchte ich für die Hilfe in analytischen Fragen danken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. T. Krajewski für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen und Herrn R. Karos für XRD- und RFA-Analysen. Herrn J. Schmauch möchte ich für die DTA-MS-Messungen danken.

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Stellen der Arbeit, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind kenntlich gemacht worden.

Saarbrücken, den 14.02.1996

---

Jörg Pütz

<b>Inhaltverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 STAND DER TECHNIK</b>	<b>3</b>
<b>2.1 SOL-GEL-TECHNOLOGIE</b> .....	<b>3</b>
2.1.1 <i>Sol-Gel-Prozeß</i> .....	3
2.1.2 <i>Sol-Gel-Beschichtungsverfahren</i> .....	4
<b>2.2 DÜNNSCHICHTHERSTELLUNG ÜBER DIE GASPHERE</b> .....	<b>7</b>
2.2.1 <i>PVD-Verfahren</i> .....	7
2.2.2 <i>CVD-Verfahren</i> .....	7
2.2.3 <i>Weitere Verfahren</i> .....	8
<b>2.3 GRUNDLAGEN ELEKTRISCH LEITFÄHIGER SCHICHTEN</b> .....	<b>8</b>
2.3.1 <i>Definitionen und Begriffe</i> .....	8
2.3.2 <i>Leitfähigkeitsmechanismus</i> .....	10
<b>2.4 TRANSPARENTE LEITFÄHIGE OXIDSCHICHTEN</b> .....	<b>12</b>
<b>2.5 LEITFÄHIGE TO-DÜNNSCHICHTEN NACH DEM SOL-GEL-PROZEß</b> .....	<b>15</b>
<b>3 PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>18</b>
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>19</b>
<b>4.1 LÖSUNGS- UND SCHICHTHERSTELLUNG</b> .....	<b>19</b>
4.1.1 <i>Ansetzen der Lösungen</i> .....	19
4.1.2 <i>Herstellung der Schichten</i> .....	23
<b>4.2 ANALYSEMETHODEN</b> .....	<b>24</b>
4.2.1 <i>Lösungscharakterisierung</i> .....	25
4.2.2 <i>Schichtcharakterisierung</i> .....	27
<b>5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>34</b>
<b>5.1 REAKTIONEN DER ZINN-AUSGANGSVERBINDUNGEN</b> .....	<b>34</b>
5.1.1 <i>Sn-Alkoxide</i> .....	34

---

5.1.2 $\text{SnCl}_4$ .....	35
5.1.3 $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$ .....	36
5.1.4 $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ .....	36
5.1.5 $\text{SnCl}_2$ .....	37
5.1.6 $\text{Sn}(\text{II})$ -2-ethylhexanoat.....	37
<b>5.2 CHARAKTERISIERUNG DER LÖSUNGEN.....</b>	<b>37</b>
5.2.1 Viskosität.....	37
5.2.2 DTA / TG.....	39
5.2.3 DTA / MS.....	49
<b>5.3 UNTERSUCHUNG DER SCHICHTEN.....</b>	<b>52</b>
5.3.1 Schichtdicke und Oberflächenstruktur.....	52
5.3.2 Elektrische Eigenschaften.....	53
5.3.3 Optische Eigenschaften.....	59
5.3.4 HRTEM.....	61
5.3.5 XRD.....	64
<b>6 INTERPRETATION.....</b>	<b>66</b>
6.1 STABILITÄT DER LÖSUNGEN.....	66
6.2 MORPHOLOGIE.....	67
6.3 ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN.....	68
<b>7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>70</b>
<b>8 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>72</b>
ANHANG A - Geräte.....	75
ANHANG B - Chemikalien.....	76
ANHANG C - Übersicht aller hergestellten Lösungen und Schichten.....	77
ANHANG D - DTA/TG-Diagramme.....	79
ANHANG E - Röntgendiffraktogramme.....	83

## Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AcAcH	Acetylaceton
ATO	<i>Antimony Tin Oxide</i> (Antimon-Zinnoxid)
BS	Bernsteinsäure
CO	<i>Cadmium Oxide</i> (Cadmiumoxid)
CS	Citronensäure
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
DAA	Diacetonalkohol
DTA	<i>Differenz-Thermoanalyse</i>
en	Ethylendiamin
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> (hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie)
IR	<i>Infrared</i> (Infrarot)
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (Indium-Zinnoxid)
Lt	Ladungsträger
MOCVD	<i>Metal Organic Chemical Vapour Deposition</i>
MS	Massenspektrometrie
NIR	<i>Near Infrared</i> (Nahes Infrarot)
oxH <sub>2</sub>	Oxalsäure
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition</i>
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i>
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rpm	<i>rounds per minute</i> (Umdrehungen pro Minute)
spez.	spezifisch
Tab.	Tabelle
TCO	<i>Transparent Conductive Oxides</i> (Transparente leitfähige Oxide)
TEA	Triethanolamin
TEM	<i>Transmissions-Elektronen-Mikroskopie</i>
TG	Thermogravimetrie
TO	<i>Tin Oxide</i> (Zinnoxid)
wäßr.	wäßrig
WS	L(+)-Weinsäure
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Röntgendiffraktometrie)
ZO	<i>Zinc Oxide</i> (Zinkoxid)

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Dünnschichttechnologie entwickelt sich über die Aufbringung von Dekorations- und Schutzschichten hinaus zunehmend zu einer Schlüsseltechnologie in der Werkstoffentwicklung. Bewährte Materialien, wie beispielsweise Glas, können durch Funktionsschichten wesentlich in ihren Eigenschaften verändert werden, ohne daß ihre bisherigen Vorzüge dabei verlorengehen. Der steigende Wertanteil einer an sich hauchdünnen Oberflächenbeschichtung macht das wachsende Interesse der Materialwissenschaft an diesem Gebiet verständlich.

Ein Schwerpunkt besteht in der Aufbringung von oxidischen wide band gap Halbleitern, da sie die Eigenschaft hoher optischer Transparenz mit nahezu metallischer Leitfähigkeit in sich vereinen [1]. Das Anwendungsspektrum derartiger Beschichtungen ist sehr breit. Es reicht von heizbaren Scheiben in der Luftfahrt, über antistatische Beschichtungen, bis hin zu Gassensoren [2] oder transparenten Elektroden in elektrochromen Systemen und Solarzellen [1]. Aktuelle Entwicklungen bemühen sich um eine großflächige Anfertigung von Low-E-Scheiben (Low-Emissivity) [3] auf Zinndioxid-Basis, da diese im Rahmen der Wärmeschutzverordnung eine kostengünstige Alternative zu gesputterten Metallfilmen darstellen. Bei dieser Anwendung nutzt man die IR-reflektierende Eigenschaft aus, die eng mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft ist.

Halbleiter, die die gewünschte Bandlücke besitzen, werden von den Oxiden der Elemente Indium, Zinn, Cadmium und Zink bzw. deren Mischoxiden gebildet [1]. Technische Anwendung haben bisher aber nur „Indium-Tin-Oxide“ (ITO) und „Fluorine doped Tin Oxide“ (FTO) gefunden. ITO findet auf dem Elektroden-Sektor weite Verbreitung, kommt für großflächige Fensterscheiben wegen des hohen Preises jedoch kaum in Betracht. Hier werden deshalb bevorzugt FTO-Beschichtungen eingesetzt oder alternativ dünne Metallfilme (z.B. Silber) [4]. Bedingt durch die Auftragsverfahren sind Art, Form und Größe der Substrate eingeschränkt. Gesprühte FTO-Schichten besitzen darüber hinaus keine ausreichende optische Qualität zum Einbau in Interferenzsysteme.

Für einige Anwendungen wäre es wünschenswert, die gleiche Flexibilität in Substratform und Schichtdicke zur Verfügung zu haben, wie sie beim Sol-Gel-Prozess und den hierbei angewandten Beschichtungsverfahren bei anderen Oxiden ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) schon lange geschätzt wird [7]. Bisherige Publikationen auf dem Gebiet Antimon-dotierter  $\text{SnO}_2$ -Schichten (ATO) lieferten nur Ansätze für den Sol-Gel-Prozess [41] - [59], aber keine systematische Untersuchung der Herstellungsparameter. Ein Grund

hierfür ist die im Vergleich zum Sprüh-Verfahren schlechte Leitfähigkeit [44][47] in Verbindung mit oft teuren Precursoren.

Das Ziel dieser Arbeit ist, einige der Einflüsse ausfindig zu machen, die die Bestandteile der Beschichtungslösung auf die Leitfähigkeit der Schicht ausüben. Etwaige Einflüsse des Sn-Precursors auf die Eigenschaften der Schicht sind von großer Bedeutung, da dessen Preis wesentlich das Anwendungsgebiet bestimmt. Alternativen zu Alkoxiden sind erforderlich. Von entscheidender Bedeutung wird der Zusatz von Komplexbildnern sein, um die Hydrolyse der Sn-Verbindung zu kontrollieren und ein Entweichen des Antimons zu verhindern. Daneben werden auch Parameter wie der Wassergehalt der Lösung, der Feststoffgehalt und die Rolle des Lösungsmittels untersucht.

Da der Leitfähigkeitsmechanismus im Detail noch weitgehend ungeklärt ist, sollen neben der Erhöhung der Leitfähigkeit Sol-Gel-hergestellter ATO-Schichten auch weitere Aufschlüsse über die Rolle des Antimon als Dotand und den Einfluß des Schichtgefüges auf die Elektronenleitung erhalten werden.

## 2 Stand der Technik

Die Eigenschaften der  $\text{SnO}_2$ -Schichten werden wesentlich von dem verwendeten Beschichtungsverfahren beeinflusst. So werden je nach Abscheideverfahren völlig verschiedene Texturen beobachtet [44]. Ein Aufzeigen der Unterschiede in den Verfahren ist somit unerlässlich für die spätere Diskussion der unterschiedlichen leitfähigen Schichten, die zur Zeit Anwendung finden (Kap. 2.4). Da der Sol-Gel-Prozeß Thema dieser Arbeit ist, wird ihm besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

### 2.1 Sol-Gel-Technologie

Die Sol-Gel-Technologie fasst allgemein solche Verfahren zusammen, bei denen eine Lösung oder ein Sol zwischenzeitlich den Übergang zu einem Gel vollzieht [5]. Obwohl auch für Bulkmaterialien geeignet, wird das Verfahren industriell fast ausschließlich für die Herstellung oxidischer dünner Schichten angewandt.

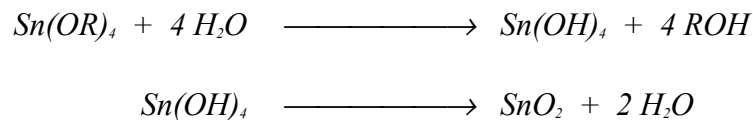
#### 2.1.1 Sol-Gel-Prozeß

Das Potential der herstellbaren Materialien ist immens. Es können Oxide (aber z.B. auch Sulfide und Stickstoff-Verbindungen) von nahezu allen metallartigen Elementen der III. bis VIII. Haupt- und Nebengruppe sowie einiger seltener Erden synthetisiert werden. Nach Schroeder [6] werden an das Beschichtungssol und das Substrat folgende Anforderungen gestellt, um eine gute Beschichtung zu gewährleisten:

- Gute Löslichkeit des Precursors und geringe Tendenz zur Kristallisation
- Angemessene Haltbarkeit und Konstanz der prozeßrelevanten Parameter des Sols
- Hohe Benetzungsfähigkeit des Sols und hohe Reinheit der Substratoberfläche
- Einfache Überführbarkeit des feuchten Films in eine gut haftende, feste Schicht



Mit dem Sol-Gel-Begriff eng verbunden ist die Substanzklasse der Alkoxide, da sie die gewünschten Hydrolyse- und Kondensationseigenschaften besitzen. Es können aber ebenso Chloride, Nitrate, Acetate oder ähnliche Verbindungen eingesetzt werden, sofern sie leicht hydrolysierbar sind. Die Reaktionsfolge bei der Bildung des Schichtmaterials ist sehr komplex und für jedes Precursorsystem verschieden. Die Bruttoreaktionsgleichung für den Fall eines Sn-Alkoxids ist in Schema 1 gezeigt.



**Schema 1: Bruttoreaktionsgleichung für die Bildung von SnO<sub>2</sub> aus einem Sn-Alkoxid (R steht für einen Alkylrest)**

In der Regel zeichnen sich Sol-Gel-Beschichtungen durch eine gute Haftung auf der Substratoberfläche aus, die durch reaktive Wechselwirkung der OH-Gruppen des Precursors mit den vorhandenen Oberflächen-OH-Gruppen des Glases unter Bildung von Si-O-Metall-Bindungen erklärt werden kann [6]. Ein großer Vorteil des Sol-Gel-Prozesses liegt in der Möglichkeit, Materialeigenschaften bereits auf molekularer Ebene zu kontrollieren, wodurch Dotierungen sowie die Synthese von Kompositen wesentlich vereinfacht werden. Lange Diffusionswege und Phasenseparationen, wie sie in der Festkörperchemie auftreten, können vermindert werden. Überdies eröffnet der Sol-Gel-Prozeß aber auch neue Wege zur Herstellung von nanopartikulären Systemen.

## 2.1.2 Sol-Gel-Beschichtungsverfahren

Zum Aufbringen der Beschichtungslösung auf das Substrat stehen Dip-Coating, Spin-Coating, Sprüh-Verfahren (Spray-Coating) und seltener angewandte Verfahren, wie der Siebdruck, zur Verfügung. Da die ersten beiden industriellen Einsatz finden, werden sie an dieser Stelle näher erläutert.

### 2.1.2.1 Dip-Coating

Das Dip-Coating stellt ein apparativ einfaches Verfahren dar, bei dem das Substrat in die Beschichtungslösung eingetaucht und nach einer Verweilzeit langsam mit definierter Geschwindigkeit herausgezogen wird. Ein entscheidender Faktor ist hierbei das Klima im Beschichtungsraum, d.h. Temperatur und Luftfeuchtigkeit in der näheren Umgebung

der Schicht müssen sehr genau kontrolliert werden. Die Methode zeichnet sich durch exzellente Homogenität der Schicht aus, weshalb sie auch Anwendung in der Produktion großflächiger optischer Glasbeschichtungen findet [7].

Ein besonderer Vorteil des Dip-Coating gegenüber Gasphasenabscheidungsverfahren erwächst aus der Tatsache, daß nicht nur annähernd flache Substrate, sondern auch Hohlkörper, Röhren und Fasern (in kontinuierlichem Betrieb) mit geringem Aufwand beschichtet werden können [7].

Während des Herausziehens des Substrats aus der Lösung diffundiert Wasser aus dem Gasraum in den Flüssigkeitsfilm und bewirkt die Hydrolyse der vorhandenen Spezies und damit den Übergang zum Gel. Die Bildung des fertigen Oxids geschieht meist thermisch bei Temperaturen von 200 - 600°C, je nach Schichtmaterial und Substratart. Die Dicke des Lösungsfilms wird im Falle der Sol-Gel-Schichtauftragung durch die Gleichung nach Landau und Levich [8][9] beschrieben,

$$h = 0.94 \frac{(\eta \cdot U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} \cdot (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

in der  $\eta$  die dynamische Viskosität der Lösung und  $U_0$  die konstante Ziehgeschwindigkeit aus der Lösung bedeutet. Der Faktor  $\rho \cdot g$  ergibt sich aus dem hydrostatischen Druck, und  $\gamma$  bezeichnet die Oberflächenspannung der Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf. Bei konstantem Klima und konstanten Lösungseigenschaften wird die Dicke des Films somit praktisch nur von der Ziehgeschwindigkeit bestimmt.

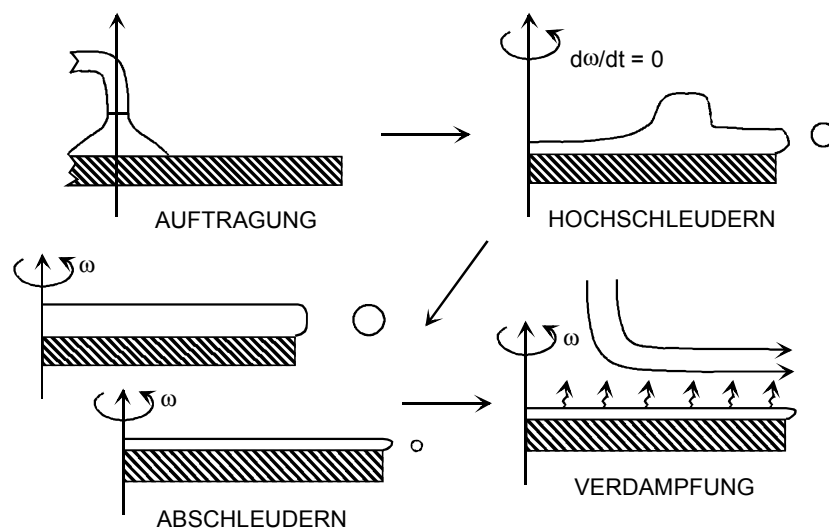
### **2.1.2.2 Spin-Coating**

Ähnlich einfach im Aufbau und in der Anwendung ist das Spin-Coating. Der industrielle Einsatz ist aber bisher auf wenige Bereiche wie das Aufbringen von Lacken auf Si-Wafer und Compact Discs oder die Vergütung von Brillengläsern beschränkt. Aber auch in die Fertigung von Bildschirmröhren (CRT) hat das Verfahren Einzug gefunden.

Das Substrat wird auf einem Drehteller (Chuck) mittels Vakuum fixiert und in Rotation versetzt. Die Aufgabe des Beschichtungssols erfolgt prozeßintegriert über einen automatischen Dosierarm. Nach der Beschichtung wird das Substrat vom Teller genommen und über Trocknungs- und Ausheizprozesse ausgebildet.

Die Bildung des Films wird von Scriven [10] als 4-Schritt-Prozeß beschrieben (Abb. 1). Das Auftragen der Lösung kann auf das ruhende oder das bereits rotierende Substrat

erfolgen, wobei wesentlich mehr Lösung aufgegeben wird als zur Bildung der Schicht notwendig wäre. Die genauen Parameter der Applikation sind der jeweiligen Form des Substrats und der Art der Lösung anzupassen. In der zweiten Phase wird die Lösung durch die Zentrifugalkraft radial nach außen getrieben. Hier soll eine gleichmäßige Verteilung der Beschichtungslösung erreicht werden. Die anschließende Abschleuderphase dient dazu, überschüssige Flüssigkeit zu entfernen, und die Homogenität der späteren Schicht vorzubereiten. Die Verdampfung des Lösungsmittels stellt die letzte Stufe dar. Durch sie wird der bereits homogene Flüssigkeitsfilm lediglich gedünnt. Übrig bleiben nicht-verdampfbare Komponenten der Lösung, die nach Hydrolyse und Ausheizen die endgültige Schicht bilden.



**Abb. 1:** Schematische Wiedergabe der vier Prozessschritte beim Spin-Coating [10]

Die zeitliche Abhängigkeit der Filmdicke während des Prozesses kann durch Gl. (2) [10] wiedergegeben werden. Eine detaillierte Auseinandersetzung mit den Grundlagen des Spin-Coating findet sich in [11].

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4 \cdot \rho \cdot \omega^2 \cdot h_0 \cdot t}{3 \cdot \eta}}} \quad (2)$$

$h_0$  ist hierin die Anfangsschichtdicke nach dem Beschleunigen,  $\rho$  die Dichte der Lösung,  $\eta$  die dynamische Viskosität und  $\omega$  die Kreisfrequenz des Substrats.

Bedingt durch die hohen Beschleunigungskräfte, ist die Tendenz zur Bildung homogener Schichten sehr stark ausgeprägt, so daß sich Inhomogenitäten beim Auftragen

kaum auf die spätere Schicht auswirken. Radiale Ausbreitungsmuster, bedingt durch Flußinstabilitäten, können dennoch auftreten, besonders im Falle von Suspensionen [10]. Vorteile des Spin-Coating sind besonders in der schnellen Prozeßführung und dem geringen Lösungsverbrauch bei Rückführung abgeschleuderter Lösung zu finden.

## 2.2 Dünnschichtherstellung über die Gasphase

Neben der naßchemischen Möglichkeit der Schichtherstellung, existieren eine Reihe von Verfahren, bei denen das Schichtmaterial den Weg über die Gasphase nimmt. Eine Unterscheidung der Verfahren erfolgt sinnvoller Weise danach, wie im einzelnen das Schichtmaterial die Substratoberfläche erreicht. Sie unterscheiden sich wesentlich in ihrem apparativen Aufwand, den Prozeßkosten und den Anforderungen an das Substrat.

### 2.2.1 PVD-Verfahren

Unter Physical Vapour Deposition (PVD) [12] werden Vakuum-Beschichtungsverfahren zusammengefaßt, bei denen das Beschichtungsmaterial durch eine rein-physikalische Methode in den Gasraum überführt wird, um dann auf dem Substrat abgeschieden zu werden. Das am häufigsten angewandte Verfahren stellt hierbei das **Sputtern** dar, bei dem aus einem Target (Metall, Metalloxid, Keramik, u.ä.) mit Hilfe eines Ionenstrahls oder einer Entladung Material abgetragen wird und sich auf dem Substrat niederschlägt. Der apparative Aufwand ist hoch, da in der Regel ein Vakuum von etwa  $10^{-4}$  mbar in definierter Atmosphäre notwendig ist. Andere PVD-Verfahren stellen das **Aufdampfen**, bei dem das Schichtmaterial durch thermische Verdampfung in die Gasphase gelangt, und das **Ionen-Plattieren** dar, bei dem eine höhere kinetische Energie der auftreffenden Teilchen durch Plasmaionisierung erreicht wird. Es existieren eine Reihe von Abwandlungen und Hybridtechniken.

### 2.2.2 CVD-Verfahren

Die CVD-Verfahren [12] (Chemical Vapour Deposition) unterscheiden sich von den PVD-Verfahren grundsätzlich dadurch, daß eine chemische Reaktion zur Bildung des gewünschten Materials notwendig ist. Eine leicht flüchtige Ausgangsverbindung (Precursor) (z.B. Metallchlorid, Metallorganische Verbindung (**MOCVD**)) wird durch Verdampfen in die Gasphase gebracht und reagiert beispielsweise thermisch induziert mit einem Bestandteil der Gasphase. Oft schränkt die Suche nach einem geeigneten Precursor die Anwendung dieses Verfahrens ein. Auch hier wurden inzwischen zahl-

reiche weiterentwickelte Hybridverfahren mit Unterstützung physikalischer Methoden (z.B. plasma enhanced, **PECVD**) vorgestellt.

### 2.2.3 Weitere Verfahren

Daneben existieren Verfahren, die sich keiner der bisherigen Kategorien eindeutig zuordnen lassen. Von besonderer Bedeutung für FTO-Beschichtungen ist hier das Pyrosol-Verfahren [13], das allgemein den **Pyrolyse-Verfahren** zuzuordnen ist. Eine Lösung des Precursors wird hierbei auf das bereits vorgeheizte oder noch heiße Substrat aufgesprüht. Ob das Lösungsmittel auf der Oberfläche oder bereits in der Flugphase verdampft, hängt von der jeweiligen Prozeßführung ab. Da das Aufsprühen in den Produktionsablauf meist integriert ist und im Anschluß an die Herstellung des Glases erfolgt, wird es auch als „hot-end coating“ bezeichnet. Nach dieser Methode werden ebenfalls Glasflaschen zur schnelleren Verarbeitung mit SnO<sub>2</sub> beschichtet [14]. Für optische Anwendungen ist die Homogenität der Beschichtung allerdings nicht ausreichend

## 2.3 Grundlagen elektrisch leitfähiger Schichten

### 2.3.1 Definitionen und Begriffe

#### 2.3.1.1 Flächenwiderstand

Widerstände dünner Schichten werden üblicherweise in Form des Flächenwiderstands  $R$  angegeben, der in der Einheit  $\Omega_{\text{sq}}$  gemessen wird. Bezeichnet man den spezifischen Widerstand mit  $\rho$ , so ergibt sich für den ohmschen Widerstand eines Films allgemein  $R_o = \rho l / w d$ , wenn  $l$  die Länge,  $w$  die Breite und  $d$  die Dicke des stromdurchflossenen Schichtabschnitts darstellen [12]. Für den Spezialfall eines quadratischen Abschnitts ( $l = w$ ) gilt

$$R_o = R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (3)$$

wobei  $R$  nur noch von der Schichtdicke abhängig ist. Jedes quadratisch geformte Schichtstück hat nun denselben Widerstand; andere Geometrien sind als Serienschaltung von Quadraten aufzufassen.

### 2.3.1.2 Spezifischer Widerstand

Einen von der Geometrie unabhängigen Widerstandswert stellt der spezifische Widerstand (Einheit  $\Omega\text{cm}$ ) dar, der sich durch Multiplikation des Flächenwiderstands mit der Schichtdicke ergibt. Eine Übertragung des spez. Widerstandswertes von dicken auf sehr dünne Schichten ( $< 200\text{ nm}$ ) der gleichen Herstellparameter ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Morphologieeinflüsse, besonders durch eingeschränkte Kristallisationsfähigkeit [44], wachsenden Rauigkeitsanteil der Oberfläche und erhöhte Streuung an der Oberfläche, verschlechtern im allgemeinen die Leitfähigkeit sehr dünner Schichten.

### 2.3.1.3 Ladungsträgermobilität- und dichte

In der klassischen Drude-Theorie werden zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit die Ladungsträgerdichte  $n$  und die Ladungsträgermobilität  $\mu$  eingeführt. Ihre Bestimmung mit Hilfe der Hall-Messung stellt einen wichtigen Bestandteil der Untersuchung von Leitfähigkeitsmechanismen dar. Die Beziehung der beiden Größen zum spez. Widerstand  $\rho$  wird durch folgende Gleichung beschrieben,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \cdot e \cdot \mu, \quad (4)$$

wenn  $e$  die Elementarladung des Elektrons und  $\sigma$  die spez. Leitfähigkeit bezeichnet. Die Ladungsträgerdichte wird in  $\text{cm}^{-3}$  angegeben, die Mobilität in  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .

Das Prinzip der Hall-Messung beruht auf der Ablenkung von Ladungsträgern in einer stromdurchflossenen Leiterplatte, wenn diese sich senkrecht zu den Feldlinien eines magnetischen Feldes bewegen. An zwei Kontakten, die senkrecht zum Magnetfeld in der Ebene des Stromflusses liegen, läßt sich die sogenannte Hall-Spannung abgreifen, deren Größe sich aus Gl. 5 ergibt,

$$U_H = R_H \frac{B \cdot I}{d}, \quad (5)$$

wobei  $R_H$  der Hall-Koeffizient ist,  $B$  die magn. Flußdichte bezeichnet und  $d$  für die Dicke der Schicht steht. Nach dem Vorzeichen von  $R_H$  unterscheidet man zwischen positivem und negativem Hall-Effekt. Mit Hilfe des Hall-Koeffizienten können die gewünschten Größen Mobilität  $\mu$  und Dichte  $n$  sehr einfach über folgende Gleichungen bestimmt werden [40]:

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e}, \quad (6)$$

$$\mu = -\frac{R_H}{\rho}. \quad (7)$$

Mit Hilfe der Ladungsträgerdichte wird es möglich, Aussagen über den Grad der Dotierung zu machen. Die Mobilität dagegen ist ein wichtiger Parameter zur Aufklärung eines möglichen Leitfähigkeitsmechanismus (Kap. 2.3.2), da mit ihr Einschränkungen in der Elektronenwanderung z.B. durch Streuung und Elektronensenken beschrieben werden können.

#### 2.3.1.4 Plasmakante

Der Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und optischen Eigenschaften der Beschichtung (Transparenz im Sichtbaren, IR-Reflexion) äußert sich im Auftreten der sogenannten Plasmakante. Nach der Drude-Theorie sind freie Elektronen in der Lage, mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich des IR in Wechselwirkung zu treten. Bei dem Schwellenwert, ab dem diese Absorption eintritt, handelt es sich um die Plasmafrequenz. Sie läßt sich nach Gl. (8) aus der Ladungsträgerdichte  $n_c$  und der effektiven Elektronenmasse  $m^*$  berechnen, wobei  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon_\infty$  die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $e$  die Elementarladung des Elektrons darstellt.

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty \cdot m^*}{n_c}} \quad (8)$$

Für eine gute IR-Reflexion, wie sie von Metallen her bekannt ist, muß die Plasmakante möglichst nahe an den sichtbaren Bereich herangeführt werden. Dies ist bei einer Ladungsträgerdichte von  $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  gegeben. Gleichzeitig muß die Kante möglichst steil sein, um keine Absorption im Sichtbaren zu verursachen. Dazu sind wiederum hohe Mobilitäten erforderlich, wie sie beispielsweise mit ITO (20 - 60  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) erreicht werden.

#### 2.3.2 Leitfähigkeitsmechanismus

Eine Erläuterung zu bekannten Faktoren des Leitfähigkeitsmechanismus soll hier nur für die relevanten ATO-Schichten erfolgen. Da über derartige Schichten im Sol-Gel-

Verfahren bisher wenig veröffentlicht wurde, wird auf Arbeiten auf dem Gebiet der gesprühten und CVD-Schichten zurückgegriffen. Die Ergebnisse können nicht vorbehaltlos übernommen werden, besonders im Hinblick auf Kristallitgrößen und Texturen, doch sind gerade beim Mechanismus für die Dotierung und die Elektronenleitung Übereinstimmungen anzunehmen.

Intrinsisches  $\text{SnO}_2$  bezieht seine Leitfähigkeit aus der Existenz von Sauerstoffstellen. Eine Darstellung in der Form  $\text{Sn}_{1-x}^{4+}\text{Sn}_x^{2+}\text{O}_{2-2x}^{2-}$  [15] soll die unterstöchiometrische Zusammensetzung verdeutlichen, wobei überschüssige Elektronen für die Leitung verantwortlich sind. Der Bandabstand beträgt für undotiertes  $\text{SnO}_2$  etwa 3,9 eV [1].

Die Substitution eines  $\text{Sn}^{4+}$ -Atoms durch ein Element mit höherer Oxidationszahl bringt in definierter Dotierung ein zusätzliches Elektron in das Gitter ein, das sich im Leitungsband aufhält. Beim Einbau eines Atoms mit nahezu gleichem Radius, wie es beim Zinn-Nachbarn Antimon der Fall ist, kommt es nur zu einer geringen Verzerrung im Rutil-Gitter des  $\text{SnO}_2$ , wodurch bis zu 4 mol%  $\text{Sb}^{\text{V}}$  im Gitter aufgenommen werden können [16]. Die Bereitstellung eines Elektrons durch das Antimon kann prinzipiell durch  $\text{Sn}_{1-x}^{4+}\text{Sb}_x^{5+}\text{O}_2^{2-}e_x$  [15] beschrieben werden. Die Ladungsträgerkonzentration ist somit abhängig vom Antimongehalt, wobei sich aber üblicherweise weniger Ladungsträger in der Schicht finden lassen, als nach dem eingebrachten Antimon zu erwarten wäre.

Zur Beschreibung der eingeschränkten Beweglichkeit bei ATO-Schichten kann eine Erweiterung der Matthiessen-Regel [17] herangezogen werden, die die unabhängige und damit additive Zusammensetzung des spez. Widerstands aus einzelnen Termen beschreibt Gl. (9):

$$\rho = \rho_{Th} + \rho_V + \rho_D + \rho_F . \quad (9)$$

Dabei stellt  $\rho_{Th}$  den thermischen Anteil durch Phononenstreuung,  $\rho_V$  den durch Verunreinigungen bedingten und  $\rho_D$  den Beitrag der Defekte, z.B. Korngrenzen, dar. Über den ursprünglichen Matthiessen-Ansatz hinaus geht der Beitrag  $\rho_F$ . Dieser muß aufgrund der Ausbreitungsbeschränkung der Elektronen durch die Oberfläche sehr dünner Filme eingebracht werden.

### 2.3.2.1 Streuung an der Schichtoberfläche

Der Einfluß der Schichtoberfläche auf die Leitfähigkeit nimmt mit abnehmender Schichtdicke stark zu, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen erreicht wird.



Dies ist mitunter ein Grund für die Schichtdickenabhängigkeit des spez. Widerstandes bei Dicken unterhalb von etwa 200 nm [44][58]. Der Schwellenwert variiert je nach Schichtsystem, Substrat und Oberflächenrauigkeit.

### **2.3.2.2 Korngrenzenstreuung**

Die Streuung der Elektronen an den Korngrenzen gewinnt ebenso an Bedeutung, wenn die Kristallgröße in der Größenordnung der freien mittleren Weglänge der Ladungsträger liegt. Für kleine Antimonkonzentrationen stellt diese Korngrenzenstreuung den dominierenden Term für den spezifischen Widerstand dar [18]. Eine theoretische Betrachtung für gesprühte Schichten ist bei Bélanger et al. [19] zu finden. Aus Gründen der elektrischen Neutralität muß auf der Oberfläche der Kristallite  $\text{Sb}^{\text{III}}$  abgeschieden werden, wo es als Elektronensenke wirkt und somit die Leitfähigkeit stark herabsetzt. Die Belegung der Oberfläche ist abhängig von der kristallographischen Ebene. Die beim Sol-Gel-Verfahren erhaltene Ebenenverteilung wirkt sich besonders stark auf die Verminderung des spezifischen Widerstandes aus. Von Carrol et al. [20] wird ein Verlust in der Kristallinität mit steigendem Antimongehalt gefunden, welcher sich aber, wie bereits oben beschrieben, über die relative Erhöhung der Oberfläche auswirkt.

### **2.3.2.3 Streuung an ionisierten Störstellen**

Die Ausbreitung der Bloch'schen Elektronenwellen erfährt an den  $\text{Sb}^{\text{V}}$ -Atomen im  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Oxid-Wirtsgitter eine starke Beeinträchtigung. Die Antimonatome wirken somit nicht nur als Dotanden, sondern auch als Störstellen. Mit zunehmender Konzentration nimmt ihr Einfluß auf die Mobilität zu [18], d.h. die Leitfähigkeit nimmt ab. Auf dieser Basis wird verständlich, warum die Leitfähigkeit der ATO-Schichten ein Minimum mit der Antimonkonzentration durchläuft.

## **2.4 Transparente leitfähige Oxidschichten**

Hohe elektrische Leitfähigkeit in Kombination mit Transparenz im Sichtbaren wird unter anderem von Oxiden und Mischoxiden der Elemente In, Sn, Cd und Zn ermöglicht [1]. Neben einigen undotierten Oxiden, wie dem Zinddioxid (TO) [21], dem Cadmiumoxid (CO) oder dem Zinkoxid (ZO) [22], kommen meist die dotierten Formen zum

Einsatz. Hier seien das Indium-Zinn-Oxid (ITO <sup>1</sup>), Fluorid-dotiertes Zinndioxid (FTO), Antimon-dotiertes Zinndioxid (ATO), aber auch die weniger bekannten wie Cadmiumstannat (CTO) [23] und Aluminium-dotiertes Zinkoxid genannt. Es handelt sich ausschließlich um wide band gap n-Halbleiter (entsprechende p-Halbleiter sind nicht bekannt).

Die Einsatzgebiete transparenter leitfähiger Oxide (TCO <sup>2</sup>) reichen von transparenten Elektroden für Solarzellen, elektrochromen Zellen und LCD-Bildschirmen, bis hin zu Öfen oder großflächigen Beschichtungen von Fensterscheiben zur Regulierung des Wärmehaushalts [1]. Aber auch heizbare Scheiben und antistatische Beschichtungen sind von Interesse. Daneben findet SnO<sub>2</sub> besonders auf dem Sensorensektor zur Detektion von chemischen Verbindungen große Anwendung [2]. Hierbei macht man sich die reversible Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in Anwesenheit reduzierender Verbindungen zu Nutze.

Kommerziell erhältlich sind zur Zeit praktisch nur ITO- und FTO-Beschichtungen, da sie die höchsten Leitfähigkeiten besitzen und ihre chemische Beständigkeit größer ist als die der Cd- und Zn-Systeme. ITO stellt bei den transparenten Elektroden aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit die einzige verwendete Beschichtung dar. Zwar wurden schon spez. Widerstände von  $7 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$  berichtet [24], doch liegt der im Routinebetrieb erreichbare Wert momentan bei  $1 - 2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  [25]. In einem System mit etwa 100 nm Schichtdicke und einer SiO<sub>2</sub>-Diffusionsbarriere beträgt der Flächenwiderstand dann weniger als  $20 \Omega_{\text{sq}}$ . Eingeschränkt wird der Einsatz von ITO allerdings durch den hohen Preis des Indiums und die Temperaturempfindlichkeit, die sich durch eine Erhöhung des Widerstands bemerkbar macht. Zudem werden ITO-Beschichtungen technisch durch PVD-Verfahren hergestellt, die investitionsintensiv und für großflächige Auftragung wenig geeignet sind. Von den angewandten Verfahren seien hier DC Sputtering [26][27], R.f. sputtering [28], Electron beam Evaporation [29], CVD [30][31] und Spraying [32][33] erwähnt. Daneben gibt es aber auch Bestrebungen, das Sol-Gel-Verfahren für ITO einzusetzen [34][35][36][37][38].

Für großflächige Beschichtung besonders geeignet sind FTO-Schichten. Diese werden durch Spray-Pyrolyse [39] hergestellt, indem eine Lösung der Ausgangskomponenten (meist SnCl<sub>4</sub> und SbCl<sub>3</sub>) direkt auf das noch 400 - 500°C heiße Substrat in der Flachglasproduktion aufgesprüht wird (hot-end coating). Nachteilig wirkt sich das

---

<sup>1</sup> Vorsicht ist hier bei der Namensgebung geboten, denn bei ITO handelt es sich um ein Zinn-dotiertes Indiumoxid, nicht etwa um ein dotiertes Zinnoxid wie es der Vergleich mit FTO und ATO suggeriert!

<sup>2</sup> Transparent Conducting Oxides

Sprühen allerdings auf die optischen Eigenschaften aus. Die Beschichtung ist oft ungleichmäßig und besitzt bei höheren Schichtdicken eine leichte Trübung.

Für viele Anwendungen ist es nicht vordergründig, eine besonders hohe Leitfähigkeit zu erreichen, sondern auf eine größere Flexibilität in der Substratform zurückgreifen zu können. Der Aufbau optischer Interferenzsysteme, in die TO (bzw. ATO) als antistatische Schicht anstelle einer  $\text{TiO}_2$ - oder  $\text{ZrO}_2$ -Schicht mit eingebaut wird, ist lediglich auf hohe Transparenz und geringe Schichtdickenschwankungen bei definiertem Brechungsindex angewiesen. Hier bietet das Sol-Gel-Verfahren (Kap. 2.5) die Möglichkeit, sehr homogene Beschichtungen mit geringen Kosten anzufertigen. ATO kann zudem den hohen Temperaturen, wie sie zum Ausheizen der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Schichten des Interferenzsystems notwendig sind, standhalten. Eine Übersicht über die existierenden TCO soll deren Eigenschaften gegenüberstellen und den Vergleich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten ermöglichen. Die Relation zu den Eigenschaften der Metalle ist durch die Aufnahme von Silber in die Tabelle gegeben.

**Tab. 1 Übersicht über die elektrischen Eigenschaften einiger TCO und von Silber**

System	Verfahren	Dicke [nm]	spez. Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]	Lt- Mobilität [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Lt- Dichte [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Trans- parenz	Jahr	Lit.
TO	ARE <sup>3</sup>	500	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	0,85	1981	[21]
FTO	Spray pyrolysis	100-1650	$2 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$	14 - 45	$8 \cdot 10^{20}$	>0,80	1995	[39]
ATO	ARE <sup>3</sup>	~500	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	0,85	1981	[21]
ATO	Spraying	350	$2 \cdot 10^{-3}$	~10	$\sim 5 \cdot 10^{20}$	>0,85	1980	[18]
ITO	CVD	215	$1,8 \cdot 10^{-4}$	~20	$\sim 10^{21}$	0,90	1991	[31]
ITO	DC Sputtering	-	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-	-	>0,87	1991	[27]
ITO	Spraying (450°C)	500	$2 \cdot 10^{-4}$	~50	$\sim 6 \cdot 10^{20}$	0,90	1981	[33]
ZO	Rf Magn. Sputtering	-	$2 \cdot 10^{-3}$	~16	$1,2 \cdot 10^{20}$	0,90	1981	[22]
CTO	Rf Sputtering	-	$1,5 \cdot 10^{-4}$	~30	$2 \cdot 10^{21}$	0,85	1976	[23]
Ag	-	Bulk	$1,49 \cdot 10^{-6}$	64	$6,6 \cdot 10^{22}$	-	-	[40]

<sup>3</sup> Activated Reactive Evaporation

## 2.5 Leitfähige TO-Dünnschichten nach dem Sol-Gel-Prozeß

Eine Einsicht in die Literatur auf dem Gebiet der leitfähigen Zinndioxid-Schichten im Sol-Gel-Prozeß ergab nur vereinzelte Publikationen. Der Beginn einer systematischen Untersuchung der Leitfähigkeit von Sol-Gel-hergestellten SnO<sub>2</sub>-Schichten ist jedoch in den beiden letzten Jahren zu verzeichnen.

Den höchsten Anteil an den verwendeten Sn-Precursor stellen die Sn(IV)-Alkoxide. Neben einfachen, wie dem Ethoxid, das meist aus SnCl<sub>2</sub> synthetisiert wurde [41][42][43], dem Isopropoxid [44][45] und dem Butoxid [46], werden auch komplexere Alkoxide eingesetzt, beispielsweise Sn(IV)-2-ethylhexanoato-isopropoxid [47][48]. Daneben finden auch SnCl<sub>4</sub> [49][50], Sn(II)-2-ethylhexanoat [51] und Sn(II)-Citrat [52] Verwendung. Einen Weg über die Hydrolyse von SnCl<sub>4</sub> in einem wäßrigen System beschreiben Lada et al. [53][54] und Orel et al. [55] basierend auf den Arbeiten von Hiratsuka et al. [56]. Bei den Antimonverbindungen wurden SbCl<sub>3</sub> [49][50][55], Sb(OEt)<sub>3</sub> [42][43][44] und Sb(OBu)<sub>3</sub> [45][47][51] eingesetzt. Von Maddalena et al. [41] wurde vergeblich der Versuch unternommen, durch Dotierung mit Ti und Zr die Leitfähigkeit zu erhöhen. Allerdings konnte auf diese Weise die Kristallisationstemperatur des SnO<sub>2</sub> gesenkt werden. Antimon bleibt somit der bisher einzige wirksame Dotand für Sol-Gel-Beschichtungen von SnO<sub>2</sub>. Abhängig vom Lösungssystem, wird ein Maximum der Leitfähigkeit bei einem Antimongehalt von 5-8 mol% gefunden [44][47][51].

Komplexbildner wurden bisher nur selten eingesetzt. So beschreiben Takahashi et al. [44] Triethanolamin als Stabilisator zur Erhöhung der Lebensdauer der Beschichtungslösung. Olivi et al. [52] verwenden Citronensäure im Gemisch mit Ethylenglycol dazu, Sn(II)-Citrat zu lösen. Auf Unterschiede zwischen den einzelnen Komplexanden wurde in der Literatur bisher jedoch nicht eingegangen.

Hinsichtlich der Beschichtungs- und Ausbildungsparameter sind dagegen schon Untersuchungen durchgeführt worden. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch eine Sperrschicht zwischen Substrat und Schicht wird mit TiO<sub>2</sub> [44][51] und SiO<sub>2</sub> [51] erreicht. Neben der Verminderung der Na<sup>+</sup>-Diffusion, wirkt sich vermutlich auch ein Epitaxieeffekt positiv aus. Eine eingehende Behandlung des Themas im Falle von gesputterten TO-Schichten findet sich bei Mizunashi [57]. Zu den Ausheizbedingungen wird bei undotiertem SnO<sub>2</sub> eine Zunahme der Kristallitgröße zum einen mit der Schichtdicke, zum anderen mit der Temperatur gefunden [58]. Ein ähnliches Verhalten zeigen Sb-dotierte TO-Schichten [44]. Ferner existiert bei der Ofenausbildung ein Minimum des spezifischen Widerstand bei einer Temperatur von 600°C und einer Dauer von 20

Minuten, wofür es aber noch keine schlüssige Erklärung gibt. Bei Untersuchungen zum Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit (RH) beim Dip-Coating [42] wurde ein Minimum des spez. Widerstands bei etwa 30- 40% RH gefunden. Mit zunehmendem Wassergehalt der Atmosphäre kann zudem eine Zunahme der Rauigkeit der SnO<sub>2</sub>-Schicht beobachtet werden.

Im Falle der Sol-Gel-Beschichtung sind für Sb-dotierte TO-Schichten bisher nur wenige Untersuchungen zum Leitfähigkeitsmechanismus gemacht worden. Durch die Einführung von TEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Morphologie, konnte von Chatelon et al. [42] eine Änderung in der Homogenität und Porosität in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte gezeigt werden. Eine Verminderung des Einbaus von Sb<sup>V</sup> in das SnO<sub>2</sub>-Wirtsgitter konnte anhand von ESCA-Messungen für hohe Luftfeuchtigkeit [42] und für hohe Sb-Konzentration (> 10 mol%) [43] nachgewiesen werden. Eine umfangreiche Charakterisierung eines dotierten Sn-Hydroxid-Gels mittels FTIR-Spektroskopie [55] ergab den Einbau des Antimons in das Gel über Sb-O-Brücken. In der ausgebildeten Schicht konnte amorphes Sb-Oxid nachgewiesen werden.

Unterschiede in der Textur der SnO<sub>2</sub>-Schichten zeigen sich beim Gegenüberstellen des Dip-Coating mit Sprüh-Verfahren [44][47] und CVD [44]. Während beim Sol-Gel-Dip-Coating das natürliche Linienverhältnis des Cassiterits auftritt, wird bei der Spray-Methode die (200)- und beim CVD die (110)-Orientierung bevorzugt.

Ein Vergleich der Literaturwerte für die Leitfähigkeit wird dadurch erschwert, daß in verschiedenen Schichtdicken und oft sogar in unterschiedlichen Mehrschichtsystemen gearbeitet wurde. Von vielen Autoren wird eine additive Zunahme der Leitfähigkeit mit der Anzahl der Beschichtungen angenommen, was jedoch nicht der Fall ist [44][48]. Eine detaillierte Ausarbeitung dieses Phänomens wird in unserem Arbeitskreis durchgeführt und steht kurz vor der Veröffentlichung [59]. Mit abnehmender Schichtdicke (< 200 nm) nimmt die Leitfähigkeit rasch ab. Für die in einigen Anwendungen (z.B. Einbau in optische Interferenzsysteme) benötigte Schichtdicke von ca. 70 nm, sind keine Werte in der Literatur beschrieben. Ein Überblick über bisher erreichte Schichteigenschaften zeigt Tab. 2

**Tab. 2: Übersicht über Literaturwerte einiger TO-Schichten im Sol-Gel-Dip-Coating (Sb-dotiert falls nicht anders angegeben)**

System	Schicht	Dicke [nm]	spez. Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]	Lt- Mobilität [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Lt- Dichte [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Trans- parenz (0.4-0.7 $\mu\text{m}$ )	Jahr	Lit.
Sn(II)-2-ethylhexanoat	mehrfach	300	$2.1 \cdot 10^{-2}$	< 1	$6 \cdot 10^{-20}$	> 0.80	1986	[51]
unbekannt	6-fach	483	$2.5 \cdot 10^{-3}$	-	-	> 0.83	1986	[47]
Sn( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub> , TEA	mehrfach	> 200	$5 \cdot 10^{-3}$	-	-	> 0.8	1990	[44]
Sn( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	einfach	30	$1.5 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	1991	[45]
wäßr. Sn-Hydroxid-Gel	mehrfach	1000	$1.2 \cdot 10^{-2}$	-	-	<0.6	1994	[55]
Sn(OEt) <sub>4</sub>	mehrfach	500	$3 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	1995	[43]
Sn(IV)-ethylhexanoato- isopropoxid, <b>undotiert</b>	mehrfach	800 - 1100	$6 \cdot 10^{-3}$	1.1 - 4.5	1.1 - $2.6 \cdot 10^{-20}$	-	1995	[48]

### 3 Problemstellung

Während die Herstellung transparenter leitfähiger SnO<sub>2</sub>-Schichten durch Gasphasenabscheidung bereits seit mehr als 20 Jahren ausgiebig untersucht wird, fehlen für die Sol-Gel-Herstellung derartiger Schichten bisher grundlegende Arbeiten. Gründe für die Bevorzugung der Gasphasenabscheidung zur Schichtaufbringung sind unter anderem in der höheren Leitfähigkeit (Faktor 50 - 100) und dem Mangel an günstigen Precursoren für den Sol-Gel-Prozeß zu suchen.

Es wird deshalb notwendig sein, auch andere Precursor, wie das billige SnCl<sub>4</sub> oder das SnCl<sub>2</sub>, für die Schichtherstellung nach dem Sol-Gel-Prozeß verfügbar zu machen. Die Art der eingesetzten Antimonverbindung wird dagegen eher eine untergeordnete Rolle spielen, da deren Konzentration gering ist. In den stark chloridhaltigen Lösungen (z.B. SnCl<sub>4</sub>) besteht aber die Gefahr, daß das Antimon als flüchtiges SbCl<sub>3</sub> entweicht und somit nicht mehr zur Dotierung zur Verfügung steht. Eine Stabilisierung des Antimon mit geeigneten Komplexanden kann dies verhindern.

Daneben muß auch der Einfluß des Wassergehaltes auf die Schichteigenschaften untersucht werden. Der Zusatz von Wasser ist oft erwünscht, um ein Teilchenwachstum zu erzielen oder um Nanopartikel zu redispergieren; das Wasser kann aber auch beim Altern der Lösung aus der Luft aufgenommen werden. Das Lösungsmittel besitzt über die Viskosität der Lösung einen direkten Einfluß auf die Schichtdicke der Beschichtung. Darüber hinaus beeinflußt das Lösungsmittel auch die Morphologie der Schicht z.B. durch Porenbildung [60].

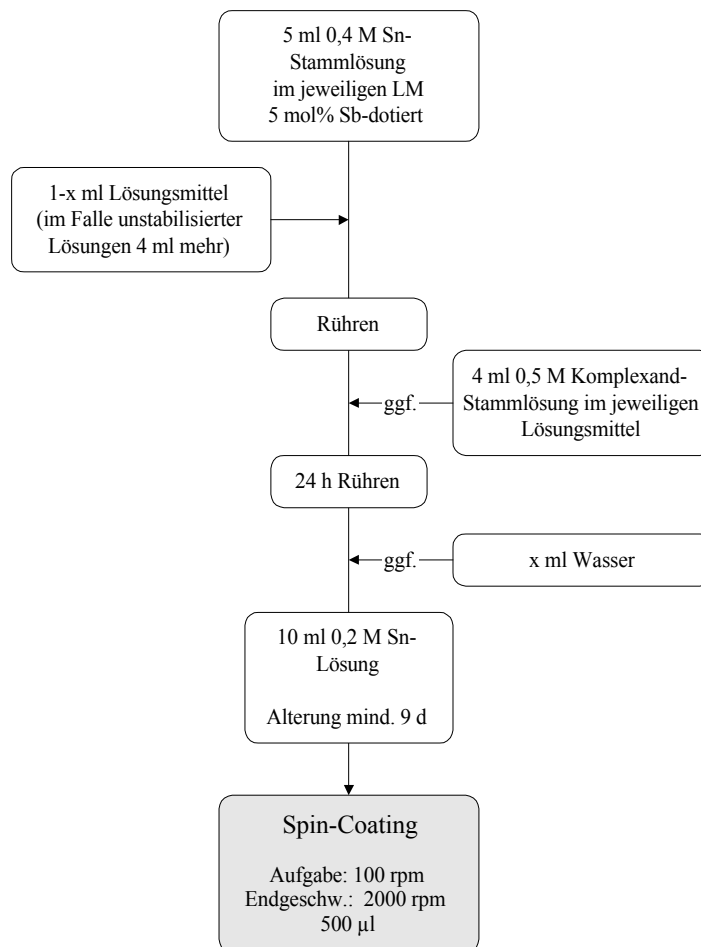
Die vielfältigen Anwendungsgebiete der TCO [1] stellen sehr unterschiedliche Anforderungen an die Qualität der Beschichtung hinsichtlich der Schichteigenschaften wie Leitfähigkeit, Transparenz oder Brechungsindex. Es ist deshalb notwendig die Einflüsse zu kennen, die die Bestandteile der Beschichtungslösung auf diese Parameter ausüben. Hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Lösungs- und Schichtherstellung

#### 4.1.1 Ansetzen der Lösungen

Um ein Vergleichen der Lösungen zu ermöglichen, wurde die Variation eines Parameters jeweils in einer Versuchsreihe durchgeführt, bei der alle anderen Lösungsbestandteile konstant gehalten wurden. Durch Ansetzen einer gemeinsamen Stammlösung für eine Versuchsreihe, die dann durch Zusatz der zu variierenden Komponente verdünnt wurde, konnte eine Konstanz der übrigen Parameter weitgehend gewährleistet werden.



**Abb. 2:** Flußdiagramm zur Herstellung und Auftragung der Lösungen (1 Äquivalent Wasser entspricht 36 µl)



Von jeder Lösung wurden 10 ml in Schnappdeckelgläsern angesetzt und mit Magnetrührstäben gerührt. Die Zugabe der einzelnen Komponenten erfolgte in der Reihenfolge, daß eine 0,4 M Stammlösung der Zinnverbindung, die bereits mit 5 mol% Antimonethoxid dotiert war, vorgelegt und mit dem jeweiligen Alkohol so verdünnt wurde, daß die Zugabe der restlichen Komponenten genau die gewünschten 10 ml ergab. Anschließend erfolgte die Zugabe des Komplexbildners (meist 4 ml 0,5 M-Lösung) und gegebenenfalls am Tage darauf die des Wassers. Alle Lösungsteile wurden vorher mit einem 1,2 µm-Spritzenfilter gefiltert, um grobe Verunreinigungen zu entfernen. Da bei einzelnen Ansätzen Ausfällungen auftraten, wurden die Lösungen etwa 10 Tage lang gerührt, bevor sie zur Beschichtung eingesetzt wurden. Bei einigen der Lösungen kam es dabei zur Wiederauflösung. Abb. 2 zeigt die Herstellung der Lösungen in Form eines Flußdiagramms. Eine übersichtliche Anordnung aller angesetzten Lösungen ist am Ende des Kapitels in Abb. 3 zu finden.

#### 4.1.1.1 Sn-Precursor

Die Auswahl der Sn-Precursor erfolgte in der Weise, daß von jeder Substanzklasse der verfügbaren kommerziellen Zinnverbindungen wenigstens ein Vertreter untersucht wurde. Auf eine Verwendung der teilweise giftigen Alkylzinn-Verbindungen wurde verzichtet. Eine Auflistung der eingesetzten Precursor zeigt, daß neben organischen Sn(IV)- und Sn(II)- auch anorganische Zinnverbindungen Anwendung fanden.

- $\text{Sn}(\text{}^t\text{BuO})_4$
- $\text{SnCl}_4$ , wasserfrei
- $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$
- $\text{Sn}(\text{OAc})_4$
- $\text{SnCl}_2$ , wasserfrei
- $\text{Sn}(\text{OOCCH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_7)_2$   
[Sn(II)-2-ethylhexanoat]

Zunächst wurde eine Stammlösung des Precursors in einer Konzentration von 0,4 mol/l angesetzt. Da einige der verwendeten Verbindungen luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, mußte in einer Glovebox unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (<5% RH) gearbeitet werden. Die Dotierung mit 5 mol% Antimonethoxid wurde in Form einer ethanolischen Lösung direkt beim Auffüllen der Meßkolben zugegeben.

#### 4.1.1.2 *Komplexbildner*

Die Auswahl der Komplexbildner erfolgte nach der Möglichkeit, Komplexe mit Zinn und Antimon zu bilden. Da von Antimon ein stabiler Weinsäurekomplex bekannt ist, wurden neben der billigen L(+)-Weinsäure auch noch andere organische Di- und Tricarbonensäuren überprüft. Daneben wurden zwei organische Amine ausgewählt, von denen komplexierende Eigenschaften bekannt sind. Die verwendeten Ketone werden sehr häufig bei der Komplexierung von Metallen eingesetzt und bilden zum Teil sehr stabile Komplexe.

Von den wasserfreien Komplexbildnern wurde zunächst eine Stammlösung im jeweiligen Lösungsmittel angesetzt. Die Konzentration betrug 0,5 mol/l, außer im Falle der Lösungen von L(+)-Weinsäure in 1-Butanol und Aceton, die aufgrund der geringeren Löslichkeit nur 0,25 molar waren. In der späteren Lösung wurde die Konzentration an Komplexbildnern auf 1 Äquivalent bezogen auf Sn eingestellt. Es wurden 8 Komplexanden eingesetzt, deren hier verwendete Abkürzungen jeweils hinter dem vollständigen Namen angegeben sind.

- L(+)-Weinsäure (*WS*)
- Citronensäure (*CS*)
- Bernsteinsäure (*BS*)
- Oxalsäure (*oxH<sub>2</sub>*)
- Triethanolamin (*TEA*)
- Ethylendiamin (*en*)
- Acetylaceton (*AcAcH*)
- Diacetonalkohol (*DAA*)

Lediglich bei den ethanolischen Lösungen von  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$  und  $\text{SnCl}_4$  wurden sämtliche Komplexbildner eingesetzt. Bei den übrigen Ansätzen wurde der Schwerpunkt auf L(+)-Weinsäure und Acetylaceton gelegt, oder aber auf Triethanolamin, falls einer der beiden vorherigen eine Fällung ergab. Diese Auswahl wurde aufgrund der Ergebnisse von Vorversuchen getroffen.

#### 4.1.1.3 *Lösungsmittel*

Bei der Auswahl der Lösungsmittel wurde eine starke solvatolytische Wechselwirkung mit den Precursoren angenommen und auf dieser Basis die Anfangsglieder der homologen Reihe der Alkohole eingesetzt. Als nicht alkoholischer Vertreter sollte Aceton dienen. Um keine fremden Lösungsmittel einzubringen, wurden sämtliche

Komponenten, die in verdünnter Form zugegeben wurden, im Lösungsmittel des jeweiligen Systems gelöst. Die Auflistung der Lösungsmittel ist im folgenden wiedergegeben. Die Lösungsmittel wurden vor ihrem Einsatz über Molsieb 4A getrocknet.

- Methanol
- Ethanol
- 1-Propanol
- 2-Propanol
- 1-Butanol
- Aceton

#### **4.1.1.4 Sb-Precursor**

Die Wahl der Antimon-Ausgangsverbindung fiel auf  $\text{Sb}(\text{EOt})_3$  bzw. auf  $\text{SbCl}_3$ . Um eine Wechselwirkung der Lösung mit den Chloridionen der letzteren Verbindung auszuschließen, kam zur Dotierung nur das Ethoxid zum Einsatz. Lediglich für zwei Lösungen wurde das billigere Chlorid eingesetzt, um so dessen Auswirkungen zu bestimmen. Als Stammlösung wurde eine 0,25 M Lösung von  $\text{Sb}(\text{OEt})_3$  in Ethanol eingesetzt, wodurch die Handhabung der flüssigen, hydrolyseempfindlichen Substanz erleichtert wurde (s. Kap. 4.1.1.1). Bei den übrigen Alkoholen wurde  $\text{Sb}(\text{OEt})_3$  direkt beim Ansetzen der Zinnlösung in der Glovebox miteingewogen.

#### **4.1.1.5 Wasser**

Der Wassergehalt der Lösung wurde für die Precursor  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SnCl}_2$  in vollständigen Reihen mit 0, 1, 2, (3), 4, 6 und 10 Äquivalenten zum Zinn variiert, wobei ein Äquivalent 36  $\mu\text{l}$  Wasser entspricht. Für die restlichen Precursor wurde wenigstens ein Ansatz mit einem Wassergehalt von 2 Äquivalenten angesetzt, um so Veränderungen in den Eigenschaften der Lösung und der Beschichtung feststellen zu können. Die Lösung mit den übrigen Lösungsbestandteilen (das fehlende Volumen wurde berücksichtigt) wurde 24 h gerührt, bevor die entsprechende Menge Wasser zugegeben wurde. Zur Vermeidung hydrolytischer Ausfällungen mußte die Zugabe langsam und unter intensivem Rühren erfolgen.

### 4.1.1.6 Konzentrationsreihe

Die Auswirkungen des Feststoffgehalts der Lösung wurden untersucht, indem eine Verdünnungsreihe im System  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$  / Ethanol /  $\text{Sb}(\text{OEt})_3$  angesetzt wurde. Ausgehend von einer Stammlösung von 0,8 mol/l an Sn-Precursor, konnte so eine Reihe mit 0,4; 0,2; 0,1 und 0,05 mol/l durch Verdünnung mit Ethanol angesetzt werden.

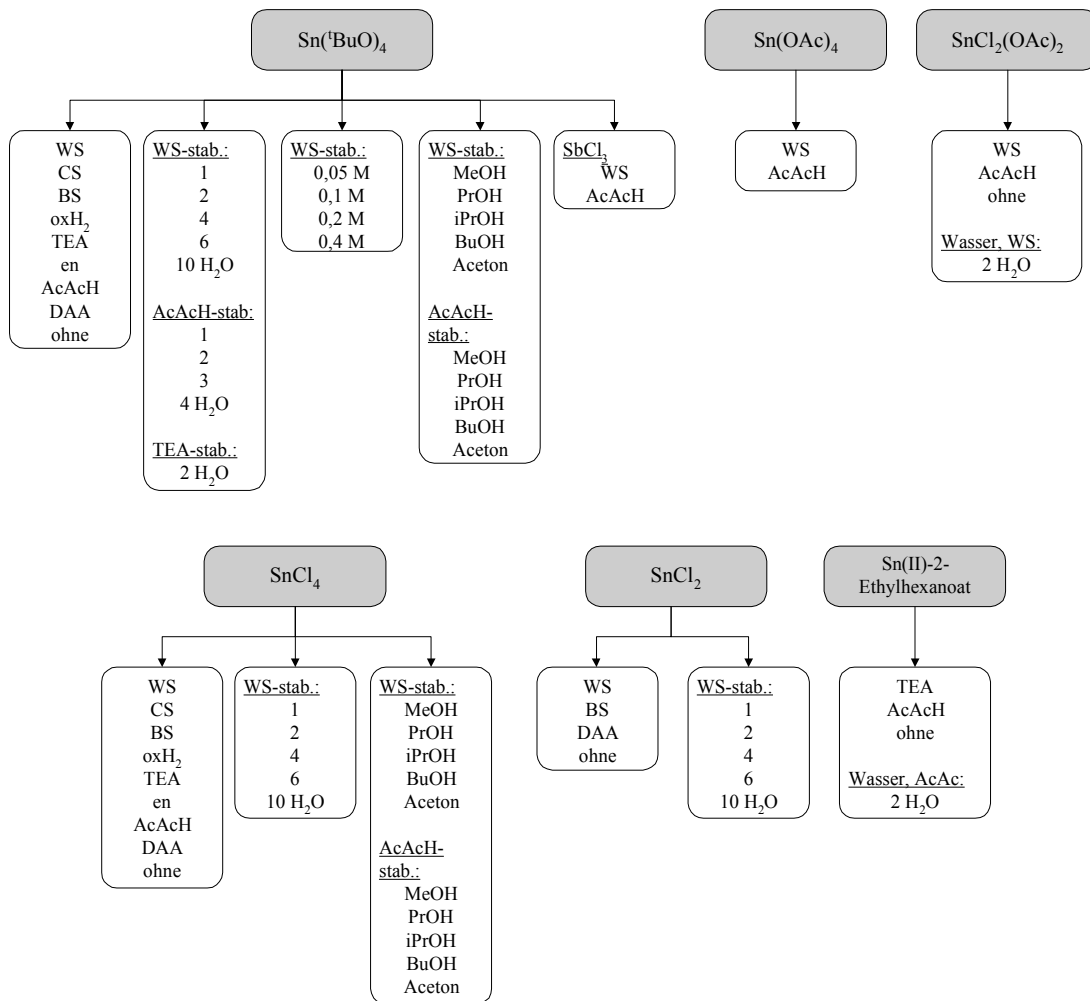


Abb. 3: Übersicht der angesetzten Lösungen

## 4.1.2 Herstellung der Schichten

### 4.1.2.1 Substratreinigung

Als Substrat für die Beschichtung wurde ein handelsübliches Borosilikat-Glas der Marke Tempax<sup>®</sup> (Schott-Glaswerke) verwendet, da dieses temperaturwechselbeständig

und im Alkaliionen-Gehalt reduziert ist. Scheiben mit einer Größe von 70 x 70 mm<sup>2</sup> wurden zunächst von Hand von grobem Schmutz befreit und anschließend in einem wäßrigen Gemisch aus 5% Fluß- und 5% Salpetersäure etwa 20 s lang geätzt. Diese Behandlung dient dazu, eine Konformität des handelsüblichen Glases in den Oberflächeneigenschaften hinsichtlich Benetzbarkeit und OH-Gruppenkonzentration zu erlangen. Anschließend wurden die Scheiben mit deionisiertem Wasser abgewaschen und in einer Spülmaschine einer intensiven Reinigung unterzogen. Hierbei wurde zunächst mit einem alkalischen Reiniger (Deconex<sup>®</sup> OP 200, borer Chemie AG) gespült, dann, nach mehrmaligem Zwischenspülen mit deionisiertem Wasser, durch Mineralsäure (Deconex<sup>®</sup> 26 Plus) neutralisiert und zuletzt erneut mit deionisiertem Wasser unter Leitwertprüfung gespült. Das Trocknen der Substrate erfolgte in der Spülmaschine mit Hilfe eines gefilterten Warmluftstroms.

#### **4.1.2.2 Beschichtung**

Zur Schichtauftragung fiel die Wahl auf das Spin-Coating, da es mit geringen Lösungsmengen auskommt. Als Parametersatz wurde ein 2-Schrittprogramm gewählt, bei dem 500 µl Lösung bei 100 rpm (5 s) aufgegeben und anschließend mit der niedrigsten verfügbaren Beschleunigung (15) auf 2000 rpm beschleunigt wird. Diese Geschwindigkeit wird 15 s lang gehalten, um die Trocknung des Films zu gewährleisten. Die hohe Drehzahl führt zwar zu geringen Schichtdicken, äußert sich jedoch in einer höheren Homogenität der Schicht. Es wurde bei einer konstanten Luftfeuchtigkeit von 40% RH und einer Raumtemperatur von 20°C unter staubreduzierten, strömungsfreien Bedingungen gearbeitet.

#### **4.1.2.3 Schichtausbildung**

Die anschließende Aushärtung der Schicht erfolgte in einem Umluftofen bei 550°C. Die Scheiben wurden ohne Vortrocknung sofort in den heißen Ofen gestellt und nach 15 Minuten zum Abkühlen herausgenommen. Ein Stahlständer diente dabei als Halterung im Ofen.

## **4.2 Analysemethoden**

Die zur Analyse der Lösungs- bzw. Schichteigenschaften eingesetzten Verfahren und Meßmethoden werden kurz mit ihren Besonderheiten für die Dünnschichttechnologie

vorgestellt. Die Gerätebezeichnungen sind im Anhang A zu finden und werden deshalb im Text nicht explizit erwähnt.

## 4.2.1 Lösungscharakterisierung

### 4.2.1.1 Viskosität

Die Viskosität (Scherviskosität) besitzt grundlegende Bedeutung für die Charakterisierung von Lösungen, da sich eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung unmittelbar auf die Viskosität auswirkt. Zur Bestimmung der kinematischen Viskosität<sup>4</sup> wurde die Methode nach Ubbelohde (DIN 51562) angewandt, bei der eine Flüssigkeit aus einem Vorratsgefäß durch eine Glaskapillare definierten Durchmessers hindurchströmt. Die Zeit, die ein bestimmtes Volumen zum Durchströmen benötigt, wird dabei registriert. Dem Verfahren liegt das Hagen-Poiseuille-Gesetz Gl. (10) für laminaren Fluß durch Röhren zugrunde.

$$\nu = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot g \cdot h \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (10)$$

Hierbei bezeichnet  $r$  den Kapillarradius,  $g$  die Fallbeschleunigung,  $h$  die hydrostatische Druckhöhe,  $t$  die Durchflußzeit,  $V$  das Durchflußvolumen und  $l$  die Länge der Kapillare.

Es wurden Mikro-Ubbelohde-Kapillaren eingesetzt, um mit etwa 4 ml Lösung pro Messung auskommen zu können. Da eine Eichung der Kapillaren unumgänglich ist, werden alle Konstanten in einer Kapillarkonstante zusammengefaßt, die vom Hersteller angegeben wird. Zur Korrektur von Randströmungen, die beim Ein- und Auslaufen der Flüssigkeit auftreten, muß vom gemessenen Wert die Hagenbach-Couette-Korrektur (DIN 53012) subtrahiert werden, welche ebenfalls vom Kapillarhersteller angegeben wird.

### 4.2.1.2 DTA / TG

Die Differenzthermoanalyse (DTA) in Kombination mit Thermogravimetrie (TG) gibt Aufschluß über das thermische Verhalten von Lösungen und Feststoffen. Neben chemischen Reaktionen, Phasenübergängen und Phasenumwandlungen wird durch die

---

<sup>4</sup> Einheit: mm<sup>2</sup>/s

Registrierung der Massenänderung auch eine Aussage über die umgesetzten Spezies möglich.

Beim Übergang vom Bulkmaterial zu dünnen Schichten ist mit Änderungen im thermischen Verhalten zu rechnen, die unter anderem durch den erhöhten Anteil der Oberfläche und die Beschränkung der Ausdehnung des Films in einer Richtung erklärt werden können. Die Untersuchung sehr dünner Schichten hinsichtlich thermischer Veränderung scheidet jedoch meist an der geringen Substanzmenge der Schicht und dem hohen Anteil des Substrates an der gesamten Probe. Die thermische Analyse wurde in dieser Arbeit deshalb am Bulkmaterial durchgeführt.

Hierzu wurde ca. 1 ml der zu untersuchenden Lösung 24 h bei 80°C eingedampft; für 1-Butanol wurde wegen des höheren Siedepunkts 72 h erwärmt. Die so erhaltenen Pulver bzw. hochviskosen Flüssigkeiten wurden dann ohne weitere Vorbereitung eingesetzt. Die Einwaage an Probe und Referenzprobe betrug jeweils etwa 54 mg, wobei als Material für Probe- und Referenztiegel ebenso wie für die Referenzprobe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gewählt wurde. Bei einer Heizrate von 10 K/min wurde in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft ein Temperaturbereich von 20 - 1000°C abgefahren.

#### **4.2.1.3 DTA / MS**

Eine Ergänzung zur konventionellen DTA stellt die Kopplung der thermischen Analyse mit einem Massenspektrometer (MS) dar. Die Auswertung der gebildeten Bruchstücke ergibt oft wertvolle Hinweise zu den ablaufenden chemischen Reaktionen und ermöglicht so, neben der TG, eine Zuordnung der DTA-Daten zu vorhandenen Verbindungen.

Die kontinuierliche Arbeitsweise der DTA stellt spezielle Anforderungen an die Arbeitsweise des Massenspektrometers. Es wurde ein Quadrupol-Gerät verwendet, bei dem eine geheizte Kapillare (100°C) direkt vom Gasraum des Ofen in die Probenaufgabe des Massenspektrometers führt. Die hohe Verdünnung der Reaktionsgase im Ofenraum stellt sicherlich ein Problem dar, wird aber noch verstärkt durch den langen Weg der Gase durch die dünne, verhältnismäßig kalte Kapillare. Es muß damit gerechnet werden, daß ein großer Teil der Reaktionsgase, besonders der höhermolekularen Bestandteile, durch Kondensation und Adsorption gar nicht erst in das Massenspektrometer gelangt. Eine weitere Einschränkung, die sich aus der Kopplung ergibt, ist ein reduzierter Informationsgehalt des Massenspektrums. Zur Auswahl stehen zwei Betriebsmodi, die einen Kompromiß zwischen Auflösung und Information darstellen. Die erste Möglichkeit besteht darin, periodisch einen vollständigen Scan durchzuführen, wobei allerdings viel Zeit benötigt wird und das Auflösungsvermögen daher sinkt. Bei

der zweiten Betriebsart stehen dem Benutzer 16 Kanäle zur Verfügung, die mit beliebigen Atommassen (kleiner 200 au) belegt werden können und in regelmäßigen Abständen detektiert werden. Für jeden der Kanäle kann eine eigene Empfindlichkeit vorgegeben werden. Da im Falle der SnO<sub>2</sub>-Lösungen die organischen Zerfallsprodukte zusammen mit den Antimonverbindungen von Interesse waren, wurde letztere Methode mit Beschränkung auf 8 Kanäle gewählt. Bei den höheren Atommassen mußte mit der höchsten Empfindlichkeit des Detektors gearbeitet werden. Die Molmassenbelegung der Kanäle ist in Tab. 3 zusammengefaßt [61].

**Tab. 3: Belegung der Kanäle bei der DTA-MS-Messung**

Kanal	Molmasse [au]	Empfindlichkeit [μA]	Fragment	wahrsch. Herkunft
1	18	10 <sup>-8</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	verschieden
2	31	10 <sup>-8</sup>	CH <sub>2</sub> =O <sup>+</sup> H	Ethanol
3	36	10 <sup>-9</sup>	HCl <sup>+</sup>	Precursor
4	44	10 <sup>-8</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Organik
5	45	10 <sup>-9</sup>	CH <sub>3</sub> -CH=O <sup>+</sup> H	Ethanol
6	122	10 <sup>-12</sup>	Sb <sup>+</sup>	Sb-Precursor
7	157	10 <sup>-12</sup>	SbCl <sup>+</sup>	Sb-Precursor
8	192	10 <sup>-12</sup>	SbCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Sb-Precursor

#### 4.2.2 Schichtcharakterisierung

Die Untersuchung der Eigenschaften leitfähiger dünner Schichten bedarf einer genaueren Betrachtung, da hier die üblichen Methoden, wie sie aus der Analyse dicker Schichten bekannt sind, nicht mehr anwendbar sind. Vielfach kann die Beschichtung nicht eigenständig analysiert werden, sondern ist an das Substrat gebunden, das um Größenordnungen dicker ist. Ein modifiziertes Analyseverfahren oder eine spezielle Probenvorbereitung ist oft notwendig, um diese Einschränkung zu kompensieren. An dieser Stelle soll deshalb nur auf die Eigenheiten der Charakterisierung dünner Schichten eingegangen werden.



Da viele der eingesetzten Verfahren eine Veränderung der untersuchten Probe mit sich bringen, ist es angebracht, die hergestellte Schicht für die einzelnen Messungen aufzuteilen. Dies geschieht sinnvollerweise dadurch, daß für ein und dasselbe Analyseverfahren auch jeweils der gleiche Abschnitt der Schicht verwendet wird, um systematische Inhomogenitäten der Schicht (z.B. zum Rand hin) auszugleichen. Es wurde darauf geachtet, daß die Schichtdicke an einer Stelle bestimmt wurde, die den gleichen Abstand zum Mittelpunkt der Probe hatte, wie das Probenstück für die Ermittlung der elektrischen Daten.

#### **4.2.2.1 Schichtdickenmessung**

Die Kenntnis der Schichtdicke ist notwendige Voraussetzung für die Auswertung elektrischer Daten. Bei sehr dünnen Proben ( $< 100$  nm) bereitet gerade die routinemäßige und dennoch zuverlässige Bestimmung der Schichtdicke oft große Probleme. Von den zur Verfügung stehenden Verfahren [62] wurde die Profilometrie (Tastschnitt-Verfahren) gewählt, da sie auch noch bei sehr dünnen Schichten schnelle Routine-messungen mit hinreichender Genauigkeit ermöglicht.

Die Unebenheiten unpolierter Flachgläser, wie sie als Substrate verwendet werden, machen es erforderlich, einen möglichst kleinen Bereich der Schicht abzutasten, um nicht durch Krümmungen und Substratfehler nur schwer zu korrigierende Profile zu erhalten. Zur Gewährleistung einer hohen Reproduzierbarkeit des Ergebnisses sollte die Messung an mehreren repräsentativen Stellen der Schicht wiederholt werden. Beim Zindioxid bietet sich zur Präparation scharfer Stufen das Ätzen mit Zink und verdünnter Salzsäure an, bei dem  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  unter Reduktion in  $\text{Sn}^{\text{II}}$  übergeht. Die Methode läßt sich auch auf Antimon-dotierte Schichten anwenden, wobei Antimon zu Sb bzw. flüchtigem  $\text{SbH}_3$  reduziert wird<sup>5</sup>. Es wurde dabei so vorgegangen, daß an der gewünschten Stelle auf dem Substrat ein Aufkleber mit einem leicht entfernbarem Klebstoff (z.B. Post-it<sup>TM</sup> Haftnotizen) und einem Loch von 5 mm Durchmesser angebracht wurde. Auf die Aussparung wird dann etwas Zinkpulver gegeben und mit einem in verdünnter Salzsäure angefeuchteten Wattebausch (Wattestäbchen) etwa 5 s lang verrieben. Anschließend wird sofort mit Wasser abgespült. Klebstoffreste müssen mit etwas Aceton abgewaschen werden, um die Profilometernadel nicht zu verschmutzen. Es muß aber noch darauf hingewiesen werden, daß durch die Reinigung mit Aceton die Schicht in ihren elektrischen Eigenschaften verändert wird, weshalb die

---

<sup>5</sup> Gute Ergebnisse erzielte dieses Verfahren ebenfalls bei der Entfernung einer einzelnen Schicht bei doppeltbeschichteten Substraten zur Vorbereitung für optische Messungen

Bestimmung der Schichtdicke immer an einem separaten Teil der Schicht durchgeführt werden sollte.

#### 4.2.2.2 4-Punkt-Messung

Die Bestimmung des Flächenwiderstands von dünnen Schichten kann häufig schnell und zuverlässig mit der 4-Punkt-Methode erfolgen. An die Proben werden lediglich die Anforderungen gestellt, daß sie größer sein müssen als  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  und daß der Abstand der Meßelektroden groß ist im Vergleich zur Schichtdicke. Das Substrat muß aus einem nichtleitenden Material (Glas) bestehen. Vier Goldelektroden in linearer Anordnung bei einem konstanten Abstand von 3 mm und ein Digitalmultimeter mit entsprechender 4-Punkt-Meßmöglichkeit genügen bereits zur Messung. Die schematische Meßanordnung geht aus Abb. 4 hervor.

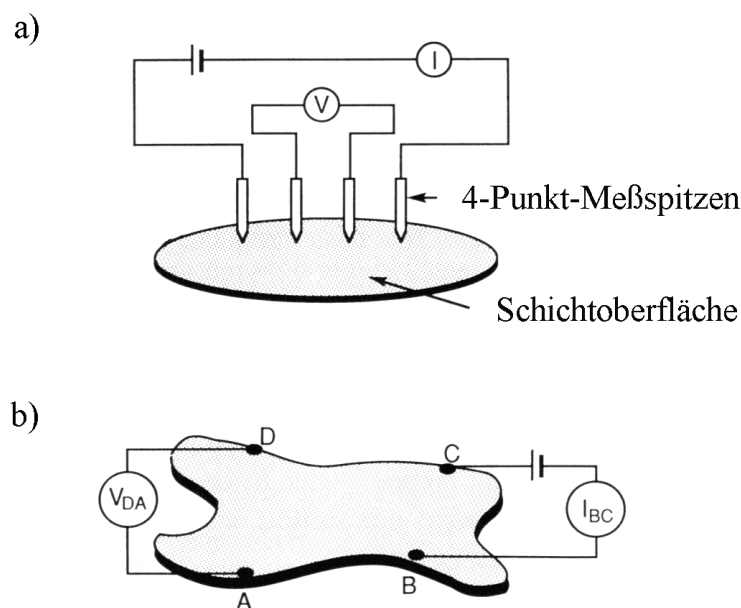


Abb. 4: a) Prinzip der 4-Punkt-Messung mit festgelegter Probengeometrie; b) Prinzip der van der Pauw-Messung unter Erweiterung auf beliebige Probengeometrie [12]

Über die beiden äußeren Kontakte wird ein konstanter Strom  $I$  geschickt und der sich ergebende Potentialabfall  $U$  zwischen den beiden inneren Elektroden gemessen. Anzeigt wird der Widerstand  $R_0 = U/I$ . Durch diese stromlose Meßmethode können Kontaktwiderstände weitgehend unterdrückt werden. Dennoch kommt es gerade bei schlecht leitfähigen Proben oft zu Meßschwierigkeiten, deren genaue Ursache eventuell in Metall-Halbleiter-Übergängen (Schottky-Kontakten) zu suchen ist. Für den Spezialfall einer lateral unendlich ausgedehnten, dünnen Schicht läßt sich für die Randbedin-

gung, daß der Abstand  $L$  der Elektroden zum Probenrand größer ist als der dreifache Abstand  $s$  der Elektroden untereinander und unter Einbeziehung der Probengeometrie und der Potentialverteilung in der Schicht, aus dem gemessenen Widerstandswert  $R_0$  der Flächenwiderstand  $R$  berechnen. Daher die Bedingung, daß die Proben bei dem gewählten Elektrodenabstand nicht weniger als 25 mm Kantenlänge haben sollen. Der Abstand der Elektroden geht dabei nicht mit in das Ergebnis ein, jedoch müssen die Elektrodenabstände auf  $\pm 5\%$  Genauigkeit eingehalten werden, um der obigen Schichtgeometrie zu genügen. Aus der Theorie [63][64] ergibt sich dann für die Umrechnung in den Flächenwiderstand  $R$

$$\rho = \frac{\pi \cdot d \cdot R_0}{\ln 2} = 4,53 \cdot d \cdot R_0 \quad (11)$$

$$R = 4,53 \cdot R_0 \quad (12)$$

mit  $d$  als Schichtdicke. Um Schichtunregelmäßigkeiten zu eliminieren, wurden 7 Messungen über die gesamte Probe verteilt durchgeführt.

#### **4.2.2.3 Van der Pauw-Messung**

Die Berücksichtigung von Schichtinhomogenitäten erfolgt bei der van der Pauw-Methode [65], die die Vermessung von Proben mit beliebiger Geometrie erlaubt (Abb. 4). Auch hier werden Kontaktwiderstände eliminiert, doch hat sich bei Messungen mit aufliegenden Silberkontakten gezeigt, daß sehr häufig kein Kontakt zustande kommt. Eine Erklärung ist eventuell in der oberflächlichen Oxidation sowohl der  $\text{SnO}_2$ -Schicht, als auch der Silberelektroden zu suchen. Möglicherweise spielt aber auch hier der bereits oben erwähnte Schottky-Kontakt eine Rolle. Die Kontaktschwierigkeit konnte dadurch umgangen werden, daß vier Stücke einer Kupferlitze mit Hilfe eines Silber-Leitklebers (feinverteiltes Silber in einem Epoxidkleber) in die Ecken eines etwa  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  großen Probenstücks geklebt wurden. Die Aushärtung erfolgte etwa 1 h lang bei  $100^\circ\text{C}$  im Trockenschrank. Nach Anlöten der Litzen an die Kontakte der Meßapparatur konnten keine Kontaktprobleme mehr beobachtet werden. Vor allem im Hinblick auf die folgende Hall-Messung war dies von großer Wichtigkeit.

#### **4.2.2.4 Hall-Messung**

Eine Auftrennung der elektrischen Leitfähigkeit in Ladungsträgermobilität und -dichte kann durch den Hall-Effekt erreicht werden. Sie stellt ein wichtiges Hilfsmittel zur

Untersuchung elektrisch leitfähiger Schichten dar, da so Einflüsse der Dotierung oder der Morphologie erkannt werden können. Bei der verwendeten Meßapparatur geht der Messung immer eine van der Pauw-Messung voraus, da die spez. Leitfähigkeit in die Berechnungen der obigen Größen eingeht. Eine über die in Kap. 4.2.2.3 beschriebene Probenvorbereitung hinausgehende Präparation entfällt somit.

Die Apparatur ist mit einem 0,35 T-Magneten ausgestattet, der über ein programmierbares Netzgerät versorgt wird. Die Stärke des Magnetfeldes wird mit einer Hall-Sonde überwacht. Während der etwa 1 minütigen Hall-Messung wird die Stärke des Magnetfeldes als konstant angenommen, worauf unter anderem die große Fehlerbreite der Meßwerte zurückzuführen ist. Es wurden deshalb bei vier verschiedenen Stromstärken im Linearitätsbereich gemessen und jeweils vier Messungen durchgeführt. Von jeder Probe lagen somit mindestens 16 Meßwerte vor, von denen offensichtliche Fehler (beispielsweise Mobilitäten über  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) eliminiert wurden. Die restlichen Werte wurden statistisch gemittelt. Da der Magnet während der Messung sehr warm wird, wurden zur Umgehung der aufwendigen Kühlung mittels des Joule-Thomson-Effektes alle Messungen bei 323 K durchgeführt, was aber aufgrund des großen Bandabstandes nur einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Leitfähigkeit ausübt.

#### **4.2.2.5 Transmissionsmessung**

Neben den elektrischen Eigenschaften sind auch die optischen Parameter von Bedeutung für den Einsatz der TCO. So sind vor allem die Transparenz im Sichtbaren und der Verlauf der Plasmakante für die IR-Reflexion von Interesse. Die Bestimmung von Lage und Steilheit der Plasmakante ermöglicht zudem die Überprüfung der Ladungsträgermobilität und -dichte mit Hilfe von Gl. (8). Die Messung erfolgte jeweils zusammen mit dem Substrat (Tempax<sup>®</sup>) gegen Luft als Referenz in 90°-Einstrahlung. Auf diese Weise wird zwar die Transparenz an sich vermindert, doch wäre eine Eliminierung der Reflexion des Glases nur durch Berechnung des Interferenzsystems Schicht-Substrat möglich. Die alleinige Subtraktion des Glasuntergrundes ist aufgrund der Reflexionsverminderung durch die SnO<sub>2</sub>-Schicht nicht möglich.

#### **4.2.2.6 Streifende Röntgenbeugung (XRD)**

Die Röntgenbeugung stellt ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung der Morphologie der Schichten dar. So erhält man Aufschlüsse über die Art der vorhandenen Phasen, deren Kristallitgröße und über Texturen. Die kristallographische Charakterisierung dünner Schichten auf Glassubstraten mittels Röntgenbeugung in konventioneller Bragg-

Brentano-Anordnung scheitert aber im allgemeinen an dem geringen Signal-Rausch-Verhältnis. Die Eindringtiefe der verwendeten Röntgenstrahlung ist bedeutend größer als die Dicke der zu untersuchenden Schicht, so daß von der Schicht selbst kaum Reflexe erzeugt werden.

Man geht deshalb zur streifenden Röntgenbeugung über und läßt die Röntgenstrahlung (hier Cu-K<sub>α</sub>) unter einem flachen Winkel von 0,2 - 2° einfallen. Durch Variation des Einfallswinkels ist es somit möglich, den Absorptionsweg der Röntgenstrahlung in der Schicht zwischen einigen Nanometern (Totalreflexion) und einigen Mikrometern einzustellen. Der optimale Einstrahlwinkel ist von Art und Dicke der Schicht abhängig. Bei Vielschichtsystemen können durch Veränderung des Einstrahlwinkels Rückschlüsse auf das röntgenographische Tiefenprofil und über den Brechungsindex gezogen werden. Eine spezielle Probenvorbereitung ist wie bei der konventionellen Röntgenbeugung nicht notwendig. Die Messung wurde mit einem Dünnschichtaufsatz unter Verwendung eines Szintillationszählers durchgeführt.

Die Methode wurde in dieser Arbeit hauptsächlich dazu benutzt, die Kristallitgröße zu bestimmen und eine eventuell vorhandene Textur zu erkennen. Zur Ermittlung der Kristallitgröße reichte es dabei aus, jeweils die drei stärksten Reflexe des Cassiterit aufzunehmen. Die Auswertung erfolgte mit der Software des Geräteherstellers. Dazu wurde zunächst der Untergrund der Peaks (hauptsächlich vom amorphen Substrat) berechnet und anschließend subtrahiert. Da die Reflexe mit starkem Rauschen beaufschlagt waren, mußte eine mathematische Glättung mit einer Schrittweite von 1° durchgeführt werden, um die anschließende Fit-Operation sinnvoll einsetzen zu können. Gefittet wurde mit einer Lawrence-Funktion und einem Pearson 7-Split. Die mittlere Kristallitgröße läßt sich mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. (13)) [66] berechnen,

$$H_B = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{D \cdot \cos \Theta} \quad (13)$$

in der  $H_B$  die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität darstellt.  $K$  ist ein Formfaktor, der vielfach als 1 festgesetzt wird.  $D$  ist die mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene,  $\Theta$  ist der Beugungswinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung. Die Größe 57,3 ist ein Umrechnungsfaktor, der sich aus der Messung von  $H_B$  in Winkelgraden ergibt.

#### 4.2.2.7 *Transmissions-Elektronenmikroskopie*

Einen weiteren Baustein zur Untersuchung der Morphologie liefert die Elektronenmikroskopie. Anfängliche Versuche Rasterelektronenmikroskopie (REM) anzuwenden, wurden dadurch erschwert, daß sich auf der Schichtoberfläche beim Besputtern ein strukturierter Goldfilm abschied, der die Morphologie der Schicht selbst verdeckte. Da aber ohnehin die Kristallinität untersucht werden sollte, wurden alle Aufnahmen mit Hilfe der HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) angefertigt.

Voraussetzung zur Anwendung der HRTEM ist eine Schichtdicke der Probe von etwa 20 - 40 nm. Dies kann beispielsweise durch aufwendige Ultramikrotomie erreicht werden. Nach Einbettung der Probe wird hierbei durch verschiedene Ausdünnmethoden die Schichtdicke entsprechend den Anforderungen verringert. Der hohe Aufwand läßt sich oft dadurch begründen, daß sowohl die Grenzfläche Substrat-Schicht als auch die Oberfläche der Schicht in die Betrachtung mit einbezogen werden können.

Da die Schichtdicken der angefertigten Schichten zwischen 20 und 50 nm lagen, bot sich ein zweites Verfahren an, bei dem mit Hilfe verdünnter Flußsäure (5%ig in Wasser) die Beschichtung abgelöst werden konnte. Die Flußsäure kriecht dabei zwischen Substrat und Schicht, so daß die abgelöste Schicht dann auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmt. Diese Methode ist zwar einfacher, jedoch ermöglicht sie nur die Betrachtung der Schicht selbst. Um Verunreinigungen des TEM zu vermeiden, muß die Schicht anschließend vorsichtig in deionisiertem Wasser HF-frei gespült werden. Als Träger für die empfindlichen Schichtfitter wurden Kupfernetze (400 square mesh) benutzt.

Es wurden sowohl Struktur- als auch Beugungskontrastaufnahmen zur Untersuchung herangezogen. Zur besseren Erkennung der kristallinen Bereiche wurden einige der Aufnahmen in einem „binary processing“ einer mathematischen Behandlung unterzogen. Ausgehend von einem Strukturbild wird eine Fourier-Transformation durchgeführt, anschließend werden die diffusen Bereiche (Halo) im Beugungsbild entfernt. Bei einer erneuten Fourier-Transformation erhält man dann wieder das modifizierte Bild des reziproken Raumes, in dem lediglich die Netzebenen sichtbar sind. Man darf allerdings nicht davon ausgehen, daß ungeordnete Bereiche amorphem Material zugeordnet werden können, denn es ist ebenso möglich, daß die Kristallite an diesen Orten ungünstig platziert waren. Aussagen über Verwachsungen und Kristallitgröße lassen sich jedoch sehr leicht gewinnen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Reaktionen der Zinn-Ausgangsverbindungen

Für die Stabilisierung der Lösungen sind Austauschreaktionen und Komplexbildungen von Wichtigkeit. Bei einigen der Lösungen traten beim Ansetzen Reaktionen auf, die eine Verwendung als Beschichtungslösung weitgehend verhinderten. Dies sind vor allem Gelierungen, Niederschläge und Auskristallisationen. Eine Beschreibung der beobachteten Reaktionen erfolgt zweckmäßig geordnet nach den Zinn-Ausgangsverbindungen.

#### 5.1.1 Sn-Alkoxide

Als Sn-Alkoxid wurde  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$  gewählt. Beim Lösen der Substanz in den verschiedenen Alkoholen findet ein Austausch der Alkoxid-Gruppen statt, so daß in den jeweiligen Alkoholen die zugehörigen Alkoxide vorliegen. Ermöglicht wird diese Reaktion, wenn der  $\text{pK}_s$ -Wert des Lösungsmittels niedriger ist als der des freigesetzten Alkohols [67], was für tert.-Butanol bei allen verwendeten Alkoholen der Fall ist. Weitere Vorteile von  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$  liegen in der leichten Handhabung und dem monomeren Auftreten im Feststoff, welches ein leichteres Lösen erlaubt. Eine Beschreibung der Lösungen und eine Angabe der molekularen Komplexität<sup>6</sup> der festen Alkoxide ist in der folgenden Tab. 4 zu finden. Mit zunehmender sterischer Beanspruchung durch die Alkoholgruppe, bilden die Alkoxide kleinere Cluster. In der Lösung selbst liegen die Verbindungen zwar solvatisiert vor, dennoch kann tendenziell auf die Aggregationsneigung der Alkoxide geschlossen werden. Die Reaktion mit Aceton dagegen verläuft zunächst unter Bildung eines gelben Gels, das mit zunehmendem Alter immer oranger und nach etwa 5 Tagen schließlich braun wird. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um Polymerisationsreaktionen handelt, die mit keinem definierten Umsatz verbunden sind.

Unstabilisierte Alkoxid-Lösungen werden bereits durch geringe Mengen Wasser hydrolysiert und beginnen zu gelieren. Sie sind für Beschichtungen nicht geeignet, da die Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften nur sehr schwer gewährleistet werden kann und die Lösung zu schnell geliert.

---

<sup>6</sup> Die molekulare Komplexität gibt die Anzahl an Alkoxidmonomeren an, die im Festkörper zu Clustern zusammengelagert sind

**Tab. 4: Charakterisierung der in situ-Herstellung der Alkoxide aus Sn(<sup>t</sup>BuO)<sub>4</sub>**

Alkoxid	Herstellung aus Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	Aussehen der Lösung im entspr. Alkohol	WS-Zusatz	AcAcH-Zusatz	Molekulare Komplexität [67]
Sn(MeO) <sub>4</sub>	stark exotherm	weißer Niederschlag	weißer Nschl.	weißer Nschl.	4,1
Sn(EtO) <sub>4</sub>	stark exotherm	gelbe Lösung	weißer Nschl.	klar, gelb	4,0
Sn(PrO) <sub>4</sub>	exotherm	gelbe Lösung	festes Gel	klar, gelb	3,85
Sn(iPrO) <sub>4</sub>	exotherm	goldgelbe Lösung, weißer Niederschlag	gelartig, rosa	rosa Nschl.	3,1
Sn(BuO) <sub>4</sub>	exotherm	gelbe Lösung	festes Gel	klar, gelb	3,7

Der Zusatz der Komplexbildner äußert sich im Falle der organischen Carbonsäuren Oxalsäure, L(+)-Weinsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure in der Bildung eines voluminösen, gelartigen Niederschlags, der bei Oxalsäure erst im Laufe der Zeit entsteht. Im Falle der Citronensäure löst sich dieser bei einer Zinnkonzentration von 0,2 mol/l rasch wieder auf. Bei L(+)-Weinsäure ist ein Verschwinden des Niederschlags dagegen erst nach etwa 10 Tagen zu beobachten. Bei Bernsteinsäure bleibt die voluminöse Fällung sogar bestehen.

Triethanolamin und Ethylendiamin sowie die Ketone Acetylaceton und Diacetonalkohol bilden keine Niederschläge mit Zinnalkoxiden, doch ist sowohl bei Triethanolamin als auch bei Acetylaceton und Diacetonalkohol eine intensiv goldgelbe Farbe zu beobachten, die auf eine Komplexbildung auch in diesen Fällen schließen lässt

### 5.1.2 SnCl<sub>4</sub>

Bei der Zugabe von SnCl<sub>4</sub> zu den Alkoholen findet ebenfalls eine exotherme Reaktion statt. Unter heftiger HCl-Entwicklung wird vermutlich ein HCl-stabilisierter Komplex der ungefähren Zusammensetzung SnCl<sub>2</sub>(EtO)<sub>2</sub> · 2 HCl gebildet. In der Literatur gibt es zwar Hinweise auf Alkoholat-Komplexe [68] des SnCl<sub>4</sub>, die aus stöchiometrischen Ansätzen hervorgehen, doch spricht das freiwerdende HCl eher für den gemischten Komplex. Der hohe Anteil an freiem HCl in der Lösung könnte auch der Grund für das Entweichen von Antimon aus der komplexandenfreien SnCl<sub>4</sub>-Lösung (JP548) durch Bildung von SbCl<sub>3</sub> sein. Auch mit Aceton ist eine stark exotherme Reaktion unter Siedebeginn feststellbar.



Die ethanolische Zinntetrachlorid-Lösung bildet mit Aminen einen feinkörnigen weißen Niederschlag. Zuzuschreiben ist diese Ausfällung vermutlich der Reaktion des basischen Amins mit dem HCl der Lösung unter Bildung quartärer Ammoniumionen, die aufgrund ihrer ionischen Struktur in ethanolischer Lösung schwerlöslich sind. Die gravimetrische Auswertung des Niederschlags aus  $\text{SnCl}_4$  und Triethanolamin entspricht einer Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ , wobei die Masse des Niederschlags direkt von der Konzentration an Triethanolamin abhängt. Die übrigen Komplexbildner bilden stabile, klare Lösungen mit  $\text{SnCl}_4$ .

### 5.1.3 $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$

Von  $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$  wurden lediglich ethanolische Lösungen angesetzt. Die Verbindung löst sich sehr gut ohne starke exotherme Reaktion unter schneller Solvatolyse, wobei aber nur die beiden Acetat-Reste gegen Ethoxid ausgetauscht werden. Die freiwerdende Essigsäure setzt sich mit dem Ethanol im Laufe der Zeit zum Essigsäureethylester um, der am fruchtartigen Geruch erkennbar ist. Die Reinheit des an sich farblosen Eduktes ist aber gering, bedingt durch den Herstellungsprozeß [69][70] aufgrund der Trocknung bei erhöhter Temperatur und der dabei beginnenden Zersetzung. Eine Filtration der leicht braunen Lösung mit einem 0,2  $\mu\text{m}$ -Filter ist erforderlich.

$\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$  bildet nur mit Acetylaceton einen weißen Niederschlag. In einer gleichartigen Lösung von 0,1 mol/l konnte die Bildung von Kristallen beobachtet werden. Eine Analyse der Kristalle wurde nicht durchgeführt. Von allen untersuchten Lösungssystemen stellt  $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$  die feuchtigkeitsempfindlichste Verbindung dar. Schon geringe Schwankungen der Luftfeuchtigkeit während des Spin-Coating verursachten Trübungen, die unter gleichen Bedingungen bei anderen stabilisierten Precursoren nicht beobachtet werden konnten. Eventuell macht sich auch das bei der Veresterung freiwerdende Wasser hier bemerkbar.

### 5.1.4 $\text{Sn}(\text{OAc})_4$

Zinntetraacetat ist in Ethanol nicht vollständig löslich, sondern bildet je nach Konzentration eine trübe Lösung beziehungsweise eine Suspension. Auch nach zweiwöchigem Rühren ist eine Auflösung nicht zu beobachten. Erhitzt man die Suspension aber 30 min unter Rückfluß, so bildet sich eine klare Lösung, die beim Erkalten zu einem Gel erstarrt. Der Geruch nach Essigsäureethylester ist auch hier wahrnehmbar. Das bei der Veresterungsreaktion freiwerdende Wasser bewirkt die Kondensation des gebildeten  $\text{Sn}(\text{EtO})_4$ , weshalb die Zugabe des Komplexanden vorteilhaft vor dem

Erhitzen geschieht. Um Unterschiede zwischen der Suspension und dem Gel in der Qualität der Beschichtung und den elektrischen Eigenschaften festzustellen, wurden beide Systeme eingesetzt.

### 5.1.5 SnCl<sub>2</sub>

Ebenso wie SnCl<sub>4</sub>, bildet auch die ethanolische Lösung von SnCl<sub>2</sub> mit Triethanolamin und Ethylendiamin einen voluminösen weißen Niederschlag. Eine Analyse der Fällung wurde nicht durchgeführt, aber auch hier ist von der Bildung eines quartären Ammoniums auszugehen. Auf die Zugabe von Sb(OEt)<sub>3</sub> reagiert die unstabilierte SnCl<sub>2</sub>-Lösung als einzige mit der Bildung eines feinkörnigen weißen Niederschlags, der vermutlich unlöslichem Sn(II)-Ethoxid [71] zuzuschreiben ist. Der Niederschlag löst sich nach Hinzufügen von L(+)-Weinsäure vollständig auf. Bernsteinsäure und Acetylaceton sind dagegen nicht in der Lage, die entstandene Fällung wieder aufzulösen.

### 5.1.6 Sn(II)-2-ethylhexanoat

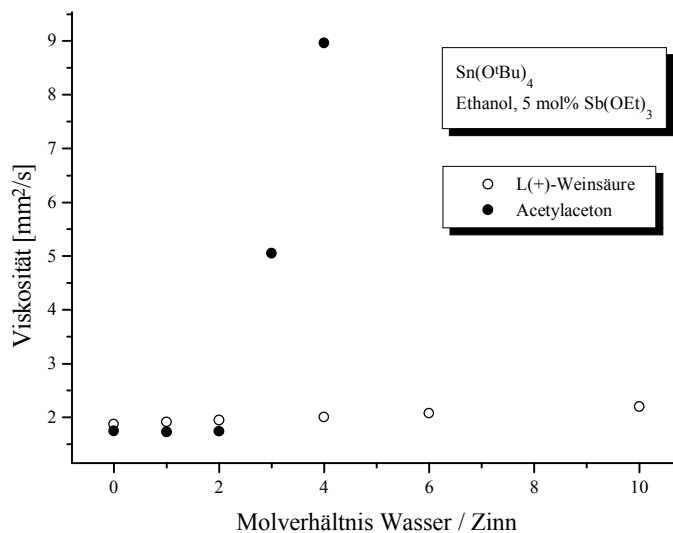
Im Falle der ethanolischen Sn(II)-2-ethylhexanoat-Lösung ist bei Zugabe der organischen Di- und Tri-Carbonsäuren die Bildung einer milchigen Suspension bzw. eines Niederschlages zu beobachten. Mit den Aminen und Ketonen treten keine Fällungen auf.

## 5.2 Charakterisierung der Lösungen

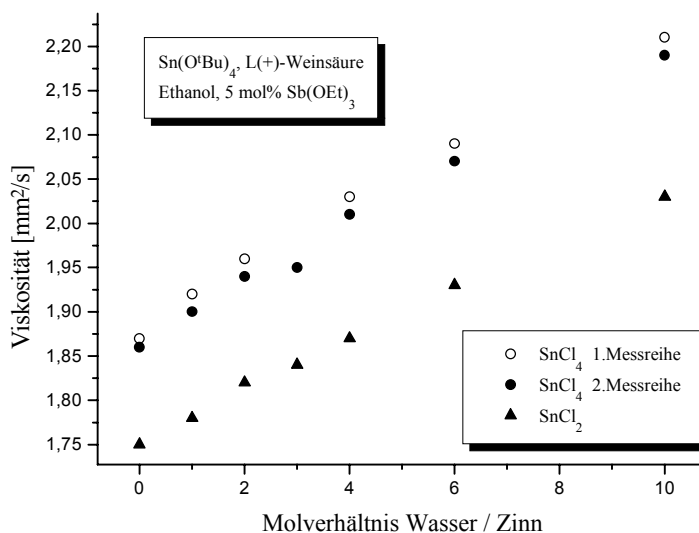
### 5.2.1 Viskosität

Das Hauptaugenmerk bei der Auswertung der Viskosität lag auf der Variation des Wassergehalts bei ansonsten gleichen Lösungsbestandteilen. So wurde besonders die Stabilisierung der Lösungen bei Zugabe von Wasser beobachtet. Es ergeben sich Unterschiede sowohl in der Qualität der Stabilisierung, als auch in deren Ausmaß. So wird im Falle des Sn(<sup>t</sup>BuO)<sub>4</sub> bei Acetylaceton-Stabilisierung ein exponentieller Anstieg der Viskosität beobachtet, der ab einem Molverhältnis Wasser / Zinn von 5:1 zur Ausfällung führt. Ein Gel bildet sich schon bei 3 Äquivalenten Wasser, doch kann dieses durch Rühren fließfähig gehalten werden und bleibt somit beschichtungsfähig. Der Verlauf der Viskosität ist zusammen mit der L(+)-Weinsäure-stabilisierten Lösung in Abb. 5 zusammengestellt.

Die L(+)-Weinsäure-haltige Lösung zeigt ebenfalls ein Ansteigen der Viskosität und damit vermutlich der Teilchengröße bzw. des Vernetzungsgrades, doch liegt hier ein linearer Verlauf vor. Die Hydrolyse unterbleibt nahezu vollständig. Ähnlichen Verlauf besitzen auch die für die Systeme  $\text{SnCl}_4$  / L(+)-Weinsäure bzw.  $\text{SnCl}_2$  / L(+)-Weinsäure in Abb. 6 aufgezeigten Viskositäten. Ein linearer Anstieg ist für beide Systeme zu beobachten, wobei Unterschiede in den Steigungen und damit in der Komplexstabilität vorhanden sind.

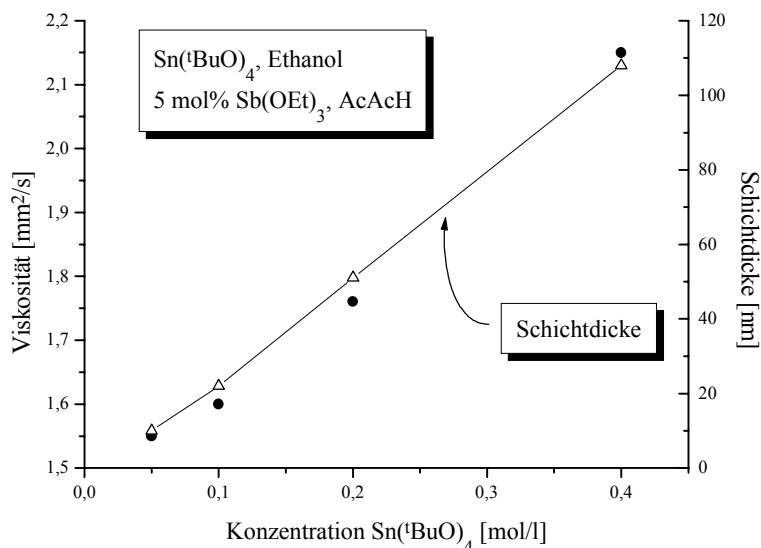


**Abb. 5:** Änderung der Viskosität von verschiedenen stabilisierten Sn-Alkoxid-Lösungen mit dem Wassergehalt



**Abb. 6:** Änderung der Viskosität für L(+)-Weinsäure-stabilisierte Lösungen von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SnCl}_2$  mit dem Wassergehalt

Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität Acetylaceton-stabilisierter  $\text{Sn}(\text{EtO})_4$ -Lösungen im Bereich von 0,05 bis 0,4 mol/l (Abb. 7) zeigten ebenso einen linearen Anstieg. Durch den gesteigerten Feststoffanteil wird der Vernetzungsgrad in der Lösung folglich kaum beeinflusst.



**Abb. 7:** Änderung der Viskosität einer Acetylaceton-stabilisierten Sn-Alkoxid-Lösung in Ethanol mit der Zinnkonzentration

Viele der untersuchten Lösungen zeigten thixotrope<sup>7</sup> Eigenschaften, was die Messung oft erschwerte. Dies kann ein Hinweis auf teilweise vernetzte Bereiche in der Lösung, möglicherweise auch zwischen größeren Aggregaten sein. Das Phänomen ist besonders bei  $\text{SnCl}_2$ -Lösungen zu beobachten.

### 5.2.2 DTA / TG

Informationen über Vorgänge und Reaktionen in der Trocknungsphase und während der Ausbildung der Schicht sind notwendig zur Beurteilung der Eignung von Stabilisatoren. Der Komplex muß einerseits so stabil sein, daß er die Bestandteile der Lösung in der Schicht zurückhält, andererseits muß er unterhalb der Ausbildungstemperatur vollständig und rückstandsfrei zerfallen. Die thermische Analyse bietet eine Möglichkeit, Umwandlungen, Reaktionen und eventuell zurückbleibende organische Reste zu untersuchen.

<sup>7</sup> Unter Thixotropie versteht man die reversible Eigenschaft von Gelen, sich bei Einwirkung mechanischer Kräfte zu verflüssigen und sich bei nachlassender Beanspruchung wieder zu verfestigen

Um die erhaltenen Diagramme der DTA besser vergleichen zu können, sind sie jeweils in Gruppen gleicher Precursor zusammengefasst. Auf diese Weise können Verschiebungen in der Reaktionstemperatur und Unterschiede im Auftreten von Peaks wesentlich leichter verfolgt werden. Eine Zusammenstellung aller angefertigten DTA / TG-Bestimmungen wird im Anhang geliefert.

### Referenzsubstanzen

Um bei den Proben auftretende Reaktionen besser zuordnen zu können, wurden SnO, SnO<sub>2</sub> (Abb. 8), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Abb. 9) als Referenzsubstanzen untersucht. Bei SnO findet eine Oxidation zu SnO<sub>2</sub> statt, deren formelle Zwischenstufen in Tab. 5 wiedergegeben sind. Die hier angegebenen Summenformeln sollen weder den Charakter einer realen Verbindung besitzen, noch soll ihnen eine Stabilität zugesprochen werden. Es geht lediglich darum, den ungefähren Ablauf einer derartigen Oxidation aufzuzeigen.

**Tab. 5: Zuordnung von Mischoxiden zu den Gewichtszunahmen bei SnO**

Peak	Mischoxid	Summenformel	theoretische Gewichtszunahme [%]	gemessene Gewichtszunahme [%]
1	3 SnO · SnO <sub>2</sub>	Sn <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	2,96	2,83
2	2 SnO · SnO <sub>2</sub>	Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,96	3,85
3	SnO · 2 SnO <sub>2</sub>	Sn <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	7,92	7,71
4	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	11,9	10,8

Die Temperaturbehandlung von SnO<sub>2</sub> läßt dagegen keine Reaktion bis 1000°C erkennen. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird bei etwa 608°C zu einer Verbindung der Zusammensetzung Sb<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (2 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) oxidiert. Antimon(V)-Oxid wird zunächst bis 650°C zu Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und anschließend stufenweise bis zum Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) reduziert. Bei etwa 800°C findet eine endotherme Reaktion statt.

Die Zuordnung von etwaigen Summenformeln im Falle der untersuchten Proben ist nicht sinnvoll, da es sich oft um gelartige Systeme handelt. Von Giuntini et al. [46] wurde der Versuch für Sn(IV)-butoxid-Gele unternommen, wobei eine Zuordnung zu definierten Spezies angegeben ist, welche aber aufgrund von Abweichungen zwischen theoretischem und gefundenem Gewichtsverlust fraglich ist. Die thermogravimetrische

Analyse wird in der vorliegenden Arbeit für Lösungen als vergleichende Meßmethode angesehen, nicht als quantifizierende.

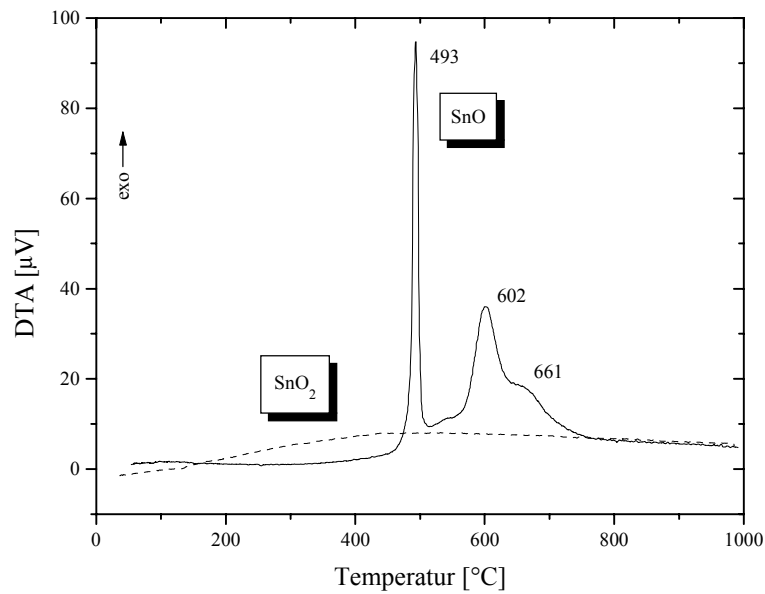


Abb. 8: DTA-Signale der Referenzproben SnO und SnO<sub>2</sub>

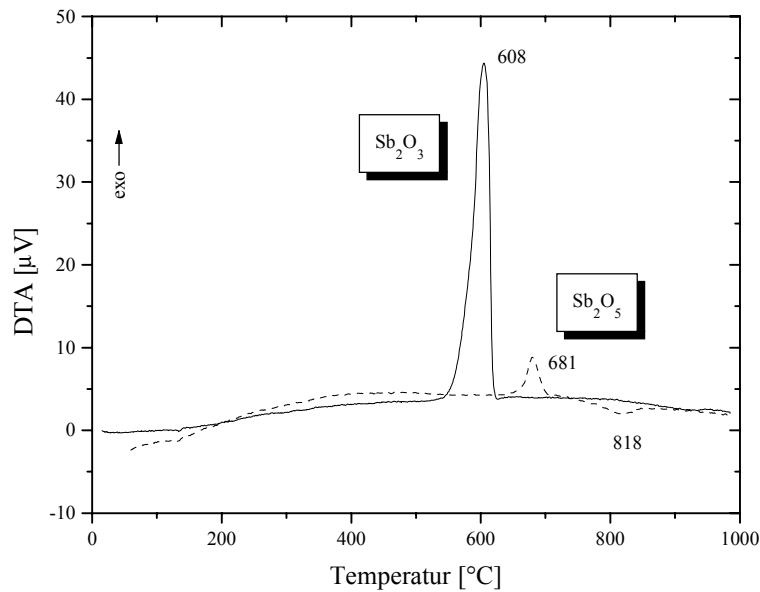
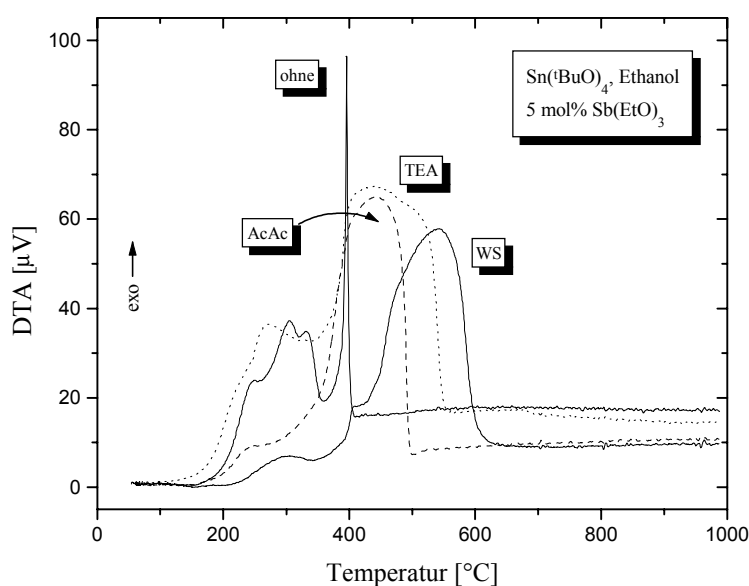


Abb. 9: DTA-Signale der Referenzproben Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### Sn-Alkoxide

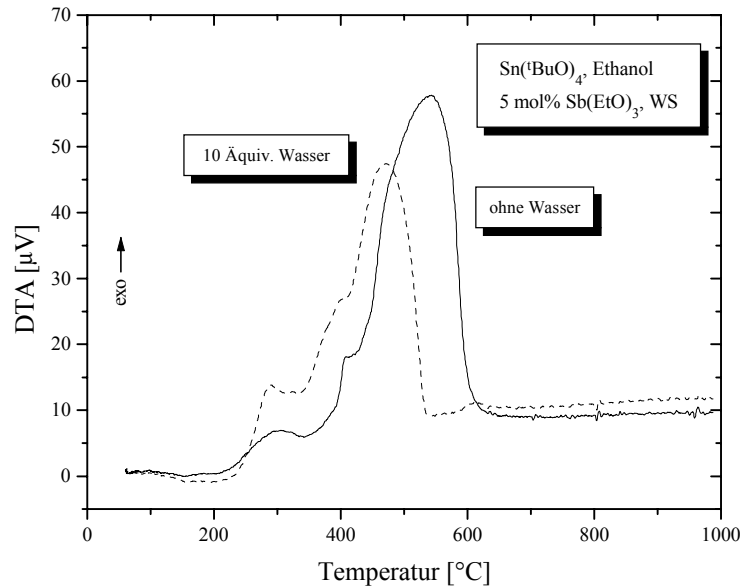
So erkennt man für den Fall der Sn-Alkoxid-Lösungen (Abb. 10), daß die Stärke der gebildeten Komplexe je nach verwendetem Stabilisator unterschiedlich groß ist. Der

hauptsächliche Gewichtsverlust ist im Temperaturbereich zwischen 150 - 350°C zu finden. Bei der unstabilierten Lösung (JP582) treten im wesentlichen vier Peaks auf, die auch bei den stabilisierten Lösungen vorkommen. Zusätzlich tritt bei letzteren noch eine Reaktion bei höherer, für jeden Komplexbildner charakteristischen Temperatur auf. Die Reaktion verläuft über einen sehr breiten Temperaturbereich von etwa 150°C. Der Gewichtsverlust liegt hier zwischen 0,5 und 5%, was darauf schließen läßt, daß an dieser Stelle der größte Teil der Netzwerkbildung schon abgeschlossen ist und nur noch anhaftende bzw. eingeschlossene organische Reste oxidiert werden und als CO<sub>2</sub> entweichen.

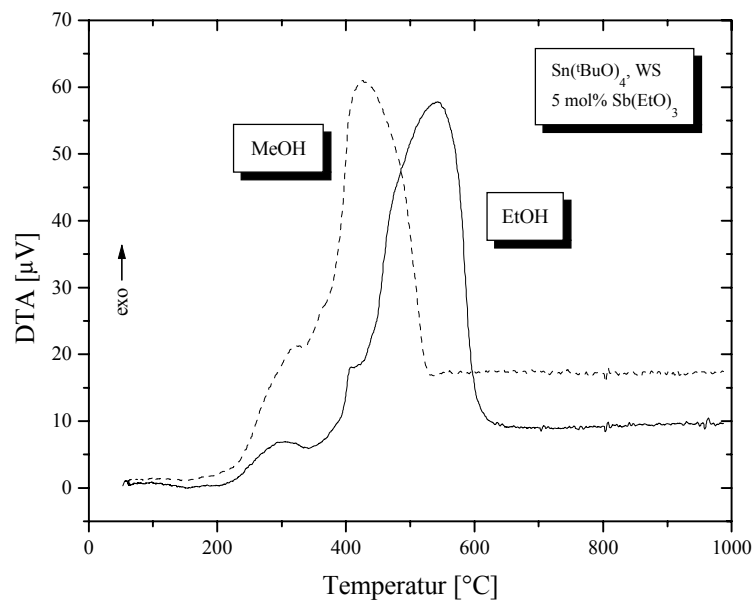


**Abb. 10: DTA-Signale verschieden stabilisierter Sn(<sup>t</sup>BuO)<sub>4</sub>-Lösungen in Ethanol; zusatzfrei (JP582), L(+)-Weinsäure (JP500), Triethanolamin (JP504) und Acetylaceton (JP506)**

Der Zusatz von Wasser bewirkt eine signifikante Änderung des thermischen Verhaltens von L(+)-Weinsäure-stabilisierten Sn(<sup>t</sup>BuO)<sub>4</sub>-Lösungen (Abb. 11). Bis zu etwa 500°C ist das Verhalten der beiden Lösungen nahezu identisch. Bei 550°C besitzt die wasserfreie Lösung (JP500) einen sehr ausgeprägten Peak, der den benachbarten Peak bei 420°C nahezu vollständig verdeckt. Eine mögliche Erklärung dieser Erscheinung besteht darin, daß die Hydrolyse des L(+)-Weinsäure-Komplexes durch das Wasser unter Bildung vernetzter Sn-Hydroxid-Oxide fortschreitet, welche im Innern weitgehend frei von gebundenen organischen Resten sind. Der sehr kleine exotherme Peak der gleichen Probe bei ca. 600°C spricht keineswegs gegen diese Annahme, wenn man berücksichtigt, daß größere Aggregate L(+)-Weinsäure in Poren und an der Oberfläche anlagern können.



**Abb. 11:** DTA-Signale einer wasserfreien (JP500) und einer wasserhaltigen (JP512) Lösung von L(+)-Weinsäure-stabilisiertem  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$  in Ethanol



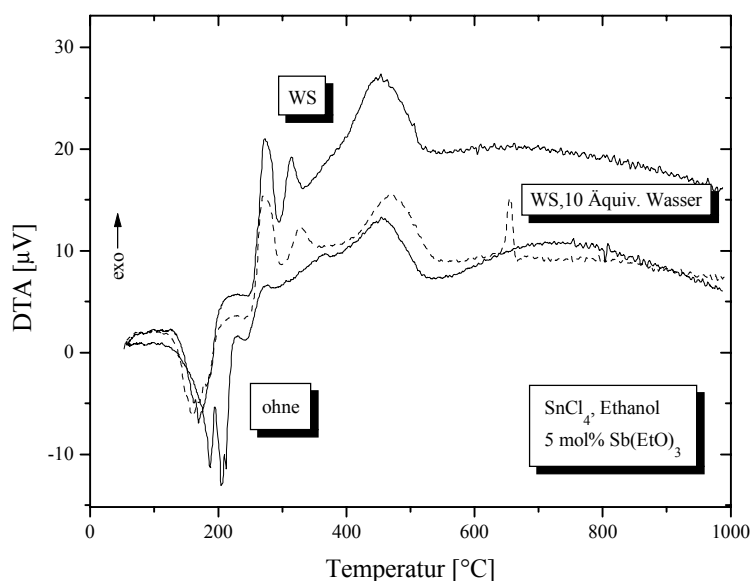
**Abb. 12:** DTA-Signale zweier L(+)-Weinsäure-stabilsierter  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösungen in Methanol (JP519) und Ethanol (JP500)

Die methanolische  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösung (Abb. 12) zeigt eine deutlich frühere Oxidation der organischen Reste als die ethanolische Lösung. Das Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß die Methoxy-Gruppe gegenüber der Ethoxy-Gruppe viel kleiner ist und deshalb leichter abgespalten werden kann. Die Poren des Aerogels sind im Falle des Methanols kleiner und können sich beim Sintern leichter schließen [60].



## SnCl<sub>4</sub>

Im Falle der SnCl<sub>4</sub>-haltigen Lösungen (JP548, JP531, JP547, JP539) (Abb. 13) besteht eine Abweichung vom Verhalten der Alkoxid-Proben im Auftreten von mehreren endothermen Peaks im Bereich von 100 - 250°C. Es handelt sich hierbei vermutlich um Verdampfungsprozesse, bei denen komplexgebundenes EtOH und evtl. HCl freigesetzt wird. Bei der zusatzfreien Lösung (JP548) findet die Freisetzung bei höheren Temperaturen statt als bei den beiden L(+)-Weinsäure-haltigen. Der Zusatz von L(+)-Weinsäure bewirkt das Auftreten eines zusätzlichen Peaks bei etwa 320°C.

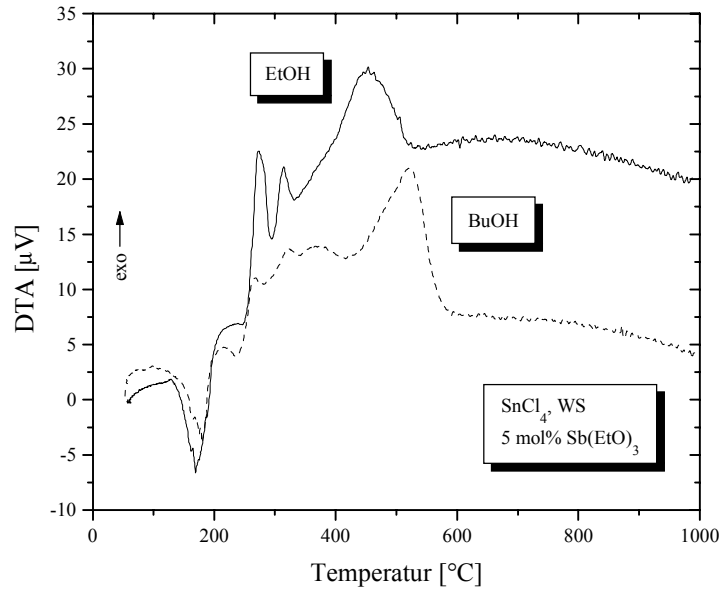


**Abb. 13:** DTA-Signale von ethanolischen SnCl<sub>4</sub>-Lösungen ohne (JP548), mit L(+)-Weinsäure-Stabilisierung (JP531) und mit zusätzlich 10 Äquivalenten Wasser (JP547)

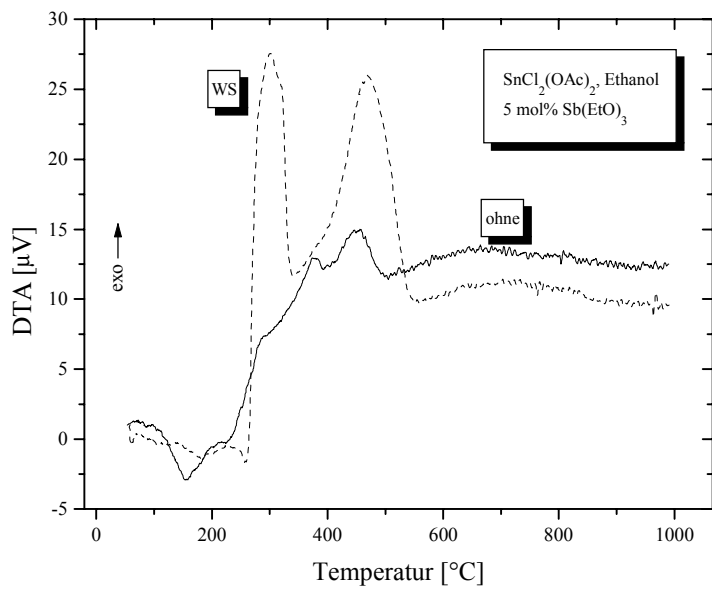
Eine auffällige Änderung im Verhalten der L(+)-Weinsäure-haltigen Lösung durch Zugabe von Wasser ist durch einen zusätzlichen Peak bei 670°C gegeben, dessen Herkunft nicht vollständig erklärt werden kann. Eventuell kann diese Reaktion einer Verbindung der Zusammensetzung Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub> zugeschrieben (vgl. Abb. 9 für Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 681°C), was wiederum bedeuten würde, daß durch den Wasserzusatz eine Phasenseparation auftritt. Der Gewichtsverlust von etwa 0,5% spricht für eine weitere Reduktion des Oxids. Desweiteren ist eine Verschiebung des Peaks bei 450°C um etwa 20°C zu beobachten. Eine starke Zersetzungsphase wie bei Sn(<sup>t</sup>BuO)<sub>4</sub> tritt nicht auf.

Beim Austausch von Ethanol gegen 1-Butanol (Abb. 14) läßt sich eine starke Verschiebung der Ausbrenntemperatur um fast 100°C erkennen. Dieses Verhalten wird plausibel, wenn man bedenkt, daß 1-Butanol aufgrund seiner Kettenlänge größere Poren bildet [60], deren Schließung unter Freisetzung von 1-Butanol wesentlich schwieriger

ist, als für die kleineren Poren des „ethanolischen“ Films. Die übrigen Peaks zeigen keine wesentliche Verschiebung.



**Abb. 14:** DTA-Signal von L(+)-Weinsäure-stabilisiertem  $\text{SnCl}_4$  in ethanolischer (JP531) und butanolischer (JP539) Lösung



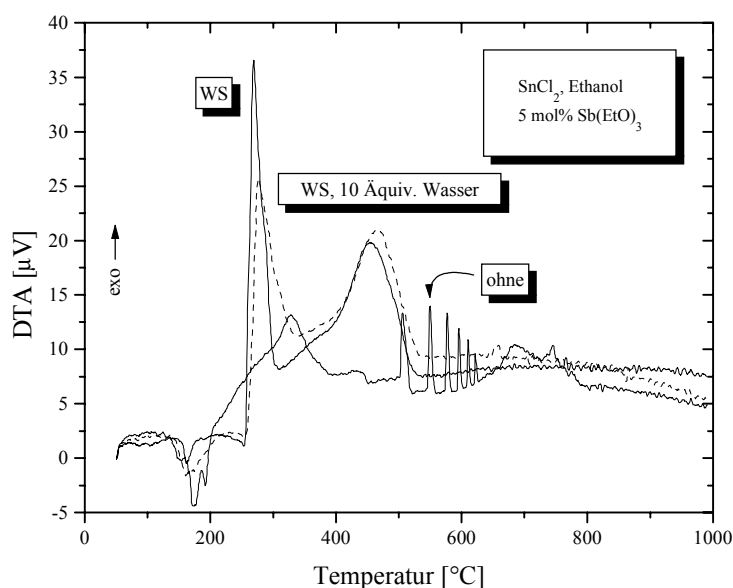
**Abb. 15:** DTA-Signale von ethanolischen  $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$ -Lösungen ohne (JP551) und mit L(+)-Weinsäure-Stabilisierung (JP5549)

## $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$

Übereinstimmungen mit dem thermischen Verhalten von  $\text{SnCl}_4$  ergeben sich für die Betrachtung von  $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$  (Abb. 15). So zeigt sich eine, wenn auch schwächere, endotherme Phase bei etwa  $170^\circ\text{C}$ , die einen ähnlichen Aufbau der Komplexe vermuten läßt. Für die L(+)-Weinsäure-stabilisierte Lösung (JP551) existieren bei Temperaturen um  $300^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  zwei ausgeprägte Peaks. Ersterer ist in einem engeren Temperaturintervall zu finden, als dies bei  $\text{SnCl}_4$  der Fall ist. Ein leichter Shift zu höheren Temperaturen ist zu verzeichnen.

## $\text{SnCl}_2$

Ein komplexes thermisches Verhalten zeigt  $\text{SnCl}_2$  (Abb. 16). Während die zusatzfreie Probe nach einem schwachen endothermen Signal bei  $150^\circ\text{C}$  einen Peak bei  $280^\circ\text{C}$  und eine breite exotherme Phase zwischen  $400$  und  $500^\circ\text{C}$  besitzt, können für die L(+)-Weinsäure-stabilisierte Probe nicht weniger als zehn exotherme Signale verzeichnet werden.



**Abb. 16:** DTA-Signale von ethanolischen  $\text{SnCl}_2$ -Lösungen ohne Stabilisierung (JP569), mit L(+)-Weinsäure (JP561) und mit zusätzlich 10 Äquivalenten Wasser (JP568)

Auffällig ist besonders eine Reihe scharfer Peaks von  $500$  bis  $630^\circ\text{C}$  mit abnehmendem Abstand. Ein breiter Bereich von  $650$  bis  $800^\circ\text{C}$  schließt sich daran an. Zwischen  $200$  und  $500^\circ\text{C}$  unterscheidet sich die L(+)-Weinsäure-Probe deutlich von den beiden anderen, indem sich der starke Peak bei  $280^\circ\text{C}$  breit über einen Bereich von  $200$  bis  $400^\circ\text{C}$  ausdehnt. Ein kleinerer Peak ist noch bei  $450^\circ\text{C}$  zu finden.

Wasserzusatz ergibt dagegen wieder einen Verlauf, wie er von der nicht stabilisierten Lösung her bekannt ist. Auch hier tritt wie bei der wasserhaltigen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung ein Peak bei  $640^\circ\text{C}$  auf, doch ist eine Zuordnung zu Peaks der Referenzsubstanzen nicht eindeutig durchführbar.

### Sn(II)-2-ethylhexanoat

Wie aus Abb. 17 für Sn(II)-2-ethylhexanoat hervorgeht, kann für den Fall der Acetylaceton-Zugabe nicht von einer stabilen Wechselwirkung ausgegangen werden. Der Verlauf unterscheidet sich kaum von der zusatzfreien Probe. Die entsprechende L(+)-Weinsäure-Lösung konnte nicht eingesetzt werden, da sich ein Niederschlag bildete.

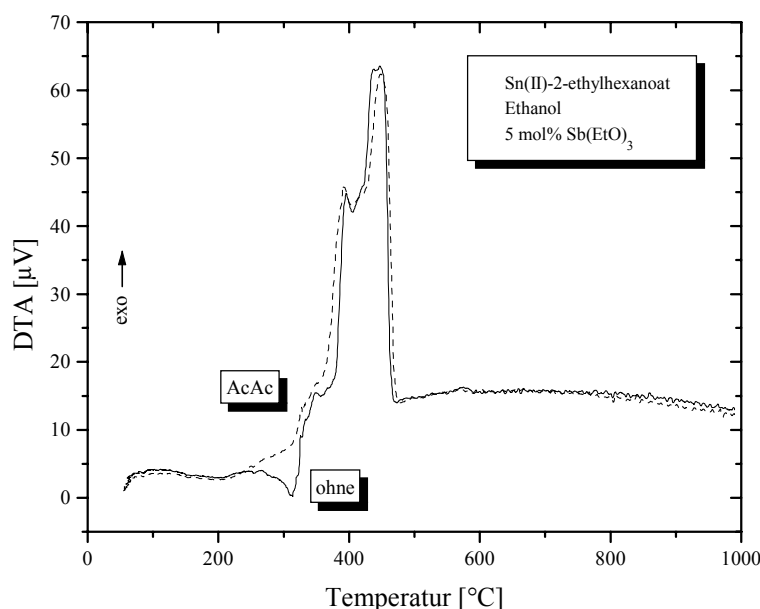


Abb. 17: DTA-Signale von Sn(II)-2-ethylhexanoat-Lösungen ohne (JP573) und mit Acetylaceton-Stabilisierung (JP571)

Die prozentualen Gewichtsänderungen der eingedampften Lösungen, die sich bei der Auswertung der thermogravimetrischen Analysen ergaben, sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Ein interessanter Sachverhalt ergibt sich aus der Betrachtung der Proben nach der DTA. Einige der Proben zeigten ein auffällig dunkelblaues Aussehen. Ein Vergleich der in Tab. 7 zusammengestellten Farben der Pulver mit den Leitfähigkeiten der zugehörigen Beschichtung ergab, daß Lösungen, die sehr schlecht leitfähig waren, auch hellblaue bzw. gelblich weiße Pulver in der DTA ergaben. Da die blaue Farbe von einigen

Autoren der Wechselwirkung zwischen  $\text{Sb}^{\text{III}}$  und  $\text{Sb}^{\text{V}}$  zugeschrieben wird [16][72][73], ist entweder von einem Antimonverlust oder dem Verschwinden einer der beteiligten Spezies auszugehen.

**Tab. 6: Thermogravimetrische Gewichtsänderungen untersuchter Proben**

Lösung / Probe	Precursor	Zusatz	1. Peak	2. Peak	3. Peak	4. Peak	5. Peak	6. Peak	7. Peak
582	$\text{Sn}^{\text{t}}\text{BuO}_4$	ohne	-10,7	-11,7	-15,2	-17,0	-18,1		
500	$\text{Sn}^{\text{t}}\text{BuO}_4$	WS	-22,5	-36,9	-40,6	-41,5	-42,0	-45,7	
504	$\text{Sn}^{\text{t}}\text{BuO}_4$	TEA	-3,55	-16,7	-30,4	-35,1	-43,5		
506	$\text{Sn}^{\text{t}}\text{BuO}_4$	AcAcH	-13,4	-18,8	-30,3	-33,8			
512	$\text{Sn}^{\text{t}}\text{BuO}_4$	WS, 10 $\text{H}_2\text{O}$	-29,5	-38,5	-43,9	-46,8	-48,0		
519	$\text{Sn}^{\text{t}}\text{BuO}_4$	MeOH, WS	-26,9	-29,9	-46,5	-48,7	-49,1		
531	$\text{SnCl}_4$	WS	-47,1	-55,7	-70,1	-73,6	-78,0		
539	$\text{SnCl}_4$	BuOH, WS	-40,7	-48,0	-60,9	-67,0	-69,4	-76,6	
547	$\text{SnCl}_4$	WS, 10 $\text{H}_2\text{O}$	-46,4	-54,6	-64,8	-69,6	-75,6	-76,1	-77,1
548	$\text{SnCl}_4$	ohne	-39,2	-64,7	-77,7	-78,4	-79,4		
549	$\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$	WS	-43,6	-44,6	-52,3	-55,4	-61,5		
551	$\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$	ohne	-43,8	-45,8	-50,6	-56,3	-58,3		
561	$\text{SnCl}_2$	WS	-30,9	-49,9	-59,6	-65,7			
568	$\text{SnCl}_2$	WS, 10 $\text{H}_2\text{O}$	-33,9	-47,8	-54,2	-57,4	-63,0	-63,6	
569	$\text{SnCl}_2$	ohne	-31,0	-49,0	-49,9	-50,1	-52,0		
571	Sn(II)-2-ethylhexanoat	AcAcH	-28,7	-47,1	-56,1	-61,2			
573	Sn(II)-2-ethylhexanoat	WS	-40,2	-51,6	-56,4				
$\text{SnO}$	-	-	+2,83	+3,85	+7,71	+10,8			
$\text{SnO}_2$	-	-	ca. -1						
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	-	-	+3,60						
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	-	-	-3,43	-3,63	-3,73	-4,16	-4,99		

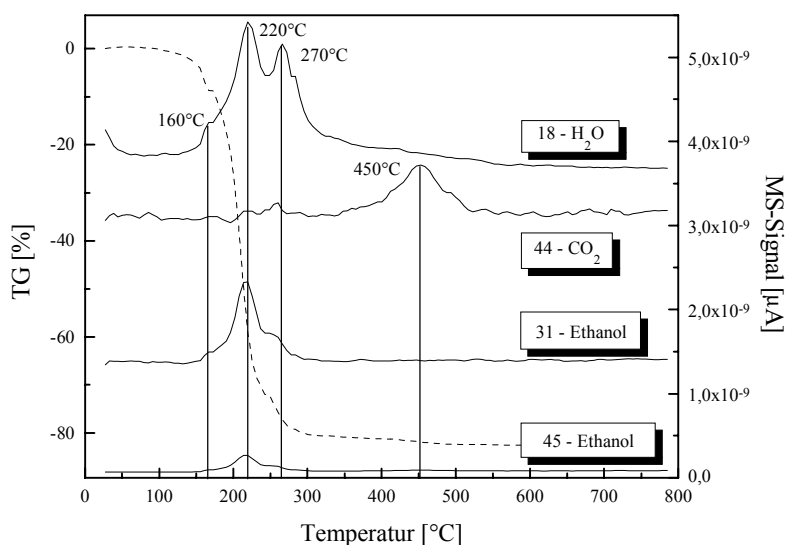
**Tab. 7: Aussehen der Rückstände bei der DTA**

Lösung / Probe	Precursor	Zusatz	Farbe	Erscheinung
582	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	ohne	tiefblau-schwarz	feinkristallin, schimmernd
500	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS	tiefblau-schwarz	feinkristallin, schimmernd
504	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	TEA	blaugrau	feinpulvrig
506	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcacH	tiefblau-schwarz	feinkristallin, schimmernd
512	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS, 10 H <sub>2</sub> O	tiefblau-schwarz	feinkristallin, schimmernd
519	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	MeOH, WS	blaugrau	feinkristallin, schimmernd
531	SnCl <sub>4</sub>	WS	tiefblau	pulvrig, amorph, aufgebläht
539	SnCl <sub>4</sub>	BuOH, WS	hellblau, gelblich	pulvrig, amorph, aufgebläht
547	SnCl <sub>4</sub>	WS, 10 H <sub>2</sub> O	hellblau, gelblich	pulvrig, amorph, aufgebläht
548	SnCl <sub>4</sub>	ohne	gelblich-weiß	pulvrig, amorph, aufgebläht
549	SnCl <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	WS	hellblau, gelblich	pulvrig, amorph, aufgebläht
551	SnCl <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	ohne	tiefblau-grau	pulvrig, schimmernd
561	SnCl <sub>2</sub>	WS	graublau	pulvrig, amorph, aufgebläht
568	SnCl <sub>2</sub>	WS, 10 H <sub>2</sub> O	graublau	pulvrig, amorph, aufgebläht
569	SnCl <sub>2</sub>	ohne	tiefblau	pulvrig, amorph, aufgebläht
571	Sn(II)-2-ethylhexanoat	AcAcH	tiefblau	feinkristallin, schimmernd
573	Sn(II)-2-ethylhexanoat	WS	tiefblau	feinkristallin, schimmernd
SnO	-	-	weißlich-gelb	pulvrig
SnO <sub>2</sub>	-	-	weißlich-gelb	pulvrig
SnO <sub>2</sub> :Sb	-	-	weißlich-gelb	pulvrig
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	weißlich-gelb	pulvrig, festgebacken
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	weißlich-gelb	pulvrig

### 5.2.3 DTA / MS

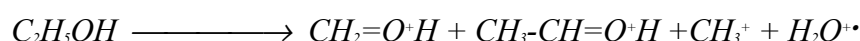
Eine wichtige Erweiterung erfährt die thermische Analyse durch Kopplung mit der Massenspektrometrie, da sie eine Zuordnung der DTA-Signale und der Gewichtsverluste zu den vorhandenen Spezies erleichtert. Die Messung wurde exemplarisch an einer dotierten, ethanolischen Lösung von SnCl<sub>4</sub> durchgeführt, die bei der DTA durch ihren fast farblosen Rückstand aufgefallen war. Es wird angenommen, daß beim Erhitzen dieser Lösung das Antimon entweicht oder zumindest in eine unwirksame

Form übergeht. Bei einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) der Probe konnte kein Antimon nachgewiesen werden, wohingegen die entsprechende L(+)-Weinsäure-stabilisierte Probe ein deutliches Signal für Antimon lieferte. Aus diesem Grunde wurde die Belegung der Kanäle auf die Detektion von Zerfallsprodukten organischer Verbindungen und auf einfache flüchtige Antimonchloride ausgelegt. Zur Vorbereitung auf die Messung wurde die entsprechende Lösung bei 80°C 24 h lang eingetrocknet, um einen definierten Ausgangszustand zu erhalten. Das trockene Pulver wurde anschließend ohne weitere Behandlung eingesetzt.



**Abb. 18:** MS-Signale der organischen Zersetzungsprodukte (Massen 18, 31, 44 und 45)

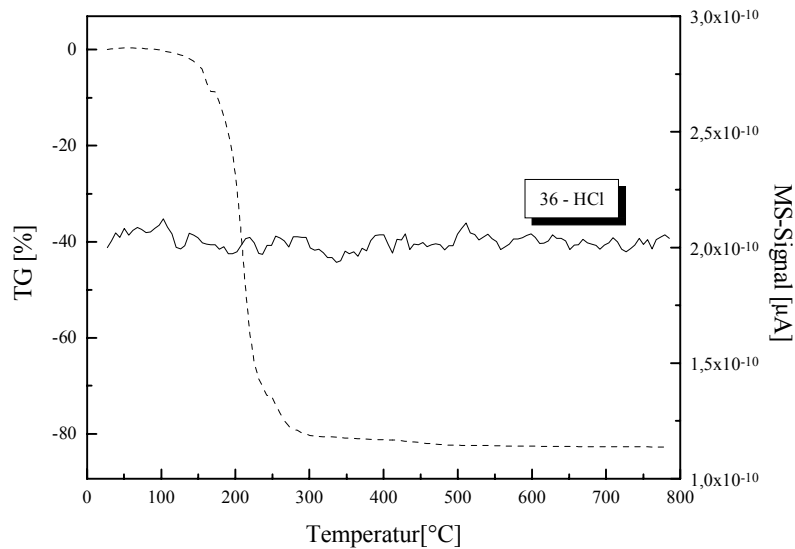
Aus Abb. 18 geht hervor, daß die Zersetzung der organischen Bestandteile in 4 Stufen abläuft. In den ersten drei Stufen bei 160°C, 220°C und 270°C sind die Wassersignale besonders stark ausgeprägt. Gleichzeitig sind bei diesen Temperaturen aber auch die Zerfallsprodukte des Ethanol deutlich zu sehen, weshalb auf eine Kondensation der Sn-OR-Gruppen unter Abspaltung von Wasser und Ethanol geschlossen werden kann. Ein Teil des Wassers wird aber sicherlich der Zersetzung von Ethanol nach dem Schema



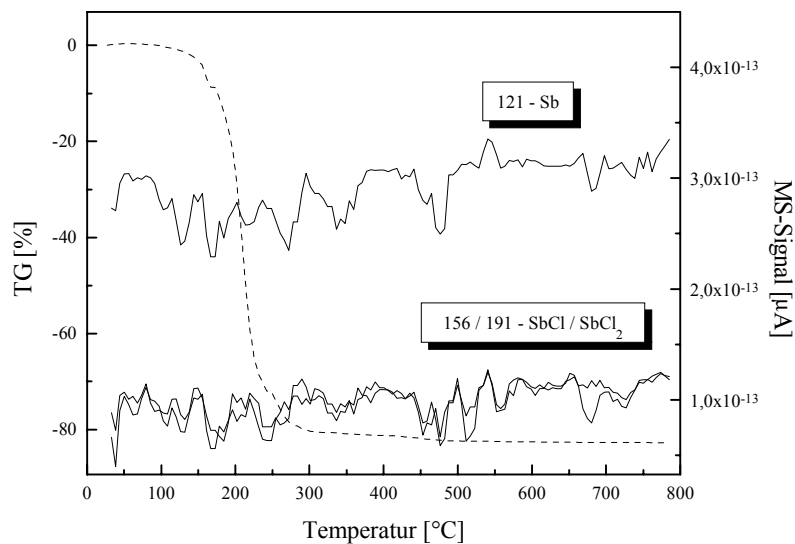
**Schema 2: Zerfallsprodukte des Ethanol im Massenspektrometer**

zuzurechnen sein. Der größte Massenverlust ist bei 220°C zu beobachten. Die vierte Phase beginnt etwa bei 350°C und ist bei 500°C beendet, wobei ein deutliches

Maximum bei 450°C auftritt. Die ablaufenden Reaktionen sind gekennzeichnet durch eine vermehrte  $\text{CO}_2$ -Produktion und eine stetige Abnahme der Wasserausscheidung.  $\text{CO}_2$  kann zwar schon in den vorherigen Phasen beobachtet werden, jedoch in wesentlich geringerer Konzentration.



**Abb. 19:** MS-Signal des HCl (Masse 36)



**Abb. 20:** MS-Signale flüchtiger Antimonverbindungen (Massen 121, 156 und 191)

Ein Entweichen von flüchtigen Antimonverbindungen konnte dagegen nicht festgestellt werden. Das Augenmerk lag dabei besonders auf den Antimonchloriden, da die Lösung stark chloridhaltig war und die daraus hergestellte Schicht einen verminderten Antimon Gehalt besitzt. Da die Molmasse des  $\text{SbCl}_3$  außerhalb des Meßbereichs lag, konnten nur



mögliche Zerfallsprodukte wie  $\text{SbCl}_2$ ,  $\text{SbCl}$  und  $\text{Sb}$  beobachtet werden. Aus Abb. 20 geht hervor, daß nur ein sehr schwacher Anstieg der Antimonsignale auftritt, aus dem nicht definitiv auf ein Entweichen von Antimon geschlossen werden kann. Das Ausbleiben eines deutlichen  $\text{HCl}$ -Signals (Abb. 19) läßt jedoch vermuten, daß der größte Teil des Chlorids bereits beim Vortrocknen entweicht. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, daß die schweren Elemente in der Kapillare zwischen Ofen und Massenspektrometer kondensiert sind.

Zur Überprüfung eines vorzeitigen Entweichens von  $\text{HCl}$  und Antimon wurde die gleiche Lösung eingedampft, bis sich erste Kristalle auszuscheiden begannen, aber noch ein großer Anteil an Flüssigkeit vorhanden war. Um eine höhere Auflösung zu erreichen, wurde ein Temperaturbereich von 20 bis  $300^\circ\text{C}$  untersucht. Aber auch in diesem Fall konnte weder Antimon noch  $\text{HCl}$  nachgewiesen werden.

## 5.3 Untersuchung der Schichten

### 5.3.1 Schichtdicke und Oberflächenstruktur

Die Inhomogenität in der Schichtausbildung, die sich beim Spin-Coating ergeben kann, ist in Abb. 21 zu sehen. Sehr deutlich ist die steile Ätzstufe zu erkennen, mit deren Hilfe die Bestimmung der Schichtdicke sehr schnell und sicher durchgeführt werden konnte.

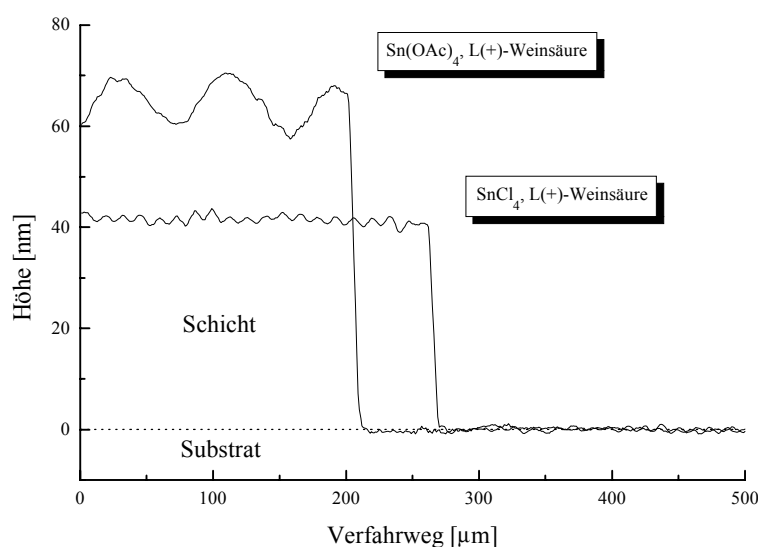


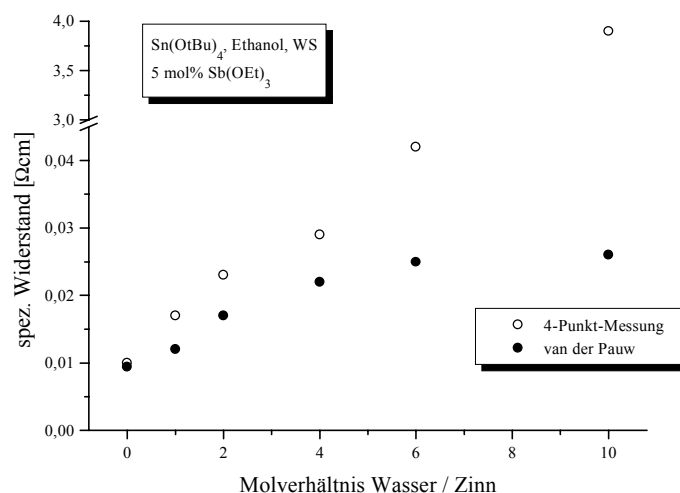
Abb. 21: Profilogramme der Schichten JP681 ( $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ ) und JP689 ( $\text{SnCl}_4$ ) zur Demonstration der welligen Oberfläche

Wie bei Scriven [10] beschrieben, führt hier die Auftragung eines partikulären Sols, das aus einem  $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ -Gel hergestellt wurde (JP681), zu Strukturen in der Schichtoberfläche. Im Falle einer starken Welligkeit wurde der Mittelwert als Schichtdicke angenommen, doch muß gerade bei der Betrachtung der Leitfähigkeit mit großen Beeinflussungen durch die Schichtoberfläche gerechnet werden. Um vollkommene Homogenität zu erreichen, ist eine Optimierung der Spin-Parameter erforderlich. Die  $\text{SnCl}_4$ -Lösung (JP689) ergab homogene Schichten, deren Rauigkeit im Bereich der Geräteauflösung lag und etwas größer war, als die des Substrats.

### 5.3.2 Elektrische Eigenschaften

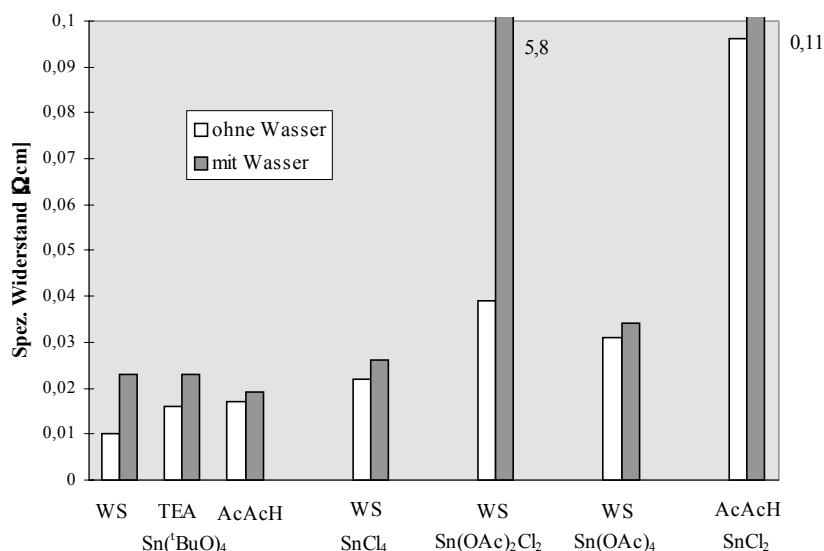
Die 4-Punkt-Messung war bei fast allen Proben anwendbar, doch zeigt sich im Vergleich mit van der Pauw-Messungen, daß zwar die Eliminierung von Kontaktwiderständen erfolgt, daß aber dennoch Probleme durch Schottky-Kontakte auftreten. Wie aus Abb. 22 ersichtlich wird, liegen die spezifischen Widerstände im Fall der 4-Punkt-Messung für die betrachtete Meßreihe stets höher, als die entsprechenden Ergebnisse nach der van der Pauw-Methode, und zwar um so mehr, je höher der Wassergehalt der Lösung war.

Zusätzlich ist bei 4-Punkt-Messungen eine Zunahme des Flächenwiderstandes mit dem Alter der Proben festzustellen, weshalb die Schichten etwa eine halbe Stunde nach Herstellung vermessen wurden. Die van der Pauw-Methode läßt dagegen keine Zeitabhängigkeit erkennen. Durch die geringe Feldstärke des Magneten unterliegen die Hallmeßwerte oft einer starken statistischen Schwankung, die eine Auswertung erschwert.



**Abb. 22:** Unterschiede im spezifischen Widerstand zwischen 4-Punkt- und van der Pauw-Messung mit Zunahme des Wassergehaltes der Lösung

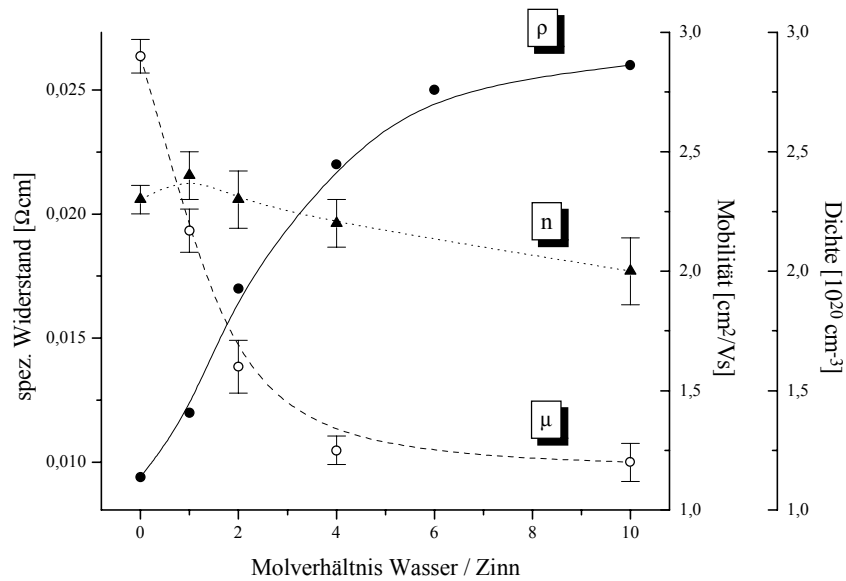
Der Einfluß des Wassergehalts auf die Leitfähigkeit der Schicht wurde mit besonderem Interesse verfolgt. Für alle untersuchten Systeme, unabhängig vom Precursor oder den verwendeten Stabilisatoren, zeigte sich eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Wie aus Abb. 23 entnommen werden kann, existieren jedoch graduelle Unterschiede, die den unterschiedlichen Liganden - und hier ist auch Cl zu berücksichtigen - zugesprochen werden müssen.



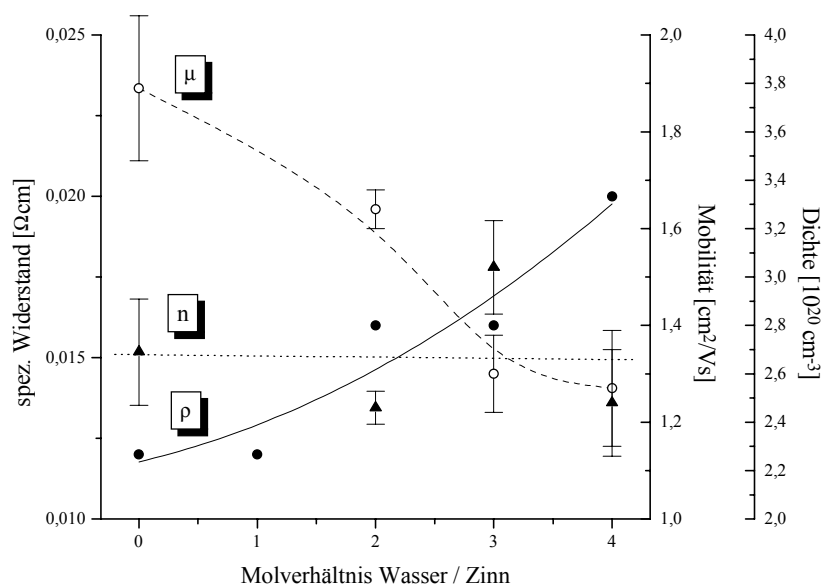
**Abb. 23:** Änderung des spezifischen Widerstands bei Zugabe von 2 Äquivalenten Wasser für verschieden stabilisierte Zinnlösungen in Ethanol

Für ethanolische Sn(<sup>t</sup>BuO)<sub>4</sub>-Lösungen wurde für die beiden Fälle der L(+)-Weinsäure- und der Acetylaceton-stabilisierten Lösung eine genaue Untersuchung der Ursachen der Verschlechterung der Leitfähigkeit mit Hilfe von Hall-Messungen durchgeführt. Zur Auftragung der Mobilität und der Ladungsträgerdichte wurde entsprechend dem linearen Zusammenhang (Gl. (4)) der gleiche Skalenfaktor gewählt. Auf diese Weise können Änderungen in einer der beiden Größen leichter erkannt werden.

Es zeigt sich (Abb. 24), daß der spezifische Widerstand mit zunehmendem Wassergehalt gegen einen oberen Grenzwert stößt, der für L(+)-Weinsäure bei etwa  $2,7 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$  liegt. Ein Vergleich mit den ermittelten Hall-Ergebnissen läßt erkennen, daß die Ladungsträgerdichte nahezu konstant bleibt, abgesehen von einer kleinen Schwankung bei geringem Wassergehalt. Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit ist somit allein einem Verlust in der Mobilität der Ladungsträger zuzuschreiben.



**Abb. 24: Hall-Meßdaten für L(+)-Weinsäure-stabilisierte  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösung in Ethanol in Abhängigkeit vom Wassergehalt**



**Abb. 25: Hall-Meßdaten für Acetylaceton-stabilisierte  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösung in Ethanol in Abhängigkeit vom Wassergehalt**

Abb. 25 zeigt die gleiche Untersuchung für die Acetylaceton-haltige Lösung. Durch die eingeschränkte Stabilität der Lösung ist die Meßreihe nur bis zu einem Wasser / Zinn-Verhältnis von 4:1 verfolgt worden, doch deutet sich auch hier der oben beschriebene Verlauf an. Der Anstieg des spezifischen Widerstandes wird im wesentlichen durch die Abnahme der Ladungsträgermobilität bewirkt. Die Ladungsträgerdichte kann im

Rahmen der Meßgenauigkeit als konstant angenommen werden. Die Konstanz in der Ladungsträgerdichte läßt vermuten, daß in beiden Systemen das kristalline  $\text{SnO}_2$ -Gefüge und die Konzentration an  $\text{Sb}^{\text{V}}$  im Kristall kaum verändert werden. Die verringerte Mobilität muß somit durch eine Erhöhung der Korngrenzenstreuung bedingt sein. Dies könnte sich beispielsweise in einer niedrigeren Dichte der Kristallite oder durch amorphe Bereiche zwischen den Kristalliten zu erkennen geben.

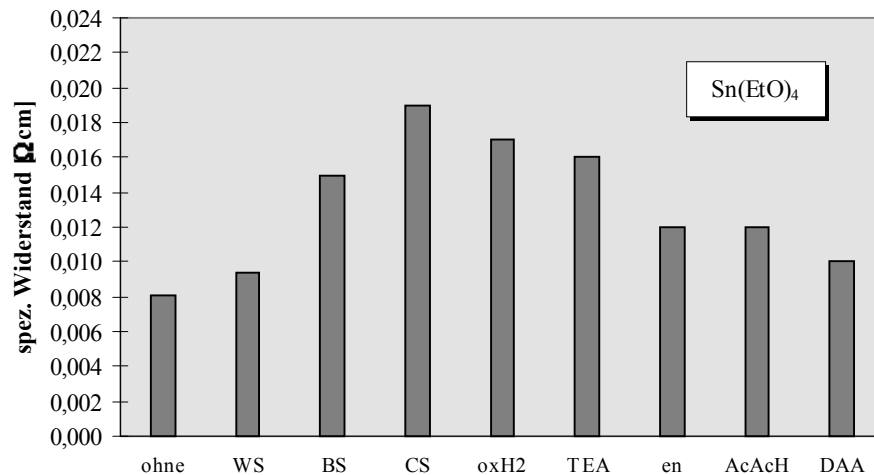


Abb. 26: Spezifische Widerstände für verschieden stabilisierte  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösungen in Ethanol

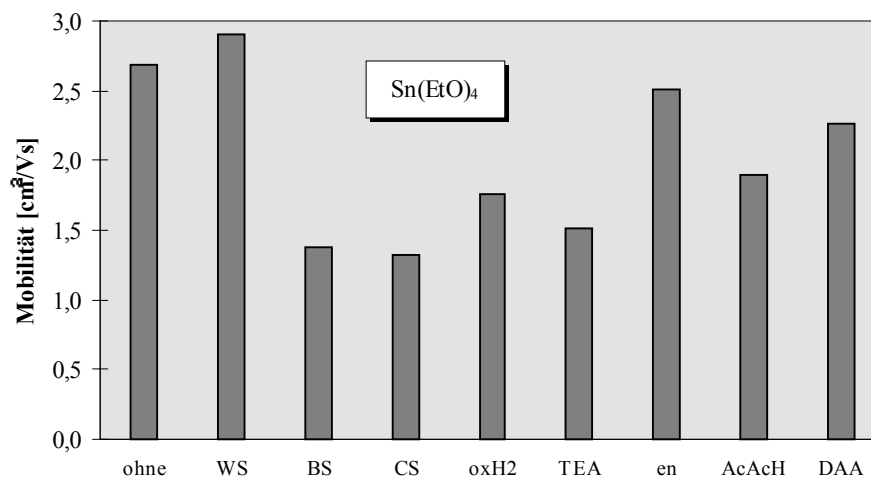
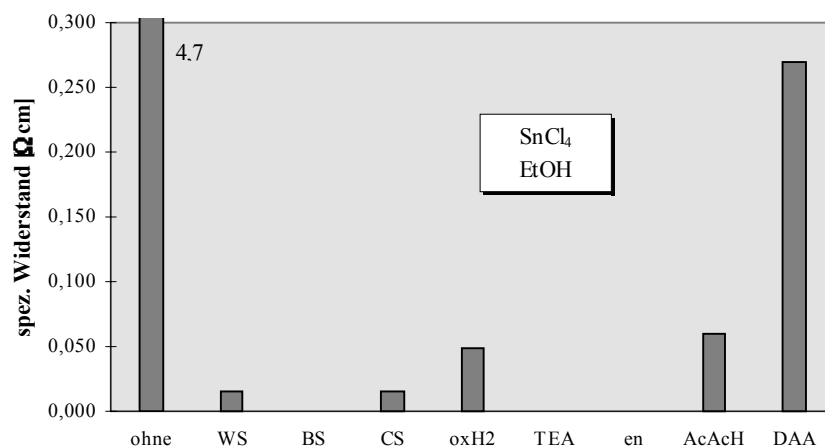


Abb. 27: Ladungsträgermobilitäten für verschieden stabilisierte  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösungen in Ethanol

Die Untersuchung der Einflüsse der Komplexanden auf den spez. Widerstand muß für jeden Precursor separat durchgeführt werden, da unterschiedliche Stabilisierungseffekte auftreten. Die in Abb. 26 gezeigte Änderung des spez. Widerstands für das System  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$  in Ethanol zeigt nur verhältnismäßig geringe Unterschiede für die unter-

suchten Komplexanden. Angesichts der Tatsache, daß die zusatzfreie Lösung die beste Leitfähigkeit ergibt, ist davon auszugehen, daß es sich im Falle der Zinnalkoxide beim Zusatz der Komplexanden mehr um eine Störung als um eine tatsächliche Stabilisierung handelt. Es muß aber berücksichtigt werden, daß die reine Alkoxidlösung sehr schnell unter Gelbildung altert und somit unbrauchbar wird. Eine Stabilisierung der Lösung ist deshalb erforderlich, vermindert aber die elektrische Leitfähigkeit der Schicht. Während die Ladungsträgerdichte nahezu konstant bleibt, lassen sich aus Abb. 27 als Ursache für Unterschiede im spez. Widerstand die Ladungsträgermobilitäten erkennen. L(+)-Weinsäure zeichnet sich durch eine besonders hohe Mobilität von  $2,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aus.

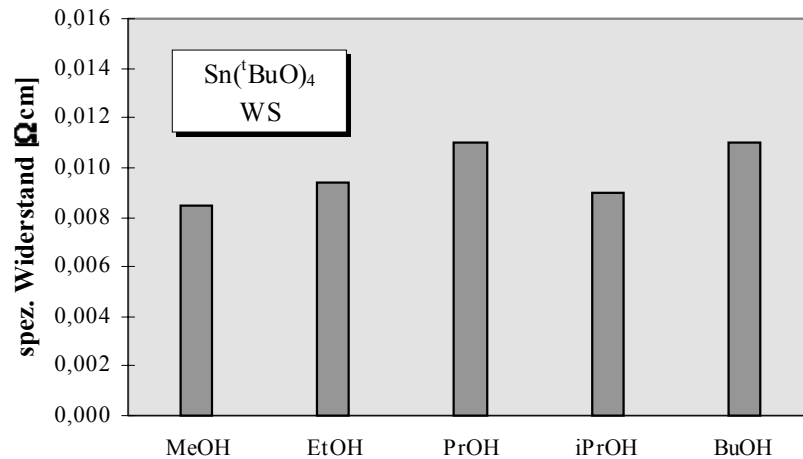
Größere Unterschiede lassen sich bei ethanolischen  $\text{SnCl}_4$ -Lösungen erkennen (Abb. 28). Auffällig ist der sehr hohe spez. Widerstand der zusatzfreien Lösung, bei der das Verschwinden von Antimon nachgewiesen werden konnte (Kap. 5.2.2). Hier findet durch die zugesetzten Komplexanden tatsächlich eine Stabilisierung der Lösung statt. Im Gegensatz zu der Alkoxidlösung wird aber das Antimon stabilisiert und somit in der Schicht zurückgehalten. L(+)-Weinsäure zeigt auch hier gute Leitfähigkeiten, wobei die Ladungsträgerdichte und damit die Antimonkonzentration nahezu den gleichen Wert wie in den Schichten aus chloridfreien Lösungen erreicht; Citronensäure ergibt nur wenig geringere leitfähige Schichten. Dagegen ist Diacetonalkohol nicht in der Lage, das Antimon in der chloridhaltigen Lösung genügend zu stabilisieren.



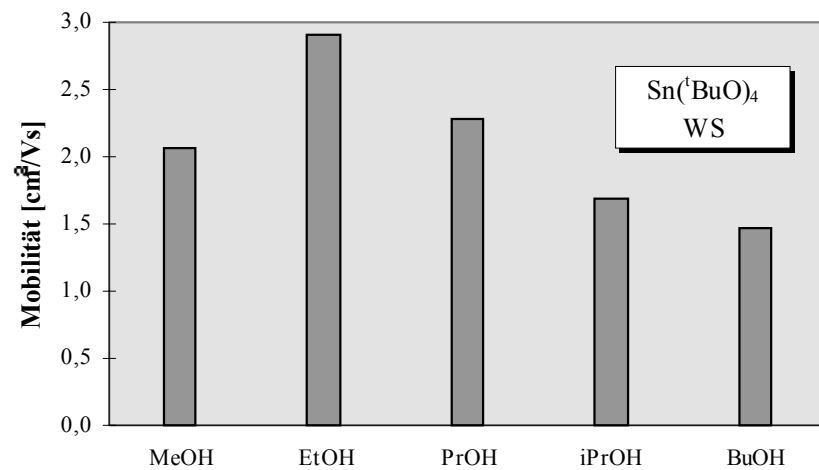
**Abb. 28:** Spezifische Widerstände für verschieden stabilisierte  $\text{SnCl}_4$ -Lösungen in Ethanol

Die Auswirkungen des verwendeten Lösungsmittels auf den spez. Widerstand sind in Abb. 29 dargestellt. Es zeigt sich ein leichter Anstieg des spez. Widerstands mit Zunahme der sterischen Beanspruchung der Alkylkette. Die Unterschiede sind aber sehr gering und werden besser der unterschiedlichen Schichtdicke zugeschrieben. Zur genauen Untersuchung der Gründe für diesen Anstieg müssen Schichten der gleichen

Dicke herangezogen. Die in Abb. 30 gezeigten Ladungsträgermobilitäten der Schichten zeigen eine leichte Abnahme, was aber ebenso über die verminderte Schichtdicke und den damit erhöhten Anteil der Streuung an den Schichtgrenzflächen erklärt werden kann (Kap. 2.3.2.1).



**Abb. 29: Spezifische Widerstände für L(+)-Weinsäure-stabilisierte  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösungen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel**



**Abb. 30: Mobilitäten für L(+)-Weinsäure-stabilisierte  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösungen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel**

### 5.3.3 Optische Eigenschaften

Die Transmission wurde für fünf Schichtsysteme aus unterschiedlichen Ausgangslösungen untersucht, deren elektrische und optische Eigenschaften sich wesentlich voneinander unterscheiden. Eine kurze Gegenüberstellung der vermessenen Systeme ist in Tab. 8 gezeigt.

**Tab. 8: Schichten zur Transparenzmessung und deren Ausgangslösungen**

Probe	Precursor	Komplexand	Lösungsmittel	Wasser [Äquiv.]	Schichtdicke [nm]	spez. Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]	Transparenz (400 - 800 nm)
Substrat	-	-	-	-	-	-	0,92-0,94
JP602	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	L(+)-Weinsäure	Ethanol	-	43	9,4·10 <sup>-3</sup>	0,80 - 0,88
JP658	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	L(+)-Weinsäure	Methanol	-	60	8,5·10 <sup>-3</sup>	0,79 - 0,85
JP619	SnCl <sub>4</sub>	L(+)-Weinsäure	Ethanol	-	42	1,5·10 <sup>-2</sup>	0,83- 0,89
JP626	SnCl <sub>4</sub>	-	Ethanol	-	34	4,7	0,92 - 0,93
JP697	SnCl <sub>4</sub>	L(+)-Weinsäure	Ethanol	10	62	3,9·10 <sup>-2</sup>	0,75 - 0,82

Bei den ersten beiden handelt es sich um die Schichten mit der besten Leitfähigkeit. Die Transparenz im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 800 nm liegt bei 80 - 88%; diese Proben zeigen eine deutliche blaue Absorption. Die Plasmakante ist nur schwach ausgeprägt, was vermutlich auf die geringe Schichtdicke zurückgeführt werden kann. Der flache Abfall ist der geringen Ladungsträgermobilität zuzuschreiben. Die Probe JP658 besitzt eine höhere Schichtdicke und zeigt entsprechend eine höhere IR-Reflexion, jedoch auch eine höhere Absorption im Sichtbaren.

Der Unterschied der Ladungsträgerdichten der Proben JP619 und JP626, ist deutlich an der Verschiebung der Plasmakante in den IR-Bereich zu erkennen. Letztere der Proben zeigt entsprechend ihrer geringen Leitfähigkeit weder eine Absorption im NIR, noch eine reduzierte Transmission. Die Transmission im Sichtbaren ist sogar aufgrund der verminderten Reflexion des Glases etwas höher als beim unbeschichteten Substrat. Die Transparenz der Probe JP619 liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums bei 83 - 89%.

Probe JP697 ist eine unvollständig oxidierte Schicht, erkennbar an einer graubraunen Absorption, die die Transparenz im Sichtbaren auf 75 - 82% senkt. Eventuell sind organische Reste vorhanden, die eine Reduktion des Sb<sup>V</sup> zum Sb<sup>III</sup> bewirken und selbst stark absorbieren. Bedingt durch Konvektion im Ofen, tritt diese unvollständige



Oxidation nicht homogen über die Schicht verteilt auf, sondern führt zu einem charakteristischen, fleckigen Aussehen. Die geringe Ladungsträgerdichte in solchen Bereichen bedingt die zum Teil hohen Mobilitäten, doch sind die spez. Widerstände im allgemeinen geringer als an durchoxidierten Stellen. Das Antimon scheint zwar vorhanden zu sein, wird aber vermutlich durch Reduktion inaktiviert.

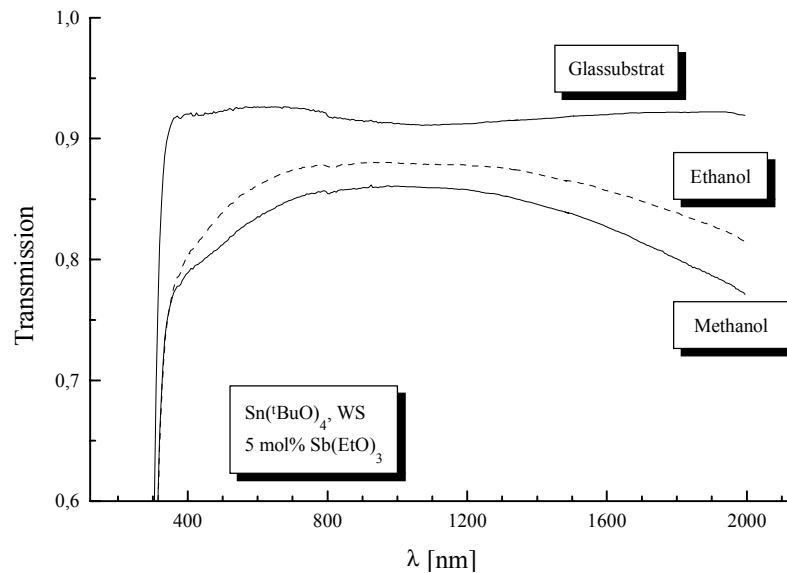


Abb. 31: Transmissionskurven einiger Schichten, die auf L(+)-Weinsäure-stabilisierten  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösungen beruhen

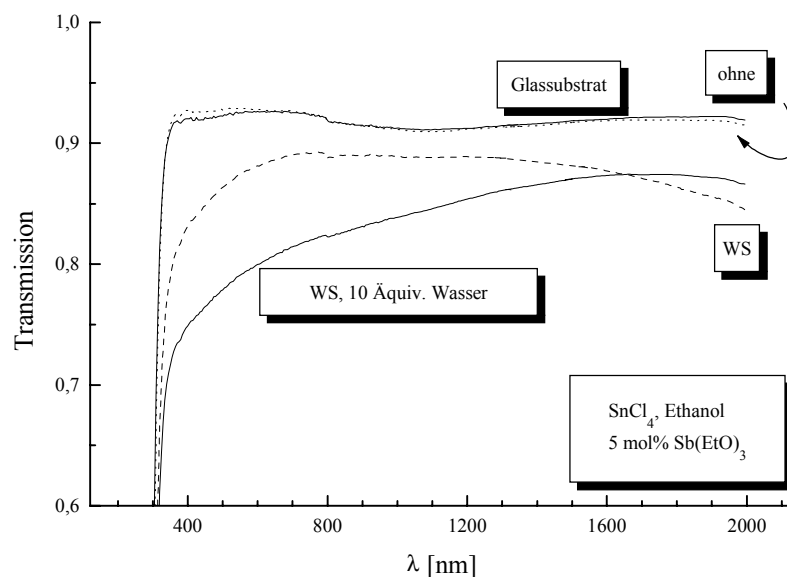


Abb. 32: Transmissionskurven einiger Schichten, die auf verschiedenen stabilisierten  $\text{SnCl}_4$ -Lösungen beruhen

### 5.3.4 HRTEM

Die Morphologie stellt einen entscheidenden Faktor im Leitfähigkeitsmechanismus dar. Korngrenzenstreuung wird in vielen Fällen als Ursache der geringen Mobilität ermittelt, weshalb die Untersuchung von Kristallinität, Korngröße und Sintergrad von großer Wichtigkeit für eine detaillierte Analyse ist. HRTEM wurde angewandt auf eine Schicht aus einer L(+)-Weinsäure-komplexierten Lösung von  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$  ohne Wasser (JP602) und einer Lösung mit einem Wasser / Zinn-Verhältnis von 10:1 (JP614). Als zweiter Precursor wurde  $\text{Sn}(\text{OAc})_4$  im Komplex mit L(+)-Weinsäure untersucht (JP677). Alle Schichten waren mit 5 mol% Sb dotiert.

Ein Vergleich der Beugungs-kontrast-Aufnahmen {Abb. 33 a), d)} zeigt bei den beiden  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösungen mit verschiedenem Wassergehalt nur leichte Unterschiede in der Dichte und Homogenität der Schichten. Die Beschichtung aus der wasserhaltigen Lösung (JP614) besitzt etwas größere Zwischenräume und wirkt insgesamt etwas heller, obwohl sie mit 46 nm gegenüber 43 nm bei der „wasserfreien“ Schicht eine etwas höhere Schichtdicke besitzt. Sie enthält zudem Schichtfehler, die auf der Beugungs-kontrast-Aufnahme {Abb. 33 b)} zu erkennen sind. Ein Grund für diese Fehler ist möglicherweise in der Bildung von Hydrolyseprodukten durch den hohen Wassergehalt zu suchen. Der kristalline Charakter beider Schichten geht aus den Strukturbildern {Abb. 33 b), e)} hervor. Hier ist für die Beschichtung aus der wasserhaltigen Lösung (JP614) ein Schichtfehler teilweise zu sehen, aus dessen kristalliner Struktur auf das Vorhandensein von  $\text{SnO}_2$  geschlossen werden muß.

Deutliche Unterschiede der Kristallitgrößen und -verwachsungen sind aus den mathematisch behandelten Strukturbildern {Abb. 33 c), f)} zu erkennen. Die „wasserfreie“ Probe zeigt eine höhere Dichte an orientierten Kristalliten, die zudem stärker verwachsen sind. Die Verwachsungszonen zwischen den Kristalliten stellen sich als Störungen dar, was mit der Annahme zu erklären ist, daß sich auf der Oberfläche  $\text{Sb}^{\text{III}}$  abscheidet. Es liegt vermutlich epitaktisches Wachstum vor, was sich in der Bevorzugung von zwei Kristallisationsebenen ausdrückt. In der Aufnahme der „wasserhaltigen“ Schicht (JP614) sind weniger Kristallite zu erkennen, die keine spezielle Orientierung einnehmen. An den Verwachsungszonen ändert sich die Orientierung häufig. Aus den unregelmäßigen Bereichen zwischen den Kristallinen kann zwar nicht auf amorphe Bereiche geschlossen werden, doch wird deutlich, daß die kristallinen Zonen weniger durchgängig sind als bei der „wasserfreien“ Schicht. Die Kristallitgrößen betragen ca. 6 - 8 nm für die wasserfreie Lösung. Durch die Zugabe von Wasser verringert sich die Kristallitgröße geringfügig auf 5 - 7 nm.

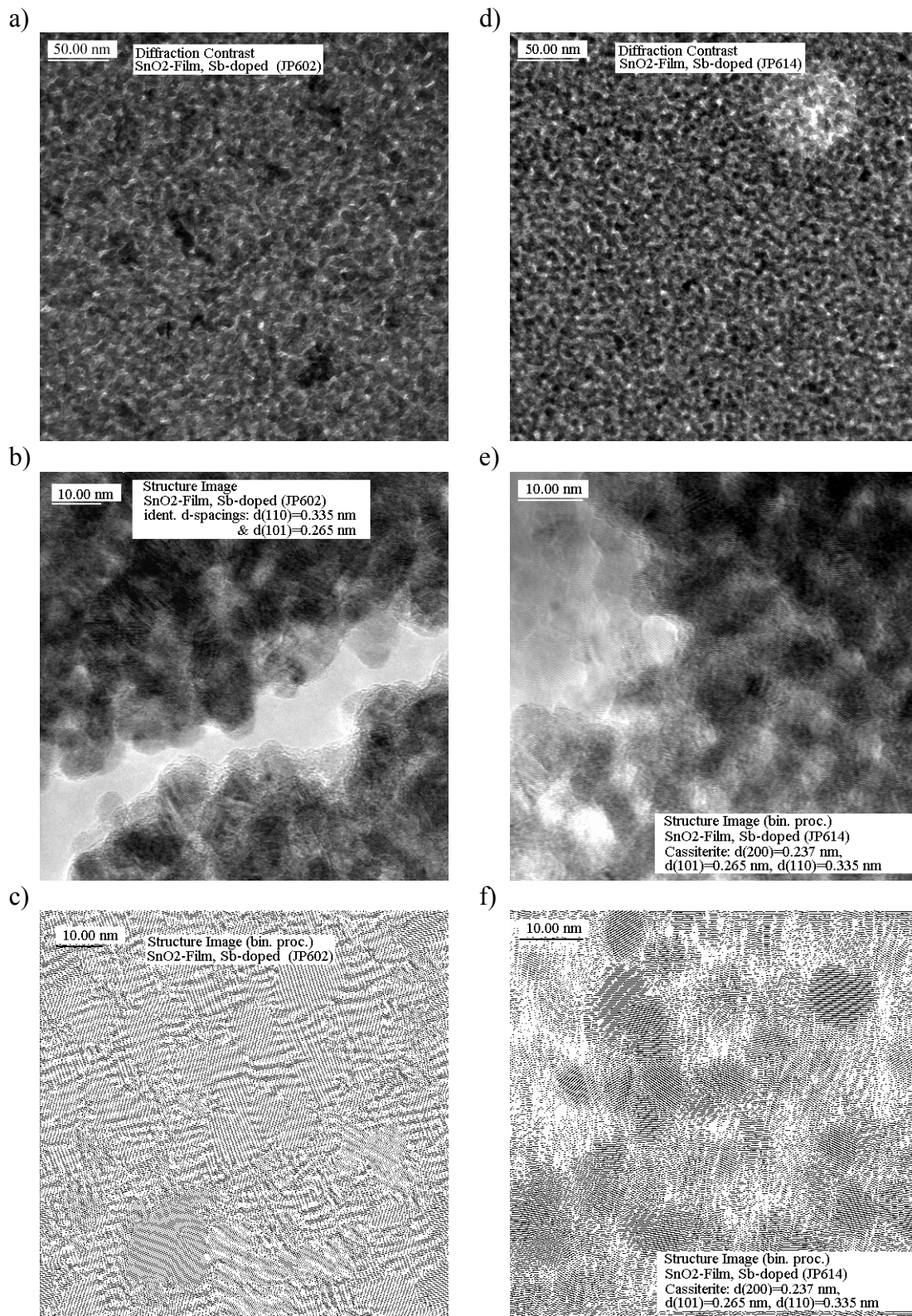
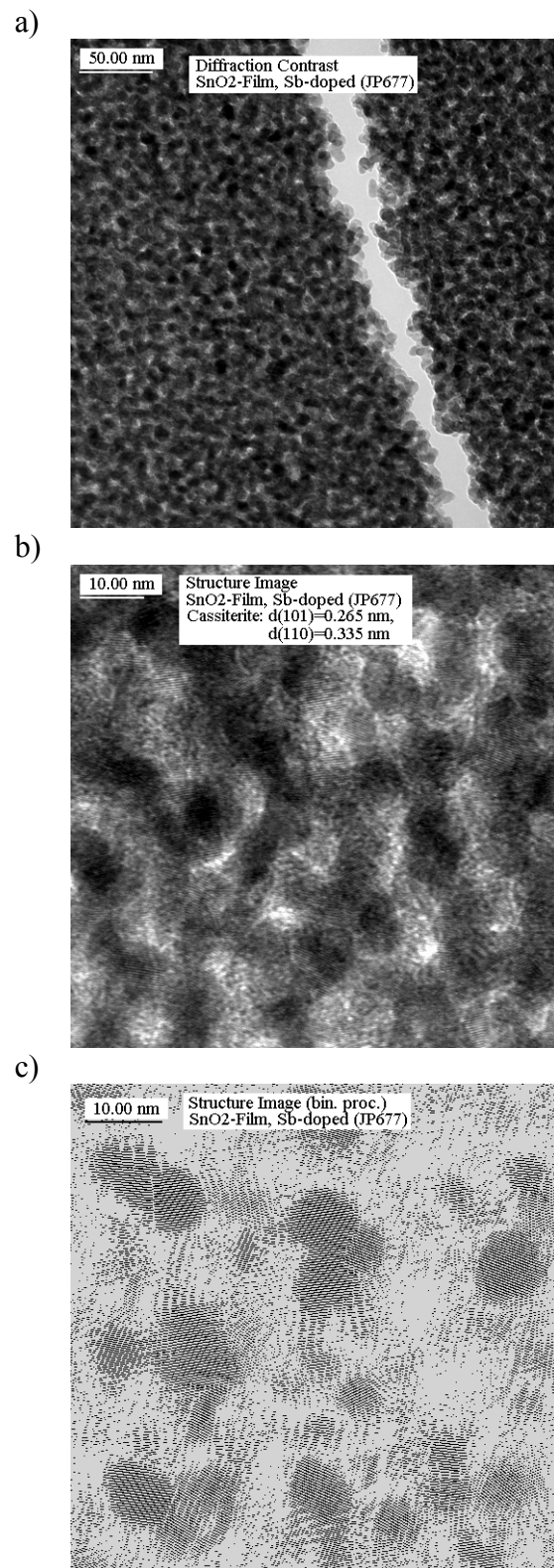


Abb. 33: HRTEM-Aufnahmen von Schichten aus dotierten, ethanolischen Sn(<sup>t</sup>BuO)<sub>4</sub>-Lösungen  
linke Seite: ohne (JP602); rechte Seite: mit 10 Äquivalenten Wasser (JP614)

a), d) Beugungscontrast-Aufnahmen; b), e) Strukturbilder;

c), f) mathematisch behandelte Strukturbilder



**Abb. 34: HRTEM-Aufnahmen einer Schicht aus einer dotierten, ethanolischen  $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ -Lösung (JP677)**

- a) Beugungskontrast-Aufnahme; b) Strukturbild;  
c) mathematisch behandeltes Strukturbild**

Die  $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ -Lösungen ergeben Schichten, die sich nur wenig von den  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Schichten unterscheiden. In Abb. 34 a) ist ein Schichtriß zu sehen, aus dem der Aufbau der Schicht aus einzelnen verwachsenen Kristalliten hervorgeht. Das mathematisch behandelte Strukturbild {Abb. 34 c)} läßt die einzelnen Kristallite erkennen, die oft epitaktisch ohne sichtbare Grenzschicht verwachsen sind. Auch hier herrschen zwei Hauptkristallisationsebenen vor. Die etwas geringe Dichte an verwachsenen Kristalliten gegenüber der  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Schicht (JP602) läßt sich durch den Wassergehalt der Lösung erklären, der durch die Veresterungsreaktion bedingt ist. Die Schicht nimmt somit eine Mittelstellung zwischen den zuvor behandelten Schichten ein. Die Kristallitgröße liegt zwischen 6 und 8 nm.

### 5.3.5 XRD

Die Untersuchung der Proben mit streifender Röntgenbeugung wurde erschwert durch die geringe Schichtdicke der Proben. Ein hoher Anteil an amorphen Signalen von der Glasunterlage ist auf nahezu allen Proben zu erkennen und macht eine Behandlung der Meßwerte notwendig. Aus den gefitteten Diffraktogrammen konnte die ungefähre mittlere Kristallitgröße bestimmt werden. Zwar sind Unterschiede zu erkennen, doch sind diese mit einer Unsicherheit behaftet, die eine detaillierte Aussage kaum ermöglicht. Die Korrelation mit den Ergebnissen der Kristallitgrößenbestimmung aus den HRTEM-Aufnahmen ist gegeben.

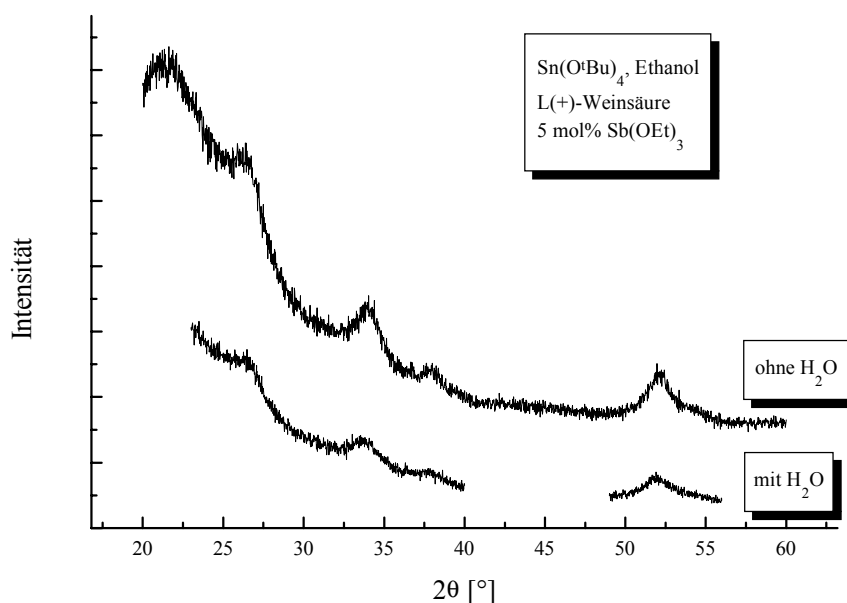


Abb. 35: Röntgendiffraktogramme zweier Schichten aus Lösungen mit (JP602) und ohne Wasser (JP614)

Die Auswertung der Reflexlagen ergab das Vorliegen von Cassiterit. Eine Untersuchung der Proben auf eine etwaige Textur konnte wegen des starken Rauschens nicht durchgeführt werden.

Die Kristallitgröße liegt zwischen 6 und 8 nm für nahezu alle untersuchten Precursor. Ein geringer Anstieg auf Größen von 9 bzw. 10 nm ist bei den L(+)-Weinsäure-stabilisierten ethanolischen Lösungen von  $\text{SnCl}_4$  bzw.  $\text{SnCl}_2$ -Lösungen bei einem Wasser / Zinn-Verhältnis von 10:1 zu beobachten. Für die wasserhaltige  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösung mit L(+)-Weinsäure ist die Kristallitgröße mit ca. 6 nm etwas geringer als bei den wasserfreien Proben. Abb. 35 zeigt für die wasserhaltige Probe schwach verbreiterte Peaks. Die Verringerung der Peakhöhe ist neben der Verbreiterung möglicherweise auch auf eine geringere Dichte der Schicht zurückzuführen. Die übrigen Diffraktogramme der untersuchten Schichten werden im Anhang beigefügt.

## 6 Interpretation

### 6.1 Stabilität der Lösungen

Bei der Betrachtung der Stabilisierung der Lösungsbestandteile muß zwischen der Komplexbildung des Zinns und der des Antimons unterschieden werden. Erstere äußert sich beispielsweise im Hydrolyseverhalten der ethanolschen Alkoxid-Lösung. Die zusatzfreie  $\text{Sn}(\text{EtO})_4$ -Lösung bildet auf Wasserzugabe sofort einen weißen Niederschlag. Die Acetylaceton-haltige Lösung dagegen bildet erst ab einem Wasser / Zinn-Verhältnis größer 2 ein Gel, während mit L(+)-Weinsäure die Hydrolyse in einem weiten Bereich unterdrückt werden kann. Die Komplexstabilität muß somit für den L(+)-Weinsäure-Komplex am höchsten sein.

Auch für die übrigen Sn-Precursor zeigt sich eine Komplexbildung des Zinns mit einigen der Stabilisatoren.  $\text{Sn}(\text{OAc})_4$  bildet nach Kochen ein Gel, das durch L(+)-Weinsäure vollständig, durch Acetylaceton aber nur teilweise aufgelöst wird. Bei den chloridhaltigen Precursoren muß berücksichtigt werden, daß zwei Chlor-Liganden besonders stark am Zinn gebunden sind, und somit ohnehin eine Stabilisierung existiert. Im Falle des  $\text{SnCl}_4$  bildet sich beim Lösen in Ethanol vermutlich freies oder an Ethanol gebundenes HCl.

Bei hohen Chloridkonzentrationen in der Lösung zeigt sich ein weiteres Phänomen. Wie aus der Untersuchung der zusatzfreien  $\text{SnCl}_4$ -Lösung hervorgeht, muß diese beim Ausheizen Antimon verlieren. Der Rückstand der thermischen Analyse zeigt einzig für diese Probe ein gelblich weißes Erscheinen; die typisch dunkelblaue Farbe der  $\text{Sb}^{\text{III}} / \text{Sb}^{\text{V}}$ -Wechselwirkung [16] ist nicht erkennbar. Die Bestimmung der Ladungsträgerdichte einer entsprechenden Schicht ergibt den niedrigsten Wert aller untersuchten Systeme mit  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Der Effekt ist hier deshalb besonders stark ausgeprägt, weil  $\text{SnCl}_4$  schwächer gebundenes Chlorid in der Lösung enthält, welches ein Entweichen des Antimons als flüchtiges  $\text{SbCl}_3$  ermöglicht. Auch bei anderen chloridhaltigen Verbindungen ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$ ) ist dieses Verhalten erkennbar, wenn auch wesentlich schwächer ausgeprägt. In all diesen Fällen hat sich der Einsatz von L(+)-Weinsäure als Stabilisator bewährt. Es ist anzunehmen, daß sich ein Antimonkomplex bildet, der das Antimon am Entweichen hindert. Neben L(+)-Weinsäure ist nur noch Citronensäure in der Lage, Antimon genügend zu stabilisieren.

Das verwendete Lösungsmittel bestimmt in erster Linie die Löslichkeit der übrigen Bestandteile, besonders der gebildeten Komplexe. Kleine, polare Lösungsmittel sind

hier von Vorteil auch in Bezug auf eine mögliche Porenbildung beim Ausheizen [60] und auf eine Verschiebung der Ausbrennreaktionen zu niedrigeren Temperaturen. Da Methanol giftig ist, ergibt sich somit Ethanol als bevorzugtes Lösungsmittel. Auch im Bezug auf die Leitfähigkeit der Schichten fällt die Wahl auf Ethanol, wenn man berücksichtigt, daß die ethanolische  $\text{Sn}(\text{}^t\text{BuO})_4$ -Lösung zwar die etwas geringere spez. Leitfähigkeit besitzt, diese aber in wesentlich geringerer Schichtdicke erreicht. Aceton scheidet aufgrund von Polymerisationsreaktionen aus.

Bei Verwendung organischer Stabilisatoren müssen beim Ausheizen eventuelle Rückstände in der Schicht berücksichtigt werden. Wie die thermische Analyse zeigt, treten im Bulkmaterial beim Einsatz von L(+)-Weinsäure Schwierigkeiten insofern auf, als ein vollständiges Ausbrennen der organischen Reste erst bei  $550^\circ\text{C}$  erfolgt. Es kann nicht direkt auf das Verhalten während der Schichtausbildung geschlossen werden, doch zeigt sich auch bei den Schichten oft eine unvollständige Oxidation, erkennbar an dunklen Flecken. Diese treten bei Acetylaceton nicht auf, was mit der Ausheiztemperatur von etwa  $400^\circ\text{C}$  bei der DTA korreliert.

## 6.2 Morphologie

Eine Untersuchung der Morphologie der Schichten mit Hilfe der streifenden Röntgenbeugung ergab für nahezu alle betrachteten Systeme Kristallitgrößen von 6 - 8 nm. Eine Beeinflussung dieser Größe durch Komplexanden scheint nicht möglich zu sein. Vielmehr ist davon auszugehen, daß sich ein Gleichgewicht zwischen Gitterenergie und Oberflächenenergie bei sehr geringen Partikelgrößen einstellt. Die Zugabe von Wasser zu der Lösung führt lediglich für  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SnCl}_2$  zu einer leichten Vergrößerung der Kristallite auf 10 bzw. 9 nm Durchmesser. Für die  $\text{Sn}(\text{}^t\text{BuO})_4$ -Lösung bleibt die Kristallitgröße unverändert bei etwa 6 - 7 nm bestehen. Die beiden ersten Lösungen zeichnen sich durch ihren Chloridgehalt aus, der für die Herabsetzung der Oberflächenenergie verantwortlich sein könnte. Vermutlich bildet sich in letzterem Falle ein mehr oder weniger vernetztes Sol in der Lösung aus, das beim Ausheizen die bevorzugt kleinen Kristallite bildet.

Bestätigt werden die ermittelten Kristallitgrößen durch die HRTEM. Obwohl nur sehr wenige Proben untersucht werden konnten, sind signifikante Unterschiede doch erkennbar. So unterscheiden sich die auf  $\text{Sn}(\text{}^t\text{BuO})_4$  bzw.  $\text{Sn}(\text{OAc})_4$  basierenden Schichten zwar nicht in ihrer Oberflächenstruktur und Dichte, doch ist bei der Alkoxid-Schicht eine verstärkte Verwachsung der Kristallite zu beobachten. Es herrschen zwei Kristallisationsebenen vor, was auf epitaktisches Wachstum schließen läßt. Die Ver-



wachsungsflächen sind in den binär behandelten Aufnahmen deutlich zu erkennen, was wiederum mit der Annahme einhergeht, daß sich auf der Oberfläche  $\text{Sb}^{\text{III}}$  abscheidet [16][19][73]. Letzteres behindert eine fehlerfreie Verwachsung und schränkt somit die Mobilität der Elektronen selbst über Sinterhalse hinweg ein. Die aus der  $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ -Lösung hergestellte Schicht zeigt ebenfalls kristalline Bereiche, die aber kaum versintert sind. Die Elektronen erfahren beim Übergang zwischen den mehr oder weniger lose nebeneinanderliegenden Kristalliten eine sehr viel größere Streuung als im Falle der Sinterhalse. Diese Beobachtung wird durch die geringere Leitfähigkeit (bedingt durch die geringere Mobilität) bestätigt.

Der Zusatz von Wasser führt für eine L(+)-Weinsäure-stabilisierte  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösung zu einer Schicht mit geringerer Dichte. Die Kristallitgröße nimmt auf 5 - 7 nm ab, während die Zwischenräume zwischen den Kristalliten größer erscheinen. Eine Verwachsung kann hier kaum noch beobachtet werden, viel eher liegen die Kristallite ohne bevorzugte Orientierung vor. Die Schicht besitzt gegenüber der aus der wasserfreien Lösung hergestellten eine um den Faktor 3 niedrigere Mobilität, was den obigen Beschreibungen entspricht. Trotz des bei der Viskositätsmessung beobachteten Anstiegs des Vernetzungsgrades in der Lösung, treten in der Schicht kleinere Kristallite auf als bei der wasserfreien Schicht. Es ist davon auszugehen, daß der Anteil an amorphem  $\text{SnO}_2$  und eventuell Sb-Oxiden zwischen den Kristalliten zugenommen hat.

### 6.3 Elektrische Eigenschaften

Die Auswertung elektrischer Daten wird eingeschränkt durch die geringe Verlässlichkeit der Hall-Messungen. Es lassen sich dennoch einige Zusammenhänge zwischen den Lösungsbestandteilen und der resultierenden Leitfähigkeit erkennen.

Vergleicht man die Ladungsträgerdichte der gemessenen Systeme, so stellt man fest, daß bei nahezu allen Proben ein Wert um  $2,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt wurde. Höher liegende Werte stellen sich bei Betrachtung der zu hohen Mobilitäten meist als Fehler heraus. Aus der Annahme heraus, daß die Schicht trotz Antimoneinbau und Porosität eine ungefähre Dichte von  $7 \text{ g/cm}^3$  und die Molmasse des reinen  $\text{SnO}_2$  von etwa 150 g/mol besitzt, berechnet sich die theoretische Ladungsträgerdichte bei 5 mol% Antimon zu etwa  $1,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Selbst unter Berücksichtigung der Feststellung von Pyke et al. [16], daß lediglich 4 mol% Antimon ohne Störung in das Rutil-Gitter des  $\text{SnO}_2$  eingebaut werden können, ergibt sich für den höchst möglichen Wert etwa  $1,1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Der theoretische Wert ist somit um den Faktor 4 - 5 höher, als der tatsächlich in der Schicht gefundene. Da man aufgrund der konstanten Ladungsträgerdichte bei nahezu allen

Schichten davon ausgehen kann, daß durch die Komplexierung das Antimon vollständig in die Schicht überführt wird, muß dieser Verlust an Ladungsträgern auf andere Weise zustande kommen.

Hier bietet das Modell von Bélanger et al. [19] einen Ausgangspunkt. Die Rechnung basiert auf der Annahme, daß zunächst die Oberfläche der Kristallite durch  $\text{Sb}^{\text{III}}$  neutralisiert werden muß, bevor Antimon in das Rutil-Gitter des  $\text{SnO}_2$  eingebaut wird. Die Belegung der Oberfläche mit Antimon(III) ist abhängig von der kristallographischen Ebene und führt so bei verschiedenen Texturen zu unterschiedlichen Beeinflussungen der Leitfähigkeit durch  $\text{Sb}^{\text{III}}$ . Je kleiner die Kristallite sind, um so mehr muß auf der Oberfläche abgeschieden werden, um so weniger steht somit für den Einbau von  $\text{Sb}^{\text{V}}$  zur Verfügung.  $\text{Sb}^{\text{III}}$  wirkt als Elektronensenke und beschränkt auf diese Weise über die Korngrenzenstreuung die Mobilität. Tatsächlich zeichnen sich die Sol-Gel-hergestellten Schichten durch sehr geringe Mobilitäten von 0 - 3  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  aus, während die Ladungsträgerdichte nahezu den gleichen Wert wie bei anderen Verfahren erreicht. Den Berechnungen von Bélanger et al. [19] folgend, sollte es möglich sein, die Änderung der Ladungsträgerdichte und -mobilität mit der Kristallitgröße theoretisch zu bestimmen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Einflüsse der Bestandteile einer Antimon-dotierten Zinn-Ausgangslösung auf die Leitfähigkeit der daraus hergestellten Schichten im Sol-Gel-Verfahren untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß L(+)-Weinsäure sich sehr gut zur Stabilisierung des Antimon eignet, welches ansonsten besonders bei hohen Chloridgehalten entweicht. Aber auch andere Komplexbildner konnten die Leitfähigkeit deutlich erhöhen.

Die beste Leitfähigkeit konnte in einem methanolischen Sn-Alkoxid-System mit L(+)-Weinsäure-Stabilisierung erreicht. Der Wert für den spez. Widerstand liegt mit  $8,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  für eine 60 nm dicke Schicht, über allem was bisher in solch dünnen und überdies einfachen Schicht im Sol-Gel-Verfahren erreicht wurde. Für die gleiche Lösung in Ethanol konnte in einer sogar nur 40 nm ein spez. Widerstand von  $9,4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  umgesetzt werden. Durch Einsatz des wasserfreien L(+)-Weinsäurediethylesters in Verbindung mit dickeren Schichten im Dip-Coating-Prozeß, sollte es möglich sein, den spezifischen Widerstand weiter zu senken und somit in den Bereich der anderen Beschichtungsverfahren vorzurücken.

Es ist zudem gelungen, chloridhaltige Precursor, wie das sehr billige  $\text{SnCl}_4$ , für die Herstellung von ATO-Schichten im Sol-Gel-Prozeß einzusetzen. Hier zeigte sich für eine Schicht aus einer L(+)-Weinsäure-haltiger Lösung ein spez. Widerstand von  $1,5 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ . Auf den Einsatz teurer Alkoxide kann somit bei einigen Anwendungen verzichtet werden. Die Schichten zeichnen sich durch höhere Dichte und Härte als die entsprechenden Alkoxid-Schichten aus. Als nachteilig für die Geschwindigkeit der Schichtausbildung ist die Schrumpfung des Lösungsfilms um ca. 80% anzusehen.

Die Auswertung der leitfähigkeitsrelevanten Parameter der Schichten zeigt, daß die Mobilität der Sol-Gel-hergestellten um wenigstens eine Größenordnung niedriger liegt als bei PVD- und CVD-Verfahren, während die Ladungsträgerdichte nahezu den gleichen Wert erreicht. Eine Erklärung ist in der sehr geringen Kristallitgröße der hergestellten Schichten zu suchen, die sowohl über HRTEM als auch mit Hilfe der XRD im Bereich um 8 nm festgemacht werden. Durch Übertragung eines Modells, das ursprünglich auf gesprühte ATO-Schichten angewandt wurde [19], konnte gezeigt werden, daß die Ablagerung von  $\text{Sb}^{\text{III}}$  auf der Oberfläche der Kristallite für die hohe Korngrenzestreuung und damit für die niedrige Mobilität in den untersuchten Sol-Gel-Schichten verantwortlich ist.

Als Konsequenz aus den gemachten Beobachtungen lassen sich zwei mögliche Wege zur Verbesserung der Leitfähigkeit von ATO-Schichten nach dem Sol-Gel-Prozeß ableiten. Zum einen ist es erforderlich, die Größe der Partikel in der Schicht zu erhöhen, um so den Anteil der Korngrenzenstreuung herabzusetzen. Da dies, wie sich gezeigt hat, kaum mit Hilfe von Komplexanden beeinflusst werden kann und übliche Sinterhilfen die Leitfähigkeit herabsetzen [41], müssen neue Ansätze des Teilchenwachstums gefunden werden. Hier bietet die Herstellung von nanopartikulären Systemen eine aussichtsreiche Möglichkeit, in einem externen Prozeß bereits dotierte Partikel mit definierter Größe herzustellen und diese dann in die Beschichtungslösung miteinzubringen.

Ein anderer Ansatz zur Erhöhung der Mobilität besteht in der Verwendung anderer Dotanden. Hier bietet sich Fluorid an, da es bei gesprühten FTO-Schichten Mobilitäten im Bereich von 20 - 50 cm<sup>2</sup>/Vs ermöglicht. Die Einbringung von Fluorid im Sol-Gel-Verfahren erweist sich aufgrund der Flüchtigkeit als schwierig. In Kombination mit einer separaten Synthese von fluoridhaltigen Nanopartikeln könnte es dennoch möglich sein, genügend Fluorid in der Schicht einzulagern.

Das Potential möglicher Anwendungen von leitfähigen SnO<sub>2</sub>-Schichten ist sehr hoch und entsprechen groß das Interesse der Industrie an neuen Möglichkeiten der Schichtaufbringung. Die Sol-Gel-Technologie bietet hier die Flexibilität, die den Anforderungen der zukünftigen Einsatzgebiete gerecht wird.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* **102** (1983), 1
- [2] W. Göpel, K.D. Schierbaum, *Sensors and Actuators B* **26-27** (1995), 1
- [3] M.H. Gitlitz, R. Dirkx, D.A. Russo, *Chemtech*, Sept. 1992, 552
- [4] C.G. Granqvist, *Thin Solid Films* **193/194** (1990), 730
- [5] L.C. Klein, *Sol-Gel Coatings*, in: *Thin Film Processes II*, J.L. Vossen, W. Kern (eds.), Academic Press (1991)
- [6] H. Schroeder, in: *Physics of Thin Films*, G. Hass (ed.), Vol. 5, Academic Press (1969)
- [7] H. Dislich, in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, L.C. Klein (ed.), Noyes Publications, Park Ridge (1988)
- [8] L.D. Landau, B.G. Levich, *Acta Physicochim. URSS* **17** (1942), 42
- [9] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **147 & 148** (1992), 424
- [10] L.E. Scriven, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121** (1988), 717
- [11] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. Appl. Phys.* **66** (11) (1989), 5185
- [12] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press (1992)
- [13] G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde, *Thin Solid Films* **77** (1981), 81
- [14] W.E. Swindlehurst, B. Cantor, *Glass Techn.* **19** (1) (1978), 14
- [15] C.A. Vincent, *J. Electrochem. Soc.* **119** (4) (1972), 515
- [16] D.R. Pyke, R. Reid, R.J.D. Tilley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **76** (1980), 1174
- [17] R.L. Ramey, W.D. McLennan, *J. Appl. Phys.* **38** (1967), 3491
- [18] E. Shanti, V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.* **51** (2) (1980), 6243
- [19] D. Bélanger, J.P. Dodelet, B.A. Lombos, J.I. Dickson, *J. Electrochem. Soc.* **132** (6) (1985), 1398
- [20] A.F. Carrol, L.H. Slack, *J. Electrochem. Soc.* **123** (12) (1976), 1889
- [21] H.S. Randhawa, M.D. Matthews, R.F. Bunshah, *Thin Solid Films* **83** (1981), 267
- [22] J.B. Webb, D.F. Williams, M. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.* **39** (8) (1981), 640
- [23] G. Haacke, *Appl. Phys. Lett.* **28** (10) (1976), 622
- [24] P. Nath, R.F. Bunshah, *Thin Solid Films* **69** (1980), 63
- [25] Y. Shigesato, I. Yasui, D. Paine, *JOM*, March 1995, 47
- [26] D.B. Fraser, H.D. Cook, *J. Electrochem. Soc.* **119** (10) (1972), 1368
- [27] R. Latz, K. Michael, M. Scherer, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (2A) (1991), L149
- [28] R.N. Joshi, V.P. Singh, J.C. McClure, *Thin Solid Films* **257** (1995), 32

- [29] A. Hjortsberg, I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Thin Solid Films* **90** (1982), 323
- [30] J. Kane, H.P. Schweizer, *Thin Solid Films* **29** (1975), 155
- [31] T. Maruyama, K. Fukui, *J. Appl. Phys.* **70** (7) (1991), 3848
- [32] J.C. Manificier, J.P. Fillard, J.M. Bind, *Thin Solid Films* **77** (1981), 67
- [33] R. Pommier, C. Gril, J. Marucchi, *Thin Solid Films* **77** (1981), 91
- [34] N.J. Arfsten, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984), 243
- [35] N.J. Arfsten, R. Kaufmann, H. Dislich, in: *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L.L. Hench, D.R. Ulrich (eds.), Wiley-Interscience, NY, 1984, 189
- [36] O. Yamamoto, T. Sasamoto, M. Inagaki, *J. Mat. Res.* **7** (9) (1992), 2488
- [37] D. Gallagher, F. Scanlan, R. Houriet, H.J. Mathieu, T.A. Ring, *J. Mat. Res.* **8** (12) (1993), 3135
- [38] D.M. Mattox, *Thin Solid Films* **204** (1991), 25
- [39] J. Dutta, J. Perrin, T. Emeraud, J.-M. Laurent, A. Smith, *J. Mat. Sci.* **30** (1995), 53
- [40] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II, Elektrizität und Magnetismus*, 7. Auflage (1987)
- [41] A. Maddalena, R. Dal Machio, S. Diré, A. Raccanelli, *J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990), 365
- [42] J.P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J.A. Roger, *Thin Solid Films* **247** (1994), 162
- [43] C. Terrier, J.P. Chatelon, R. Berjoan, J.A. Roger, *Thin Solid Films* **263** (1995), 37
- [44] Y. Takahashi, Y. Wada, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1) (1990), 267
- [45] D.M. Mattox, *Thin Solid Films* **204** (1991), 25
- [46] J.C. Giuntini, W. Granier, J.V. Zanchetta, A. Taha, *J. Mat. Sci. Lett.* **9** (1990), 1383
- [47] C.J.R. Gonzalez-Oliver, I. Kato, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986), 400
- [48] S.-S. Park, J.D. Mackenzie, *Thin Solid Films* **258** (1995), 268
- [49] D.E. Stilwell, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **129** (7) (1982), 1501
- [50] G. Gowda, D. Nguyen, *Thin Solid Films* **136** (1986), L39
- [51] A. Tsunashima, H. Yoshimizu, K. Kodaira, S. Shimada, T. Matsushita, *J. Mat. Sci.* **21** (1986), 2731
- [52] P. Olivi, E.C. Pereira, E. Longo, J.A. Varella, L.O. de S. Bulhoes, *J. Electrochem. Soc.* **140** (5) (1993), L81
- [53] W. Lada, A. Deptula, T. Olczak, W. Torbicz, D. Pijanowska, A. Di Bartolomeo, 7th International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Paris, July, 19-23, 1993
- [54] W. Lada, A. Deptula, T. Olczak, W. Torbicz, D. Pijanowska, A. Di Bartolomeo, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2** (1994), 551

- [55] B. Orel, U. Lavrencic-Stangar, Z. Crnjak-Orel, P. Bukovec, M. Kosec, *J. Non-Cryst. Solids* **167** (1994), 272
- [56] R.S. Hiratsuka, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, *J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990), 76
- [57] M. Mizuhashi, *J. Non-Cryst. Solids* **38 & 39** (1980), 329
- [58] D.J. Yoo, J. Tamaki, S.J. Park, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* **142** (7) (1995), L105
- [59] G. Gasparro, to be published
- [60] C. Roger, M.J. Hampden Smith, C.J. Brinker, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992), 51
- [61] D.H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 1985
- [62] H. Jehn, G. Reiners, N. Siegel, *DIN-Fachbericht 39, Charakterisierung dünner Schichten*, 1. Auflage (1993)
- [63] Y. Sun, O. Ehrmann, J. Wolf, H. Reichl, *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (7) (1992), 3752
- [64] L.B. Valdes, *Proceedings of the IRE*, Feb 1954, 420
- [65] L.J. Van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, No. 1-9 (1958)
- [66] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschau, *Röntgenstrukturanalyse und Reitveldmethode*, Vieweg, Braunschweig, (1994)
- [67] M.J. Hampden-Smith, T.A. Wark, C.J. Brinker, *Coord. Chem. Rev.* **112** (1992), 81
- [68] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Zinn C 5, 69
- [69] T. Goldschmidt AG, E. Ruf, *Offenlegungsschrift DE 4005 135 A1* (1991)
- [70] E.N. Vasanta, G. Srivastava, R.C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta* **26** (1978), 47
- [71] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Zinn C 1, 140
- [72] M. Kojima, H. Kato, M. Gatto, *Phil. Mag. B* **68** (2) (1993), 215
- [73] Y.M. Cross, D.R. Pyke, *J. Catalysis* **58** (1970), 61

## 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
DTA / TG:	STA 501, BÄHR
DTA / TG / MS:	STA / QMS-System 409, NETZSCH
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 <sup>8</sup>
Zinn(IV)-Chlorid		99+%	CHEMPUR <sup>8</sup>
Zinn-Diacetat-Dichlorid			Goldschmidt <sup>9</sup>
Zinn(IV)-Acetat			Chemikalienlager INM
Zinn(II)-Chlorid	purum		Fluka <sup>10</sup>
Zinn(II)-2-Ethylhexanoat			Aldrich <sup>11</sup>
Antimon(III)-Chlorid	puriss. p.a.	>99%	Fluka <sup>10</sup>
Antimon(III)-Ethoxid			Aldrich <sup>11</sup>
L(+)-Weinsäure	puriss. p.a.	> 99,5%	Fluka <sup>10</sup>
Citronensäure, wasserfrei	puriss. p.a.	> 99,5%	Fluka <sup>10</sup>
Bernsteinsäure	puriss. p.a.	> 99,5%	Fluka <sup>10</sup>
Oxalsäure, wasserfrei	purum	> 97%	Fluka <sup>10</sup>
Triethanolamin		98%	Aldrich <sup>11</sup>
Ethylendiamin		99%	Aldrich <sup>11</sup>
Acetylaceton		99+%	Aldrich <sup>11</sup>
Diacetonalkohol		99%	Aldrich <sup>11</sup>
Methanol			Lösemittelager INM
Ethanol			Lösemittelager INM
1-Propanol			Lösemittelager INM
2-Propanol			Lösemittelager INM
1-Butanol			Lösemittelager INM
Aceton			Lösemittelager INM
Antimon(III)-Oxid		99,99%	Aldrich <sup>11</sup>
Antimon(V)-Oxid		99,995%	Aldrich <sup>11</sup>
Zinn(II)-Oxid		99+%	Aldrich <sup>11</sup>
Zinn(IV)-Oxid		99,9%	Aldrich <sup>11</sup>

<sup>8</sup> CHEMPUR GmbH, D-76228 Karlsruhe (ehemals HFF GmbH)

<sup>9</sup> Th. Goldschmidt AG, D-68202 Mannheim

<sup>10</sup> Fluka Chemie AG, CH-9470 Buchs

<sup>11</sup> Aldrich Chemie, D-89552 Steinheim

## Anhang C - Übersicht aller hergestellten Lösungen und Schichten

Proben-Nr.	Lsg-Nr	Precursor	Zusätze	Viskosität	Schicht-dicke	spez. Widerstand nach 4Pkt.	spez. Widerstand nach vdPauw	Lt-Mobilität	Lt-Dichte	Kristallit-größe
				[mm <sup>2</sup> /s]	[nm]	[Ωcm]	[Ωcm]	[cm <sup>2</sup> /Vs]	[cm <sup>-3</sup> ]	[nm]
602	500	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS	1,87	43	1,0 E-2	9,4 E-3	2,9	2,3 E+20	6,9
603	501	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	CS	1,88	51	2,0 E-2	1,9 E-2	1,3	2,6 E+20	
604	503	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	oxH <sub>2</sub>	1,95	60	1,8 E-2	1,7 E-2	1,8	2,2 E+20	
606	504	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	TEA	1,81	49	1,6 E-2	1,6 E-2	1,5	2,5 E+20	6,9
607	505	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	en	1,83	49	1,8 E-2	1,2 E-2	2,5	2,1 E+20	
608	506	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcAcH	1,75	46	1,7 E-2	1,2 E-2	1,9	2,7 E+20	7,3
609	507	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	DAA	1,69	45	1,4 E-2	1,0 E-2	2,3	2,7 E+20	
610	508	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS, 1 H <sub>2</sub> O	1,91	44	1,7 E-2	1,2 E-2	2,2	2,4 E+20	
611	509	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS, 2 H <sub>2</sub> O	1,95	50	2,3 E-2	1,7 E-2	1,6	2,3 E+20	
612	510	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS, 4 H <sub>2</sub> O	2,00	46	2,9 E-2	2,2 E-2	1,3	2,2 E+20	
613	511	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS, 6 H <sub>2</sub> O	2,07	45	4,2 E-2	2,5 E-2	1,7	1,5 E+20	
614	512	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS, 10 H <sub>2</sub> O	2,20	47	3,9 E+0	2,6 E-2	1,2	2,0 E+20	6,4
615	513	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcAcH, 1 H <sub>2</sub> O	1,73	48	2,0 E-2	1,2 E-2	1,0	6,1 E+20	
616	514	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcAcH, 2 H <sub>2</sub> O	1,74	47	1,9 E-2	1,6 E-2	1,6	2,5 E+20	
617	515	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcAcH, 4 H <sub>2</sub> O	8,96	84	2,3 E-2	2,0 E-2	1,3	2,5 E+20	
618	518	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	TEA, 2 H <sub>2</sub> O	1,86	50	2,3 E-2	2,0 E-2	1,4	2,3 E+20	
619	531	SnCl <sub>4</sub>	WS	1,87	42	2,2 E-2	1,5 E-2	2,1	2,0 E+20	6,7
620	532	SnCl <sub>4</sub>	AcAcH	1,68	37	4,3 E-1	6,0 E-2	1,8	6,1 E+19	
621	543	SnCl <sub>4</sub>	WS, 1 H <sub>2</sub> O	1,92	41	2,1 E-2				
622	544	SnCl <sub>4</sub>	WS, 2 H <sub>2</sub> O	1,96	41	2,6 E-2				
623	545	SnCl <sub>4</sub>	WS, 4 H <sub>2</sub> O	2,03	70	9,9 E-2				
624	546	SnCl <sub>4</sub>	WS, 6 H <sub>2</sub> O	2,09	73	1,0 E-1				
625	547	SnCl <sub>4</sub>	WS, 10 H <sub>2</sub> O	2,21	73	9,0 E-2	5,4 E-2	5,6	2,1 E+19	10,0
626	548	SnCl <sub>4</sub>	ohne	1,70	34	0,0 E+0	4,7 E+0	0,4	5,7 E+18	7,1
627	555	SnCl <sub>4</sub>	BS	1,74	37	0,0 E+0				
628	556	SnCl <sub>4</sub>	oxH <sub>2</sub>	1,75	30	2,8 E-1			6,7 E+19	
629	559	SnCl <sub>4</sub>	DAA	1,69	32	1,4 E+1	2,7 E-1	0,82	3,5 E+19	
630	560	SnCl <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	WS, 2 H <sub>2</sub> O	1,81	31	5,8 E+0			2,3 E+20	
631	549	SnCl <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	WS	1,74	69	3,9 E-2	3,3 E-2	2,4	7,9 E+19	7,9
632	550	SnCl <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	DAA	1,54	47	1,9 E-2				
633	551	SnCl <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	ohne	1,53	56	6,7 E-1	1,6 E-1	0,3	1,8 E+20	6,6
634	554	SnCl <sub>4</sub>	CS	1,93	45	3,1 E-2	1,5 E-2	1,73	3,8 E+20	
635	570	Sn-2-Ethylh.	TEA	2,04	51	7,2 E-2				
636	571	Sn-2-Ethylh.	AcAcH	1,66	50	9,6 E-2	6,8 E-2	0,4	2,3 E+20	7,4
637	572	Sn-2-Ethylh.	AcAcH, 2 H <sub>2</sub> O	1,70	50	1,1 E-1				
638	573	Sn-2-Ethylh.	ohne	1,69	52	9,6 E-2	9,8 E-2	0,4	2,0 E+20	6,6
639	561	SnCl <sub>2</sub>	WS		75	3,1 E-2	3,5 E-2	1,6	1,1 E+20	8,2
640	562	SnCl <sub>2</sub>	BS		41	1,5 E-2	1,3 E-2	1,73	2,8 E+20	
641	563	SnCl <sub>2</sub>	DAA		41	1,5 E-2				
642	564	SnCl <sub>2</sub>	WS, 2 H <sub>2</sub> O		71	3,4 E-2				
643	566	SnCl <sub>2</sub>	WS, 4 H <sub>2</sub> O		68	2,2 E-2				
644	567	SnCl <sub>2</sub>	WS, 6 H <sub>2</sub> O		64	2,4 E-2				
645	568	SnCl <sub>2</sub>	WS, 10 H <sub>2</sub> O		61	2,8 E-2	2,9 E-2	0,9	2,4 E+20	9,0
646	569	SnCl <sub>2</sub>	ohne		46	2,3 E-2				6,6
647	533	SnCl <sub>4</sub>	MeOH, WS		70	1,1 E-1	2,6 E-2	0,9	2,5 E+20	
648	534	SnCl <sub>4</sub>	MeOH, AcAcH		40	7,5 E-1				
649	535	SnCl <sub>4</sub>	PrOH, WS		29	2,2 E-2				
650	536	SnCl <sub>4</sub>	PrOH, AcAcH		25	3,1 E+0				

Proben-Nr.	Lsg-Nr	Precursor	Zusätze	Viskosität	Schicht-dicke	spez. Widerstand nach 4Pkt.	spez. Widerstand nach vdPauw	Lt-Mobilität	Lt-Dichte	Kristallit-größe
				[mm <sup>2</sup> /s]	[nm]	[Ωcm]	[Ωcm]	[cm <sup>2</sup> /Vs]	[cm <sup>-3</sup> ]	[nm]
651	537	SnCl <sub>4</sub>	iPrOH, WS		60	4,9 E-2				
652	538	SnCl <sub>4</sub>	iPrOH, AcAcH		45	1,5 E+1				
653	539	SnCl <sub>4</sub>	BuOH, WS		18	3,1 E-2	2,9 E-2	0,8	2,6 E+20	
654	540	SnCl <sub>4</sub>	BuOH, AcAcH		23	2,0 E+1				
655	541	SnCl <sub>4</sub>	Aceton, WS		120	7,7 E-2				
656	542	SnCl <sub>4</sub>	Aceton, AcAcH		20	1,5 E+1				
657	574	SnCl <sub>4</sub>	Aceton, ohne		63	8,8 E+1				
658	519	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	MeOH, WS		60	1,7 E-2	8,5 E-3	2,1	3,6 E+20	5,4
659	520	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	MeOH, AcAcH		57	1,8 E-2				
660	521	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	PrOH, WS	3,47	40	1,7 E-2	1,1 E-2	2,28	2,4 E+20	
661	522	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	PrOH, AcAcH	3,29	43	3,3 E-2				
662	526	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	BuOH, AcAcH	4,31	33	4,0 E-2				
664	528	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	Aceton, AcAcH		118	3,0 E-2				
665	529	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	SbCl <sub>3</sub> , WS	1,85	45	1,6 E-2	1,0 E-2	2,1	2,9 E+20	
666	530	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	SbCl <sub>3</sub> , AcAcH	1,76	53	2,7 E-2				
667	575	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	0.5 Äquiv. WS	1,84	50	1,5 E-2	1,0 E-2	2,0	3,1 E+20	
668	576	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	0.5 Äquiv. BS	1,77	49	1,9 E-2	1,5 E-2	1,4	3,2 E+20	
669	577	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcAcH, 3	5,05	66	2,8 E-2	1,6 E-2	1,3	3,0 E+20	
670	578	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcAcH, 0.05 M	1,55	10	7,1 E-2	2,2 E-2	1,1	2,6 E+20	
671	579	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcAcH, 0.1 M	1,60	22	3,5 E-2				
672	580	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcAcH, 0.2 M	1,76	51	2,5 E-2	1,8 E-2	1,3	2,7 E+20	
673	581	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	AcAcH, 0.4 M	2,15	108					6,5
675	523	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS, iPrOH	3,88	52	1,1 E-2	9,0 E-3	1,69	4,1 E+20	
676	525	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS, BuOH	4,41	30	1,6 E-2	1,1 E-2	1,5	4,2 E+20	7,6
677	552	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	WS	1,68	61	3,4 E-2	3,9 E-2	0,8	2,4 E+20	6,8
678	553	Sn(OAc) <sub>4</sub>	AcAcH	4,08	79	2,3 E-2				
679	553	Sn(OAc) <sub>4</sub>	AcAcH	4,08	69	2,0 E-2				
680	582	Sn( <sup>t</sup> BuO) <sub>4</sub>	ohne		44	1,1 E-2	8,1 E-3	2,68	2,9 E+20	
681	583	Sn(OAc) <sub>4</sub>	WS, Gel	1,85	63	3,9 E-2				
682	585	SnCl <sub>2</sub>	WS, 0 H <sub>2</sub> O	1,75	65	2,4 E-2	2,2 E-2	3,5	7,7 E+19	
683	586	SnCl <sub>2</sub>	WS, 1 H <sub>2</sub> O	1,78	63	2,8 E-2	3,4 E-2	1,8	1,0 E+20	
684	587	SnCl <sub>2</sub>	WS, 2 H <sub>2</sub> O	1,82	64	2,5 E-2	2,2 E-2	2,8	1,0 E+20	
685	588	SnCl <sub>2</sub>	WS, 3 H <sub>2</sub> O	1,84	66	2,6 E-2	3,2 E-2	1,8	1,1 E+20	
686	589	SnCl <sub>2</sub>	WS, 4 H <sub>2</sub> O	1,87	65	2,3 E-2	2,2 E-2	3,9	7,5 E+19	
687	590	SnCl <sub>2</sub>	WS, 6 H <sub>2</sub> O	1,93	64	2,3 E-2	1,8 E-2	2,9	1,3 E+20	
688	591	SnCl <sub>2</sub>	WS, 10 H <sub>2</sub> O	2,03	66	2,7 E-2	2,8 E-2	2,5	9,0 E+19	
689	592	SnCl <sub>4</sub>	WS, 0 H <sub>2</sub> O	1,86	42	5,1 E-2	2,3 E-2	1,6	1,8 E+20	
691	593	SnCl <sub>4</sub>	WS, 1 H <sub>2</sub> O	1,90	45	4,2 E-2	2,3 E-2	1,6	1,7 E+20	
693	594	SnCl <sub>4</sub>	WS, 2 H <sub>2</sub> O	1,94	55	4,5 E-2	2,4 E-2	5,0	5,7 E+19	
694	595	SnCl <sub>4</sub>	WS, 3 H <sub>2</sub> O	1,95	66	6,0 E-2				
695	596	SnCl <sub>4</sub>	WS, 4 H <sub>2</sub> O	2,01	56	3,5 E-2	1,9 E-2	3,8	8,7 E+19	
696	597	SnCl <sub>4</sub>	WS, 6 H <sub>2</sub> O	2,07	57	5,9 E-2	3,0 E-2	2,1	1,0 E+20	
697	598	SnCl <sub>4</sub>	WS, 10 H <sub>2</sub> O	2,19	62	3,9 E-2				

## Anhang D - DTA/TGDiagramme

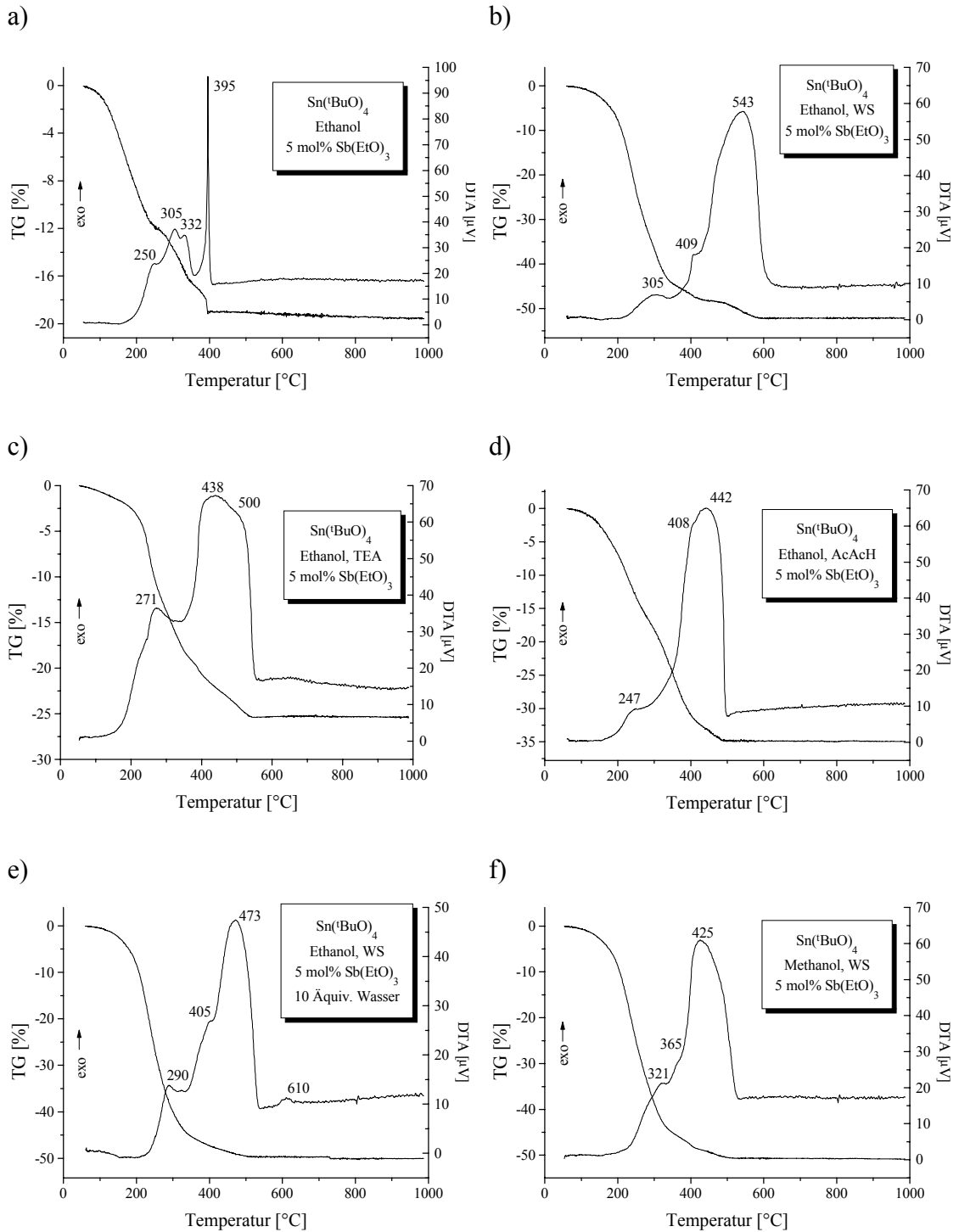


Abb. 36: DTA / TG-Diagramme von  $\text{Sn}(\text{tBuO})_4$ -Lösungen (5 mol%  $\text{Sb}(\text{EtO})_3$ ) (a-e ethanolisch):

a) ohne Zusatz; b) L(+)-Weinsäure; c) Triethanolamin; d) Acetylaceton;

e) L(+)-Weinsäure und 10 Äquivalente Wasser; f) methanolische Lösung, L(+)-Weinsäure

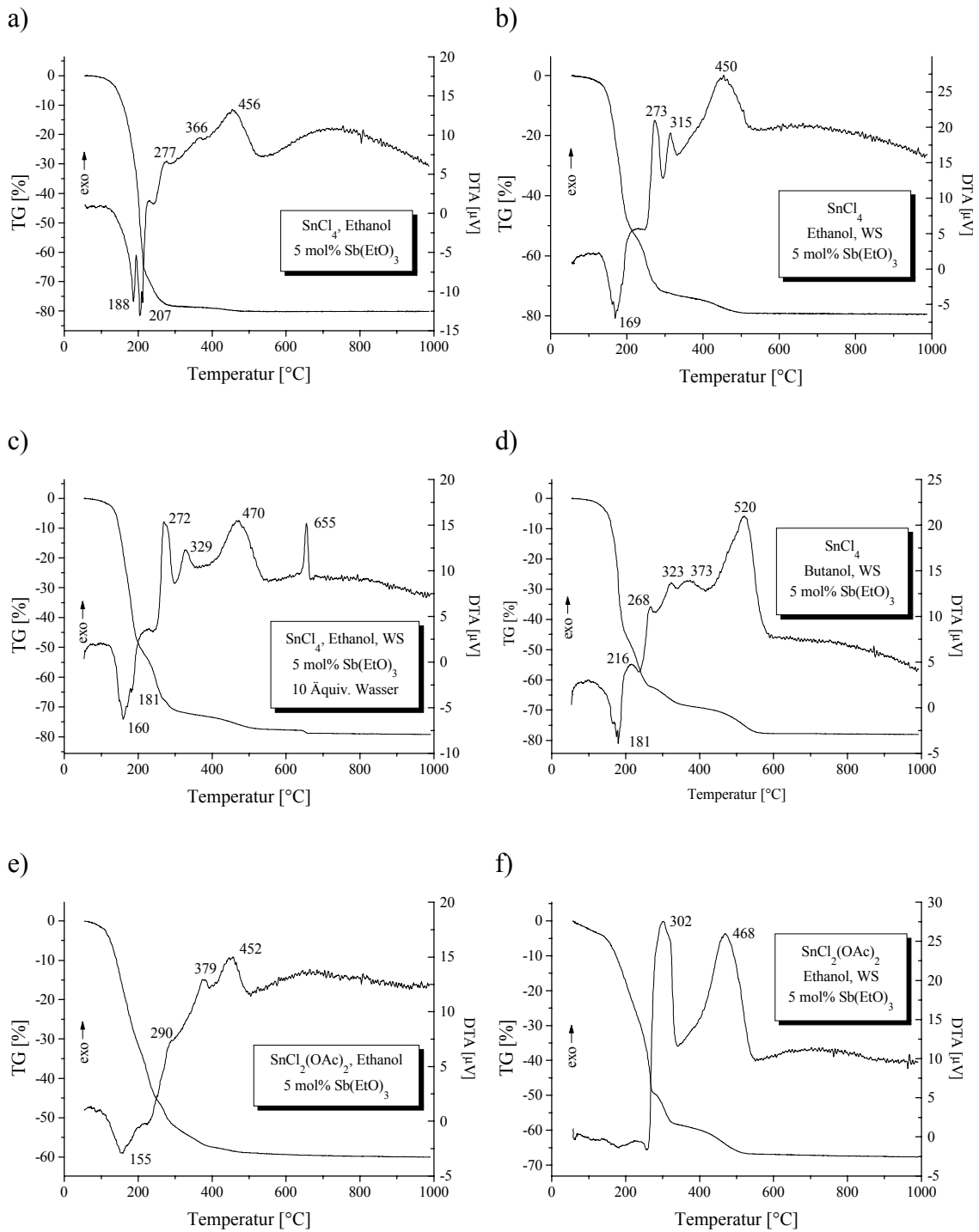


Abb. 37: DTA / TG-Diagramme von chloridhaltigen Sn(IV)-Lösungen (5 mol%  $\text{Sb}(\text{EtO})_3$ ):

**$\text{SnCl}_4$ -Lösungen:** a) ethanolisch, ohne Zusatz; b) ethanolisch, L(+)-Weinsäure; c) ethanolisch, L(+)-Weinsäure, 10 Äquivalente Wasser; d) n-butanolisch, L(+)-Weinsäure;  
 **$\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$ -Lösungen,** ethanolisch: e) ohne Zusatz; f) L(+)-Weinsäure

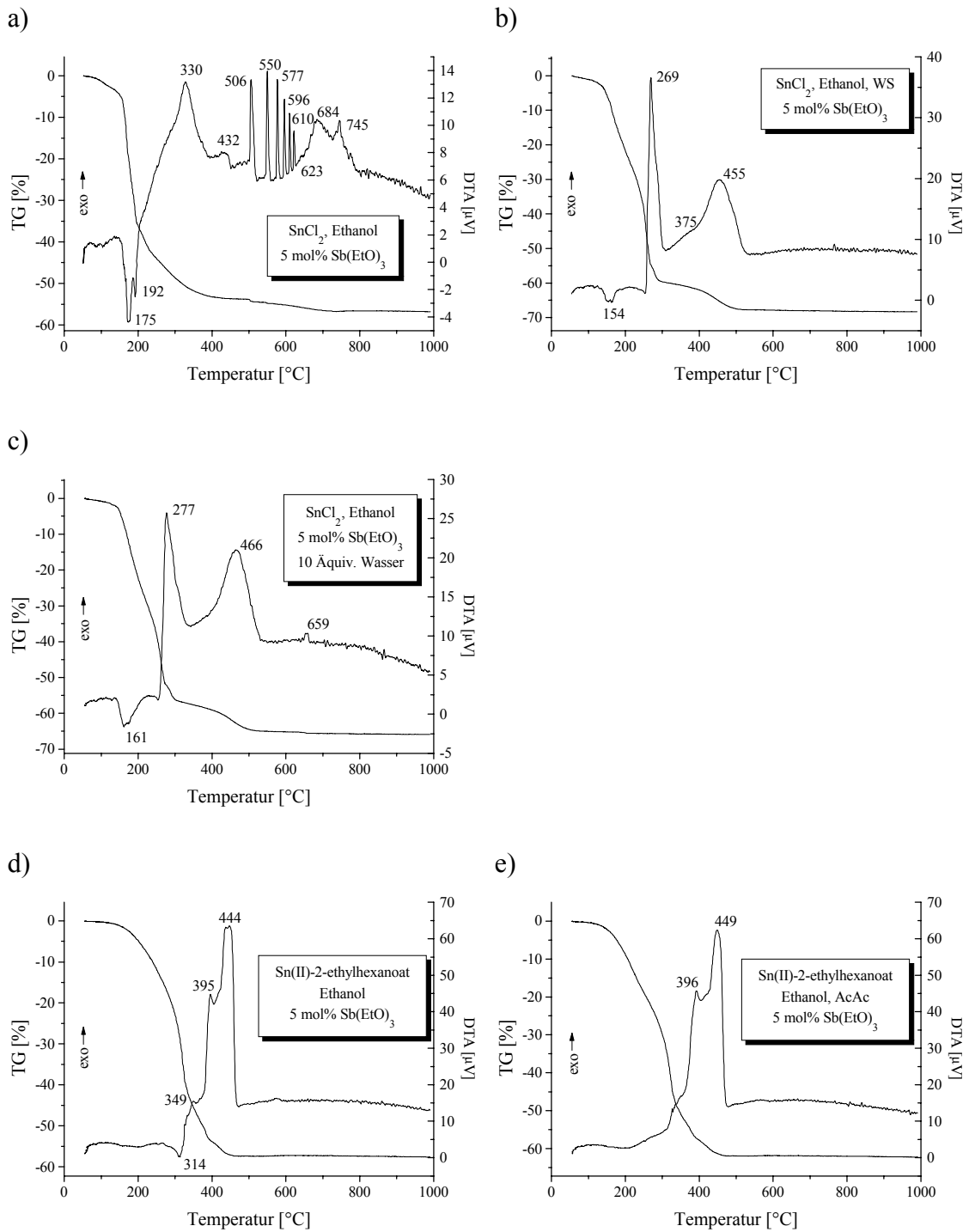


Abb. 38: DTA / TG-Diagramme von  $\text{Sn}(\text{IV})$ -Lösungen (5 mol%  $\text{Sb}(\text{EtO})_3$ ):

$\text{SnCl}_2$ -Lösungen, ethanolisch: a) ohne Zusatz; b) L(+)-Weinsäure; c) L(+)-Weinsäure, 10 Äquivalente Wasser;

$\text{Sn}(\text{II})$ -2-ethylhexanoat-Lösungen, ethanolisch: d) ohne Zusatz; f) Acetylaceton

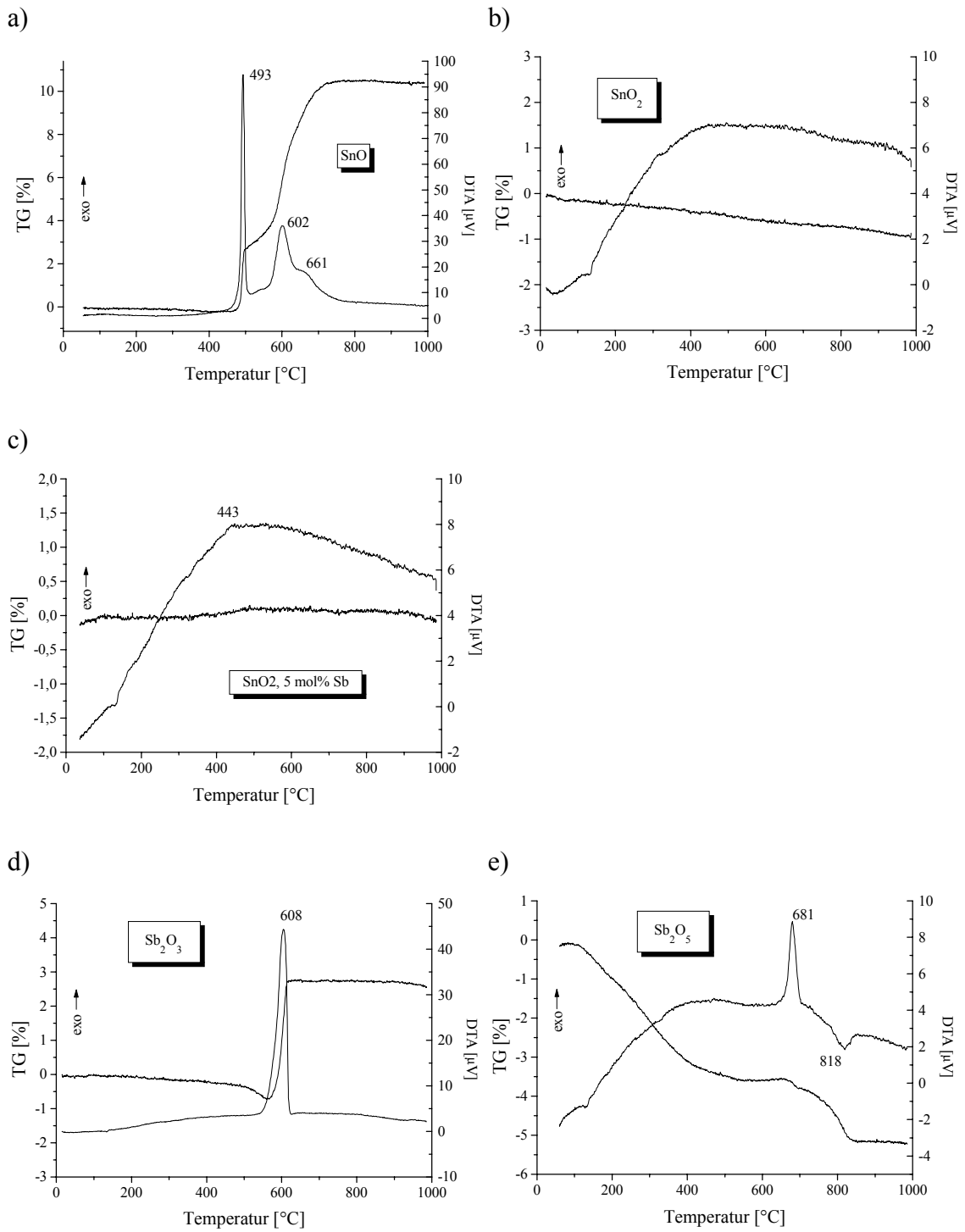
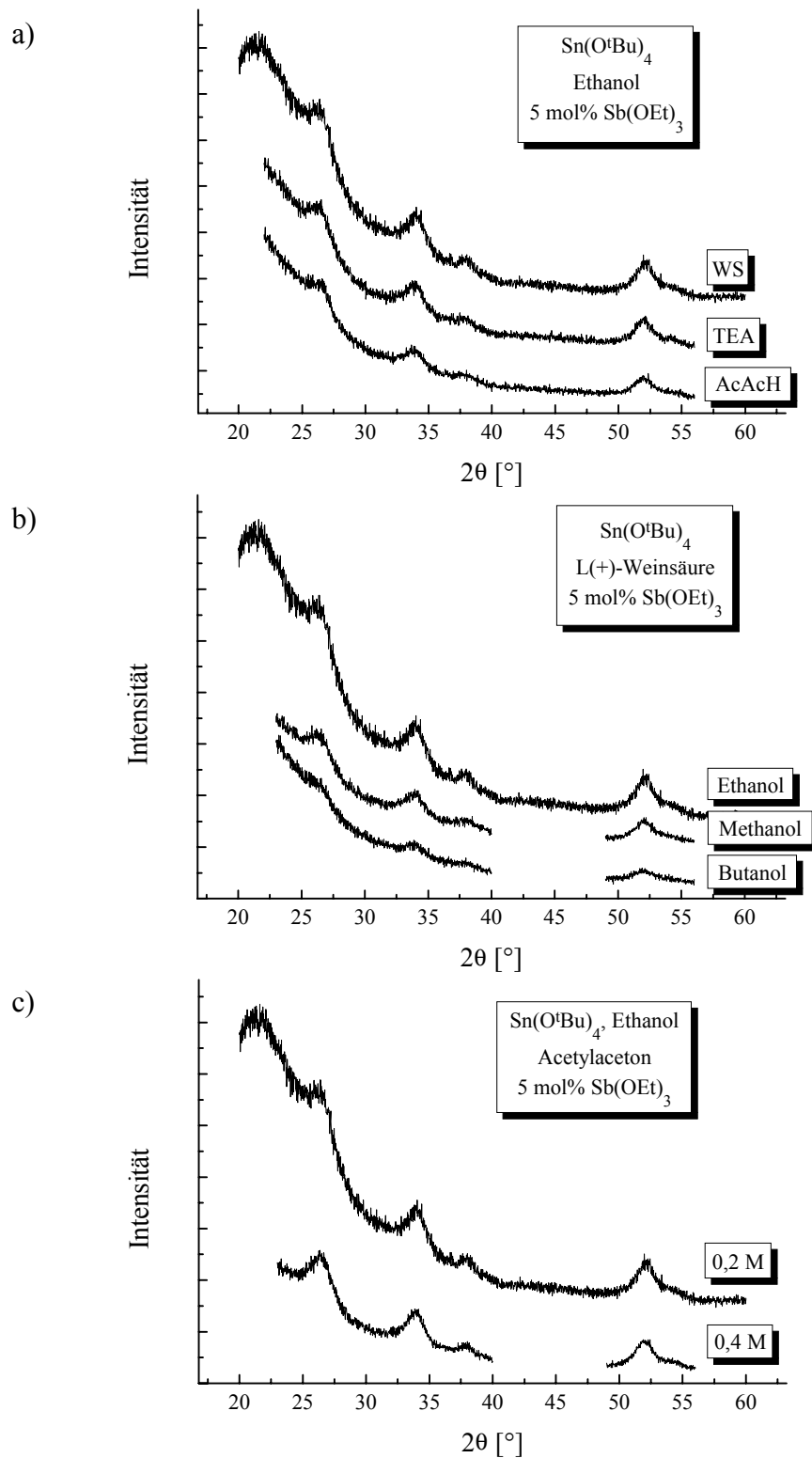


Abb. 39: DTA / TG-Diagramme der Referenzproben:

- a) SnO
- b) SnO<sub>2</sub>
- c) SnO<sub>2</sub> mit 5 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- d) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- e) Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## Anhang E - Röntgendiffraktogramme



**Abb. 40:** Röntgendiffraktogramme von Schichten aus Sn-Alkoxid-Lösungen

a) mit verschiedenen Komplexanden b) mit L(+)-Weinsäure in verschiedenen Lösemitteln

c) mit verschiedenen Konzentrationen an Acetylaceton-stabilisiertem Sn-Alkoxid



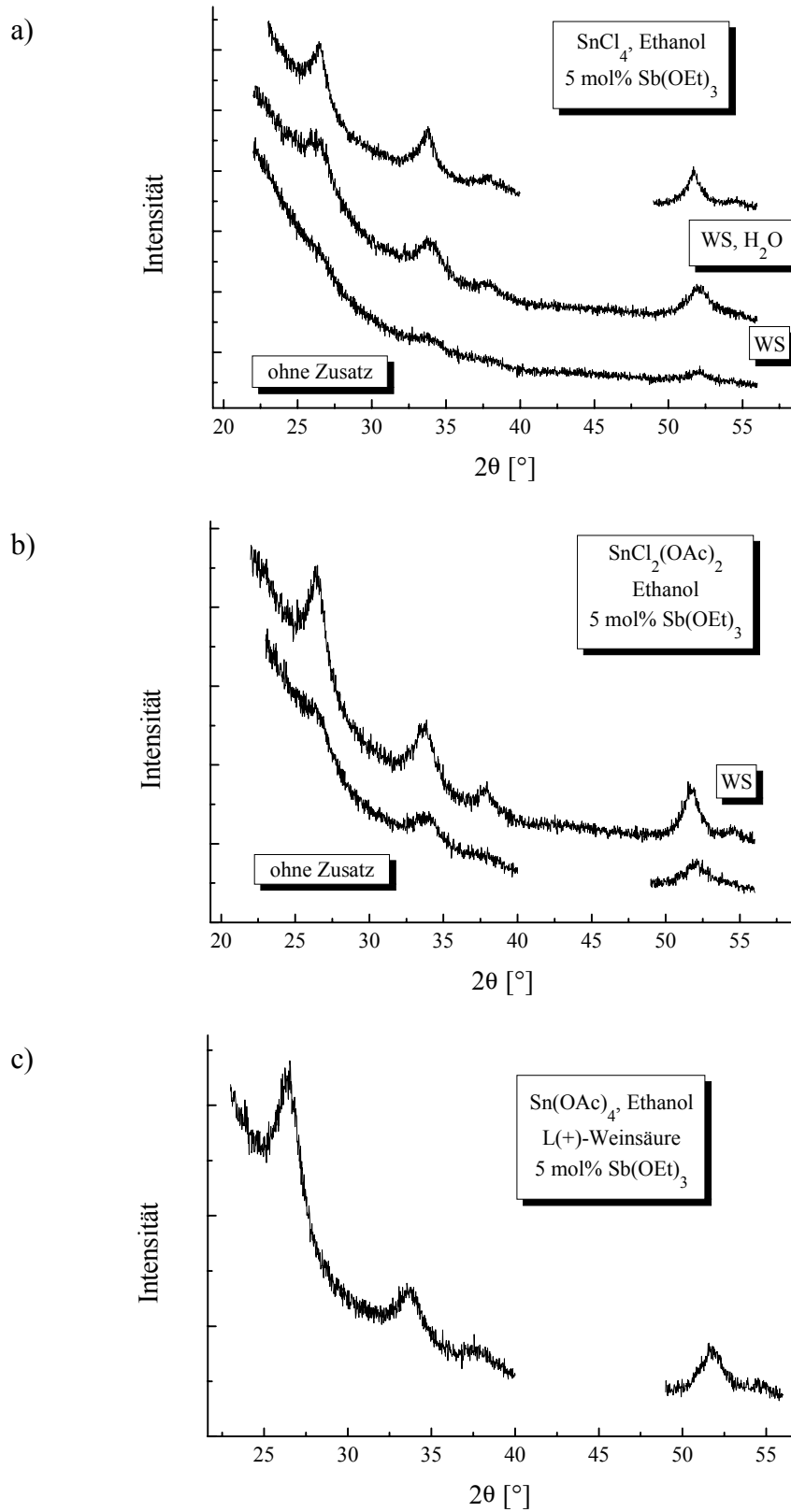


Abb. 41: Röntgendiffraktogramme von Schichten aus Lösungen mit a) SnCl<sub>4</sub> b) SnCl<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub> c) Sn(OAc)<sub>4</sub>

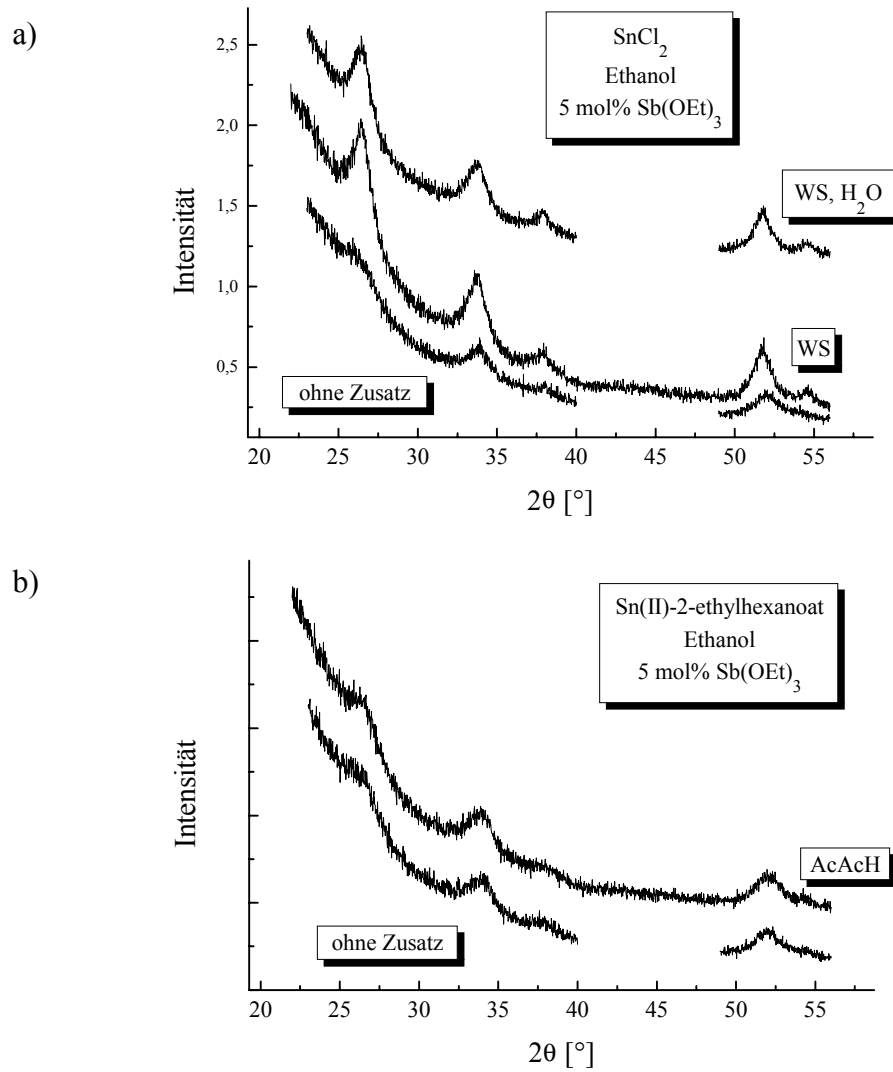


Abb. 42: Röntgendiffraktogramme von Schichten aus Lösungen mit a) SnCl<sub>2</sub> b) Sn(II)-2-ethylhexanoat