

Elektrochemische Untersuchungen dotierter Zinndioxid–Nanopartikel

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Malte Pflughoefft
aus Hamburg

Juli 2001

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Weller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Weller
2. Gutachter: PD Dr. A. Eychmüller

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	2
2.1	Halbleiter	2
2.2	Kolloidchemie	4
2.2.1	Größenquantisierung.....	4
2.2.2	Sol–Gel–Prozeß	5
2.3	Kolloid–Elektrolyt–Kontakt	7
2.4	Elektrochromie	11
2.4.1	Charakteristische Größen.....	15
2.5	Physikalische Grundlagen	18
2.5.1	Absorptionsmechanismen.....	18
2.5.2	Elektrochemische Verfahren.....	21
2.5.3	Photoelektronenspektroskopie	23
2.6	Zinndioxid	26
3	Experimentelles.....	30
3.1	Synthese kolloidaler Lösungen.....	30
3.1.1	Zinndioxid.....	30
3.1.2	Zinkoxid.....	32
3.1.3	Komplex–Verbindung.....	33
3.2	Beschichtung	33
3.3	Charakterisierung.....	35
3.3.1	Optische Methoden	35
3.3.2	Spektroelektrochemische Methoden.....	36
3.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie.....	37
3.3.4	Rasterelektronenmikroskopie	37
3.3.5	Pulver–Röntgen–Diffraktometrie	39
3.3.6	Thermische Analysenmethoden.....	39
3.3.7	Elementaranalysen	39
3.3.8	Schichtdickenbestimmung	40
3.3.9	Photoelektronenspektroskopie	40

4	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	Kolloidale Lösungen.....	42
4.1.1	Antimon–Dotierung	42
4.1.2	Molybdän–Dotierung.....	48
4.1.3	Wolfram–Dotierung.....	51
4.1.4	Cer–Dotierung.....	52
4.1.5	Indium–Dotierung.....	53
4.1.6	Kodotierung	54
4.1.7	Zinkoxid.....	56
4.2	Dünne Schichten.....	60
4.2.1	Antimon–Dotierung	60
4.2.2	Andere Dotierungen.....	70
4.2.3	Mischungen verschiedener Kolloide.....	70
4.3	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	71
4.3.1	Antimon–Dotierung	71
4.3.2	Molybdän–Dotierung.....	82
4.3.3	Mischungen und Kodotierung.....	83
4.4	Photoelektronenspektroskopie.....	84
5	Zusammenfassung.....	91
6	Summary	92
7	Anhang	I

Symbole und Abkürzungen

α	Absorptionskoeffizient
A	Absorption
AAS	Atom–Absorptions–Spektroskopie
AES	Atom–Emissions–Spektroskopie
AO	Atom–Orbital
ATO	Antimon–dotiertes Zinndioxid
c	Lichtgeschwindigkeit, $c = 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
C_H	Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht
C_{SC}	Kapazität der Verarmungszone (space charge layer)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	differentielle Thermoanalyse
DTG	differentielle Thermogravimetrie
e_0	Elementarladung, $e_0 = 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
ϵ	Dielektrizitätskonstante des Mediums
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums, $\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
EC	Elektrochromie, elektrochrom
ECD	elektrochrome Anzeige (Display)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
E_g	Bandlücke
η	Verfärbungseffizienz
f	Rauigkeitsfaktor
FTO	Fluor–dotiertes Zinndioxid
h	Planck'sche Konstante, $h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
HOMO	höchstes besetztes Molekül–Orbital
IR	Infrarot
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ITO	Indium–Zinn–Oxid
k	Absorptionskonstante Boltzmann–Konstante, $k = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
LB	Leitungsband

LUMO	niedrigstes nicht-besetztes Molekül-Orbital
m_e	Masse des Elektrons, $m_e = 9.10939 \cdot 10^{-31}$ kg
m_e^*	effektive Masse des Elektrons, im allgemeinen $m_e^* = 0.3$
MS	Massenspektroskopie
n	Brechungsindex
n-Bu	n-Butyl $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
N_e	Elektronendichte
OD	Optische Dichte
PEG	Polyethylenglycol
q_A	Flächenladungsdichte
r	Radius
R	Reflexion
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
t-Bu	tert.-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
TBA	Tetrabutylammonium-Ion
TBAOH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure
TG	Thermogravimetrie
TMG	N,N,N',N'-Tetramethylguanidin
Tr	Transmission
UV	Ultravioletter Bereich des Lichtes
V	Potential
VB	Valenzband
V_{fb}	Flachbandpotential
VIS	Sichtbarer Bereich des Lichtes (visible)
XPS	Photoelektronenspektroskopie
XRD	Pulver-Röntgen-Diffraktometrie

1 Einleitung

Elektrochrome Materialien sind sowohl wissenschaftlich als auch technisch von Bedeutung. Auf Grund der schaltbaren Lichtdurchlässigkeit können solche Materialien zum Bau von sogenannten „Smart Windows“ benutzt werden. Deshalb kann die Durchlässigkeit der Fenster für sichtbares und infrarotes Licht gezielt gesteuert werden. Auf diese Weise kann sowohl das Klima in Wohn- und Arbeitsräume verbessert werden als auch Energie durch Vermeidung von unnötiger Heizleistung oder Kühlung, und somit wertvolle Ressourcen, eingespart werden. Ein Einsatz elektrochromer Materialien im KFZ-Bereich führt durch Vermeidung von Blendung zu mehr Sicherheit. Hierbei können sowohl Rückspiegel als auch die Frontscheibe mit schaltbaren oder selbstschaltenden Systemen ausgestattet werden.

Herkömmliche Systeme basieren auf Wolframbronze oder Polymeren, z.B. Polyanilin. Auf die Wolframbronze wird später noch genauer eingegangen. Diese Systeme zeichnen sich durch lange Schaltzeit und geringe Lebensdauer aus. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das relativ neue System Antimon-dotierter Zinndioxide untersucht. Dieses ist auch wissenschaftlich interessant, da noch nicht alle Prozesse des elektrochromen Effekts erklärt werden konnten und können. Das Verständnis dieser Prozesse hat und wird dazu führen, die Effizienz und damit die Wirtschaftlichkeit des Systems zu verbessern.

Um funktionsfähige Bauteile herstellen zu können, ist es nicht nur notwendig, eine elektrochrome Elektrode herstellen zu können, sondern es ist weiter notwendig, eine transparente Gegenelektrode mit gleichen Eigenschaften herzustellen. Aus diesem Grund wurden andere dotierte Zinndioxide auf ihre Verwendbarkeit in elektrochemischen Systemen untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Halbleiter

Als Halbleiter werden Materialien bezeichnet, deren elektrischer Widerstand mit der Temperatur abnimmt. Die Energiezustände eines Halbleiters werden nach dem Bändermodell durch ein voll besetztes Valenzband (VB) und ein nicht besetztes Leitungsband (LB) beschrieben, die durch eine Bandlücke E_g getrennt sind. Elektronen können thermisch vom Valenzband ins Leitungsband gelangen, die Verteilung wird durch die Fermi-Dirac-Statistik beschrieben. Durch Erhöhung der Temperatur lassen sich so mehr freie Ladungsträger generieren. Bei Bandlücken größer als etwa 4eV ist eine thermische Anregung praktisch nicht möglich, man erhält einen Isolator. Das Fermi-Niveau eines Halbleiters liegt in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband. Neben diesen intrinsischen Halbleitern haben dotierte Halbleiter eine große Bedeutung. Durch Dotierung kann die Dichte freier Ladungsträger in großen Umfang variiert werden. Hierbei unterscheidet man n- und p-Dotierung. Bei der n-Dotierung wird ein Donor in das Gitter eingebracht, der über besetzte Niveaus verfügt, die dicht unterhalb des Leitungsbandes liegen. Die Elektronen werden so leicht an das Leitungsband abgegeben und tragen als freie Ladungsträger zur Leitfähigkeit bei. Die p-Dotierung wird durch einen Akzeptor erreicht, der über unbesetzte Niveaus knapp oberhalb des Valenzbandes verfügt. Elektronen aus dem Valenzband gehen in die Akzeptorniveaus und es ergibt sich Loch-Leitfähigkeit. Da die intrinsische Leitfähigkeit sehr gering ist, wird im allgemeinen durch die Dotierung die Ladungsträgerdichte und somit die Leitfähigkeit bestimmt. Auf diese Weise kann man gezielt bestimmte Ladungsträgerdichten erzeugen. Bei dotierten Halbleitern liegt das Fermi-Niveau nicht mehr in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband, es verschiebt sich in Richtung der Dotierungszustände. Betrachtet man Silicium als technisch wichtigen Halbleiter, so erzielt man beispielsweise n-Dotierung durch Einbau von Phosphor bzw. p-Dotierung durch Einbau von Aluminium.

Bei ionischen Systemen muß berücksichtigt werden, daß keine Ladung in ein Kristall eingebracht werden kann, es gilt das Prinzip der Elektroneutralität. Eine Form der Dotierung von SnO_2 stellen Sauerstofffehlstellen dar. Bei hohen Temperaturen kann O_2 aus dem Oxid abgegeben werden, die vier Elektronen verbleiben im Leitungsband. Da

dieser Prozeß reversibel ist, können Sauerstofffehlstellen an Luft durch O_2 aufgefüllt werden. Hierbei werden vier Elektronen wieder in gebundene Zustände überführt. Durch geeignete Dotierung können Sauerstofffehlstellen stabilisiert werden, was in Indium–Zinn–Oxid (ITO) zur Herstellung transparenter leitfähiger Schichten genutzt wird. Ausführliche Betrachtungen zu dotierten Zinndioxyden können der Literatur¹ entnommen werden.

Ersetzt man in SnO_2 ein Sn^{4+} durch ein Sb^{5+} , so muß zu Ladungskompensation eine negative Ladung eingebracht werden. Diese kann durch Abgabe von O_2 durch Injektion eines Elektrons in das Valenzband erfolgen. Die so erzeugten Elektronen sind im Kristall frei beweglich, man erhält n–Dotierung. Eine weitere Möglichkeit zur Ladungskompensation ist durch den Einbau von $\frac{1}{2} O^{2-}$ auf einem Zwischengitterplatz gegeben. Wird hingegen ein Sb^{3+} anstelle eines Sn^{4+} eingebaut, so kann die Ladungskompensation entweder durch Abgabe eines Elektrons zur Reduktion $\frac{1}{4} O_2$ oder durch $\frac{1}{2} O^{2-}$ Fehlstelle erfolgen. Desweiteren ist ersichtlich, daß ein Sb^{3+} ein Sb^{5+} kompensiert. Eine gleichzeitige Dotierung mit Sb^{3+} und Sb^{5+} hat dementsprechend keine Auswirkung auf die Anzahl der freien Ladungsträger.

Einen Sonderfall stellen extrem hoch dotierte Halbleiter dar. Durch die sehr große Zahl an Dotierungsatomen bilden die Dotierungsniveaus ein Band aus. Dieses Band kann mit dem Valenzband im Falle der p–Dotierung oder dem Leitungsband im Falle der n–Dotierung überlappen. Im Falle der Überlappung eines Bandes besetzter Dotierungszustände mit dem Leitungsband des Halbleiters ergibt sich ein Metall. Ein solches Material nennt man einen degenerierten Halbleiter. Der Unterschied zu einem Metall im herkömmlichen Sinne, wie z.B. Silber, liegt in der geringeren Elektronendichte. Da nur die Dotierungsatome Elektronen in das Leitungsband geben, ist wie bereits oben bei den dotierten Halbleitern erwähnt, die Konzentration der freien Ladungsträger einstellbar.

Theoretische Grundlagen

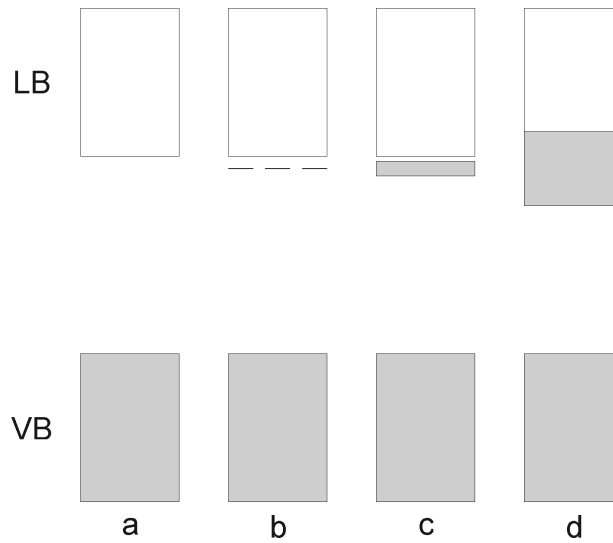


Abb. 1: Halbleiter, a intrinsisch, b gering dotiert, c stark dotiert, d degenerierter Halbleiter am Beispiel der n-Dotierung

Um eine Dotierung zu erreichen ist es notwendig, daß das Dotierungsatom in das Wirtsgitter eingebaut wird. Dieses ist um so einfacher, je ähnlicher die Ionenradien sich sind. In Abb. 2 sind die Ionenradien der verwendeten Elemente angegeben und grafisch dargestellt.

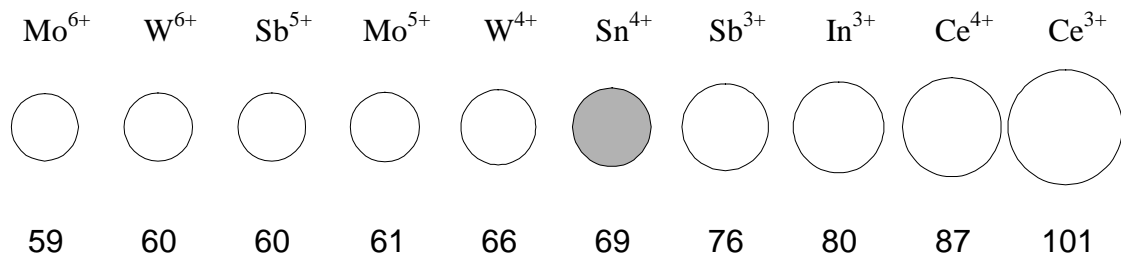


Abb. 2: Ionenradien in pm verwendeter Elemente bei Koordinationszahl 6

2.2 Kolloidchemie

2.2.1 Größenquantisierung

Beim Übergang von Atom zum makroskopischen Festkörper ergibt sich ein Bereich der nicht mehr molekulare und noch nicht makrokristalline Eigenschaften aufweist²⁻⁶.

Dieser Bereich ist für übliche Festkörper gegeben, wenn die Dimensionalität im nm-Bereich (10^{-9}m) liegt. Es gibt zwei grundlegende Modelle zur Betrachtung von solchen Nanoteilchen. Baut man ausgehend von einem Atom einen Kristall auf, so ergibt sich im Orbitalmodell das in Abb. 3 a zu sehende Bild. Man erkennt, daß Stoffdaten, z.B. die Absorption, die durch E_g bestimmt wird, größenabhängig sind. Diesen Effekt nennt man Größenquantisierung. Analog erhält man dieses Bild, wenn man vom Bändermodell des makroskopischen Festkörpers ausgeht und die Dimensionalität verkleinert, wie in Abb. 3 b zu sehen ist. Vereinfacht kann man das Modell eines Teilchens im Kasten annehmen. Auch so erkennt man den Größenquantisierungseffekt am Beispiel von E_g .

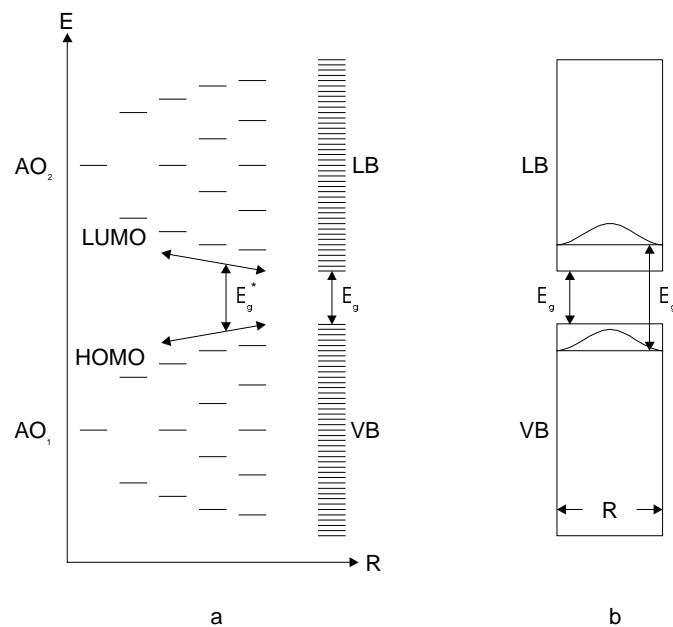


Abb. 3: Darstellung des Größenquantisierungseffektes: a) Orbitalmodell, AO_1 und AO_2 sind Atomorbitale, b) Bändermodell, dargestellt ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im Kasten, Elektron im Fall des LB , Loch im Fall des VB . E_g^* ist die Bandlücke des größenquantisierten Teilchens.

2.2.2 Sol-Gel-Prozeß

Erzeugt man Nanoteilchen in Lösung, so wird das System als kolloidale Lösung bezeichnet. Wie oben gezeigt können Stoffdaten durch den Größenquantisierungseffekt gezielt verändert werden. So kann z.B. die Farbe eines Festkörpers durch die Variation

der Bandlücke gesteuert werden. Ein weiter Vorteil von kolloidaler Systeme ist die Verwendung als vorstrukturiertes Edukt zur Erzeugung von Werkstoffen. Durch die Synthese in fluiden Systemen lassen sich einfach Mischungen verschiedener Kolloide erzeugen. Betrachtet man Abb. 4, so erkennt man die Möglichkeiten, aus kolloidalen Solen verschiedene Werkstoffe herzustellen. Ein wichtiger Prozeß ist die Darstellung von Xerogel-Filmen, die sich durch eine große innere Oberfläche auszeichnen und damit als Sensoren, Katalysatoren oder Elektroden eingesetzt werden können. Der Vorteil der Film- bzw. Keramik-Herstellung aus Kolloiden liegt in der Möglichkeit, verschiedene Kolloide in Lösung zu mischen und so eine gute Durchmischung bereits vor dem Sinterprozeß zu erzielen. Auf Grund der geringen Größe der Kolloide liegen die maximalen Diffusionswege in Bereich weniger nm. Dieses senkt die zur vollständigen Durchmischung notwendige Temperatur und Zeit, da die Diffusion im Festkörper langsam erfolgt. Aerogele zeichnen sich durch eine geringe Dichte sowie extrem offenporige Struktur aus, da sie durch überkritische Trocknung aus Gelen erhalten werden

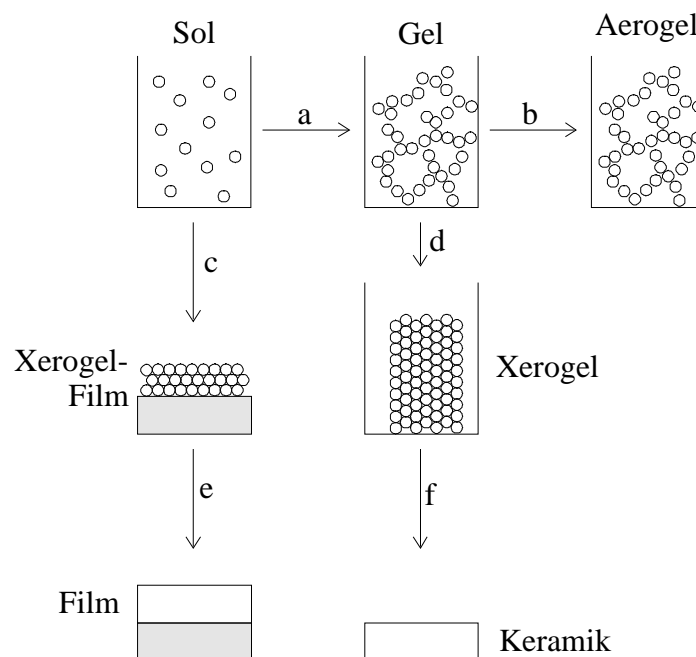


Abb. 4: Der Sol-Gel-Prozeß, a Gelbildung, b überkritisches Trocknen, c Gelbildung und Trocknung, d Trocknung, e und f sintern

Die Sol–Gel–Route wird nicht nur mit Kolloiden sondern vor allem mit Alkoxiden in Alkoholen durchgeführt und hat technisch eine große Bedeutung⁷. Die im Umgang mit Alkoxiden gewonnenen Erkenntnisse können aber auch bei der kolloidchemischen Route verwendet werden^{8,9}. Dieses bezieht sich vor allem auf die Trocknung der durch Beschichtung gewonnenen Xerogel–Filme.

2.3 Kolloid–Elektrolyt–Kontakt

Da das Ziel der Arbeit die Darstellung und Charakterisierung dotierter Zinndioxid–Xerogelfilme ist, ist das Verständnis für den Übergang nanoskopischer Halbleiter zum Elektrolyt notwendig. Es ist insbesondere wichtig den Verlauf des Potentials an der Grenzfläche beschreiben zu können.

Betrachtet man den Kontakt zwischen einer ausgedehnten planaren Elektrode, z.B. einem Metall, und dem Elektrolyten, so stellt man ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen Elektrode und Elektrolyt fest. Hierdurch entsteht eine Überschlußladung auf der Elektrode, die im Elektrolyten durch einen Überschuß entgegengesetzt geladener Ionen kompensiert werden. Auf Grund der hohen Leitfähigkeit im Metall kann in der Elektrode kein Potentialabfall erfolgen, der Abfall erfolgt über die starre und diffuse Doppelschicht im Elektrolyten (siehe Abb. 5 a).

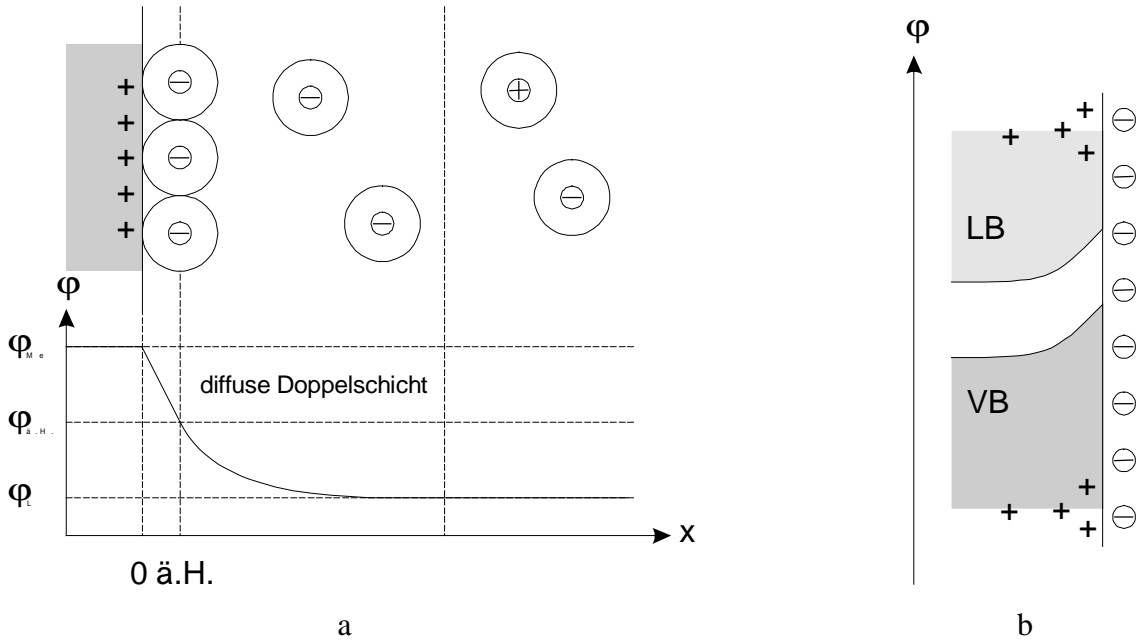


Abb. 5: a Potentialverlauf durch die elektrolytische Doppelschicht, Me Metall, ä.H. äußere Helmholtz-Ebene, L Lösung, φ Galvanipotential, dargestellt sind die Ionen mit Solvathülle, b Bänderschema einer Halbleiterelektrode, nach¹⁰

In Halbleitern ergibt sich ein anderes Bild. Auf Grund der geringeren Ladungsträgerdichte kommt es zu einer Verarmungszone, da nicht die gesamte Ladung auf der Oberfläche lokalisiert sein kann. Es kommt zu einer Bandverbiegung, wie in Abb. 5 b dargestellt¹¹.

Diese Betrachtungen gelten auch für Kolloide. Bei Metall-Kolloiden nimmt wie bei jedem Metall das Potential innerhalb der ersten Atomlage einen konstanten Wert an. Das Potential im Inneren des Kolloids ist somit konstant, wie es auch für eine ausgedehnte Elektrode auf Grund der hohen Ladungsträgerdichte und daraus resultierender Leitfähigkeit gilt. Für Halbleiter- oder Isolator-Kolloide hingegen ist die Verarmungszone deutlich größer als das Partikel selber¹². Das Potential im Inneren ist nahezu konstant und gleich dem Galvanipotential und entspricht in etwa dem Oberflächenpotential. Bei dotierten Halbleitern liegt die Ladungsträgerdichte zwischen diesen beiden Extremen, so daß bei geeigneter Dotierung die Verarmungszone in der gleichen Größenordnung wie der Durchmesser des Partikels liegt. Das Modell ist in Abb. 6 dargestellt.

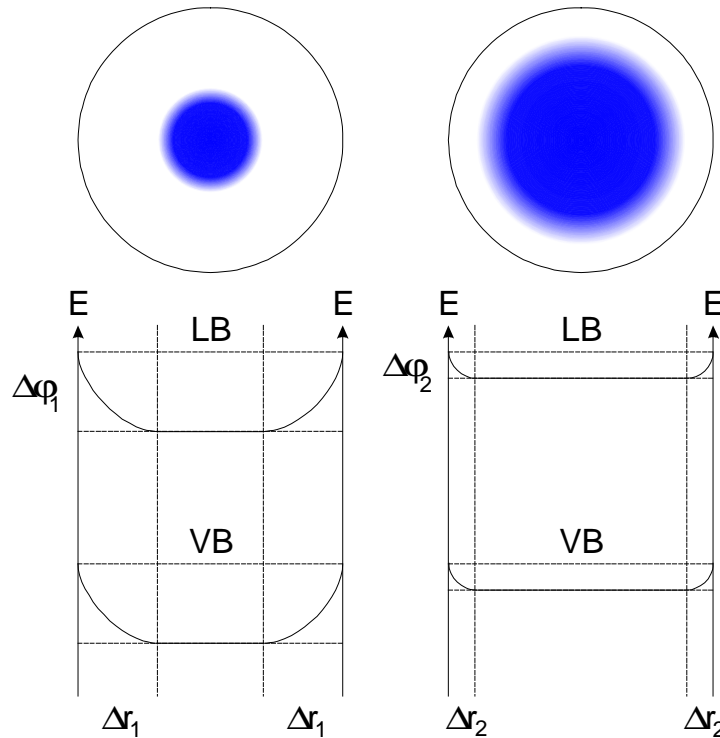


Abb. 6: Potentialverlauf in degenerierten Halbleiter-Nanoteilchen bei unterschiedlichem Elektrodenpotential mit Verarmungszone Δr ¹³

Das Potential lässt sich aus der sphärischen Poisson-Boltzmann-Verteilung berechnen.

$$\frac{1}{r_v^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r_v^2 \frac{\partial \phi}{\partial r_v} \right) = - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (1)$$

Hierbei ist r_v der Abstand von der Mitte des Partikels, ϕ das Potential und ρ die Ladungsdichte. Nimmt man eine homogene Dotierung und damit eine homogene Ladungsträgerdichte an, so erhält man:

$$\Delta \phi = \frac{e_0 N_D}{6 \epsilon \epsilon_0} \left(1 + \frac{2r}{R} \right) (R - r)^2 \quad (2)$$

N_D ist die Elektronendichte, $\Delta \phi$ ist die in Abb. 6 gezeigte Potentialdifferenz zwischen dem Kern und der Oberfläche des Nanopartikels und r der Radius des mit Elektronen gefüllten Kerns. Die Zahl n_e der in einem Teilchen befindlichen freien Elektronen ist somit gegeben als:

$$n_e = \frac{4\pi}{3} e_0 N_D r^3 \quad (3)$$

Variiert man nun das am Rückkontakt anliegende Potential, so wird durch das zusätzliche Potential die Lage der Bänder wie in Abb. 6 gezeigt variiert. Durch das veränderte Volumen, das mit Elektronen gefüllt ist, fließt bei Potentialänderung ein Strom. Die notwendige Ladung ΔQ pro Nanopartikel ist gegeben als:

$$\Delta Q = \frac{4\pi}{3} e_0 N_D (r_{\text{Ende}}^3 - r_{\text{Anfang}}^3) \quad (4)$$

Diese Betrachtungen gelten jedoch nur für eine homogene Ladungsträgerdichte. Es ist jedoch sinnvoll eine inhomogene Verteilung der Dotierungsatome anzunehmen¹⁴, da die Oberfläche auf Grund der freien Bindungen und Veränderung der Gitterkonstanten leichter in der Lage ist, Fremdatome aufzunehmen. Deshalb wurde von Goossens eine radiale Verteilung des Dotierungsatoms innerhalb des Partikels vorgeschlagen. Nimmt man einen Gradienten in der Dotierung an, was sich als realistisch erweisen wird, so ergibt sich für eine polynome Verteilungsfunktion n-ten Grades:

$$\Delta\phi(r_v) = \left(\frac{e_0 N_D}{(n+2)(n+3)\epsilon\epsilon_0} \right) \left(r_v^n + 2 r_v^{n-1} r + 2 r_v^{n-1} r^2 + \dots \right. \\ \left. + n r_v r^{n-1} + (n+1)r^n + (n+2)\frac{r^{n+1}}{r_v} \right) (r_v - r)^2 \quad (5)$$

Das Partikel wird in diesem Fall durch den Radius des mit Elektronen gefüllten Kernes r sowie die Variable r_v beschrieben. Das Potential im Abstand r_v von der Mitte des Partikels ist als $\Delta\phi(r_v)$ gegeben.

Da der Dotierungsgrad und somit die Ladungsträgerdichte im Inneren des Partikels nahezu konstant ist und nur zur äußersten Schale schlagartig ändert, wie in 4.4 gezeigt werden wird, kann das einfache Modell einer homogenen Verteilung angenommen werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich nur ein Teil der Dotierungsatome in diesem Bereich befinden. Der Dotierungsgrad im Inneren wird dementsprechend geringer sein als der maximal zu erwartende Wert.

Ein weiterer Grund für eine geringere Dotierung als die durch die Synthese gegebene ist durch den gleichzeitigen Einbau von Sb^{III} und Sb^{V} sowie durch Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen gegeben. Die Elektronendichte ist somit deutlich geringer als die Dichte der Dotierungsatome.

2.4 Elektrochromie

Ein System, daß bei Auftragung einer Ladung seine Farbe ändert, bezeichnet man als elektrochrom. Die Elektrochromie ist auf Grund ihrer technischen Verwendbarkeit ein Gebiet intensiver Forschung¹⁵⁻²⁰. Die Grundlage der Elektrochromie ist die Polarisierung der elektrochromen Elektrode. Um Elektronen auf eine Elektrode aufzubringen oder zu entfernen muß Ladungskompensation erfolgen. Dieses kann entweder durch Umladung der elektrochemischen Doppelschicht, durch Interkalation von Ionen oder durch eine Kombination der beiden Möglichkeiten erfolgen. Der elektrochrome Effekt kann Folge eines Redox-Prozesses in der Elektrode oder der Erzeugung freier Ladungsträger sein beziehungsweise eine Kombination beider Möglichkeiten. Das zur Zeit kommerziell am häufigsten verwendete elektrochrome System ist Wolframoxid, WO_3 . Bei negativer Polarisierung wird ein Teil des W^{6+} zu W^{5+} reduziert (siehe auch 2.5.1). Zur Ladungskompensation insertiert Li^+ , aber auch andere einwertige Ionen wie z.B. H^+ , in den Kristall, es entsteht Wolframbronze, $\text{Li}_x\text{W}^{\text{VI}}_{1-x}\text{W}^{\text{V}}_x\text{O}_3$ ^{21,22}. Der charge-transfer-Übergang $\text{W}^{5+} + \text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{6+} + \text{W}^{5+}$ führt zu einer intensiv blauen Farbe. Eine weitere Möglichkeit ist die Injektion von Elektronen in das Leitungsband eines Halbleiters bzw. deren Entfernung. Freie Ladungsträger weisen eine Absorption auf, die durch die Schwingung des Elektronengases hervorgerufen wird, sie wird Plasmonen-Absorption oder Plasma-Absorption genannt. Diese wird für Antimon-dotierte Zinndioxide angenommen²³⁻²⁶. Jedoch ist auch in $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ein charge-transfer-Prozeß zwischen Sb^{V} und Sb^{III} zu beobachten^{24,27,28}, so daß beide Effekte überlagern können. Andere EC-Systeme können der Literatur entnommen werden^{15,18,29}.

Der Aufbau eines elektrochromen Bauteils ist der einer elektrochemischen Zelle. Hierbei sind Schichtsysteme die häufigste Anwendung. Der prinzipielle Aufbau kann Abb. 7 entnommen werden.

Theoretische Grundlagen

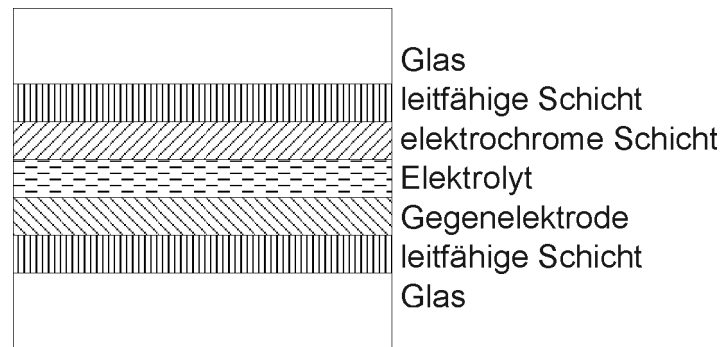


Abb. 7: Aufbau einer elektrochromen Zelle, verdunkelbares Fenster („smart-window“)

Um ein funktionsfähiges elektrochromes Bauteil herstellen zu können, benötigt man zunächst ein elektrochromes System wie oben beschrieben, daß möglichst schnell schaltbar ist, über eine Langzeitstabilität verfügt und technisch einfach und reproduzierbar herstellbar ist. Desweiteren benötigt man eine Gegenelektrode, die transparent sein muß, keine Elektrochromie zeigen darf, wenigstens genau so schnell schaltbar und ebenfalls langzeitstabil sein muß. Desweiteren benötigt man transparente, hoch leitfähige Elektroden, die kommerziell in Form von ITO- oder FTO-beschichteten Gläsern erhältlich sind. Wichtig ist des weiteren der Elektrolyt, der über eine hohe Leitfähigkeit verfügen muß. Für die technische Anwendung kommen hauptsächlich feste Elektrolyte in Frage. Diese weisen im allgemeinen eine geringe Leitfähigkeit gegenüber wäßrigen Lösungen mit höher Ionenstärke auf und verringern so die Schaltgeschwindigkeit des gesamten Bauteils. Ein Sonderfall stellt eine Gegenelektrode dar, die elektrochrom ist. Die Verfärbung der Gegenelektrode erfolgt bei dem der Arbeitselektrode entgegengesetztem Potential, so daß beide Elektroden zur gleichen Zeit verfärbt beziehungsweise entfärbt sind. Eine Elektrode verfärbt sich bei positiver die andere bei negativer Polarisierung. Hierdurch kommt es zu einer Verstärkung. Ein solches System weist eine besonders hohe Effizienz auf und ist technisch deshalb besonders interessant.

Der Vorteil von Schichtsystemen, die aus kolloidalen Lösungen hergestellt wurden, liegt in der Struktur der Elektrode. Wird die Schicht als Xerogel-Film getrocknet und nicht zum kompakten Film gesintert, so erhält man eine poröse Elektrode, die eine große innere Oberfläche aufweist. Der Vorteil einer solchen Elektrode gegenüber einer kompakten liegt in der hohen Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht. Man

kann allein durch Umladung der Doppelschicht eine ausreichend große Ladung kompensieren, die für einen sichtbaren und technisch verwendbaren Schaltprozeß notwendig ist. Dadurch ist keine Insertion von Gegenionen in das Gitter notwendig, was zum einen die Schaltzeiten verkürzt, zum anderen die Lebensdauer erhöht. Dieses ist in Abb. 8 schematisch dargestellt. Neben dieser attraktiven Eigenschaft der nanostrukturierten Schicht kann zusätzlich Interkalation auftreten²³.

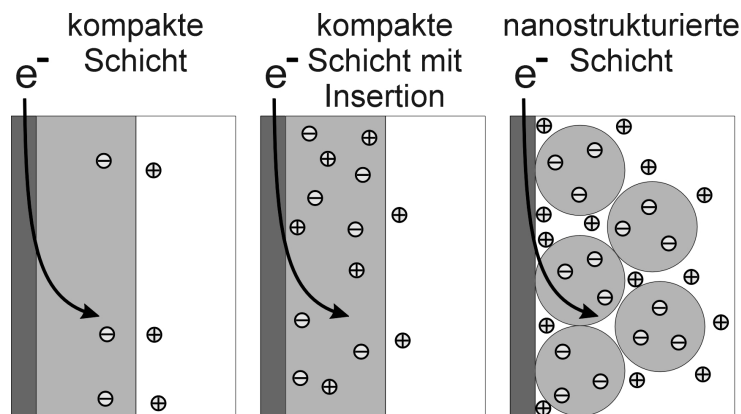


Abb. 8: Schematischer Vergleich kompakter Schichten mit nanostrukturierten Schichten

Da die Gegenelektrode über die gleichen Charakteristiken bezüglich Kapazität, Schaltgeschwindigkeit und Lebensdauer verfügen muß, ist es sinnvoll ein gleichartig strukturiertes System zu verwenden. Es gibt auch Beispiele nanostrukturierter Gegenelektroden zu Insertions-EC-Elektroden³⁰ bzw. baugleicher EC- und Gegenelektrode¹⁶. Letzterer Aufbau ist für ein verdunkelbares Fenster nicht zu verwenden, da sich Verfärbung und Entfärbung der beiden Elektroden gegenseitig aufheben. Eine solche Konstellation läßt sich nur in elektrochromen Anzeigen (ECD) und abblendbaren Spiegeln realisieren. Hierbei unterscheidet man drei mögliche Bauweisen eines solchen Bauteils. Diese sind in Abb. 9 dargestellt.

Theoretische Grundlagen

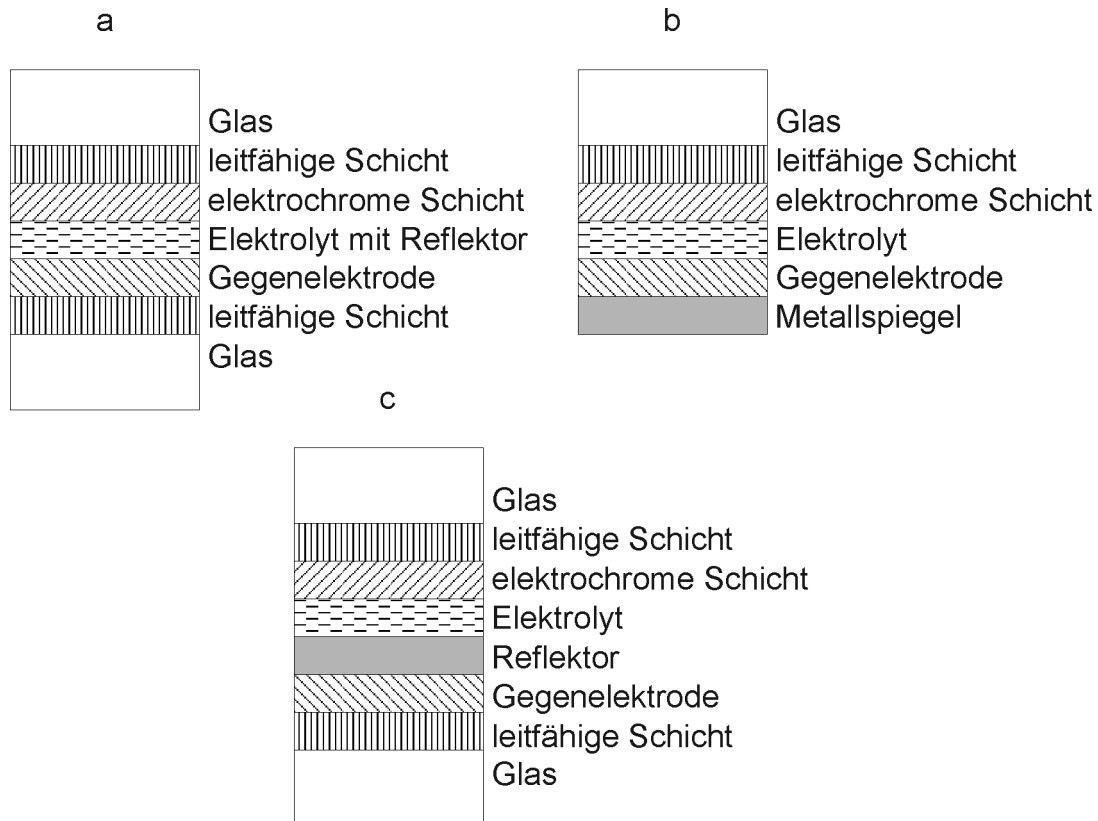


Abb. 9: Mögliche Spiegelkonfigurationen mit elektrochromer funktionaler Schicht

In Abb. 9 a ist ein ECD dargestellt. Dem Elektrolyt wird ein weißer Lichtstreur, z.B. TiO_2 , zugesetzt. Man erhält einen weißen Hintergrund mit nahe 100% Reflexion. Im geschalteten Zustand kann die Transmission durch die EC-Schicht auf nahe 0% sinken, so daß gegenüber den handelsüblichen LCD's, die mit linear polarisiertem Licht arbeiten, sich ein deutlich erhöhter Transmissions-Hub ergibt. Der Aufbau in Abb. 9 b stellt einen Spiegel dar, bei dem der Metallspiegel gleichzeitig als Kontakt der Gegenelektrode verwendet wird. Ist die Kapazität ausreichend groß, kann der Metallspiegel auch die Funktion der Gegenelektrode übernehmen. Der Vorteil des in Abb. 9 c zu sehenden Aufbaus liegt in der Verwendung identischer EC- und Gegenelektrode. Diese weisen naturgemäß identische Eigenschaften auf. Es ist jedoch notwendig, einen für den Elektrolyten durchlässigen Reflektor, z.B. ein poröser Metallspiegel, einzubauen.

2.4.1 Charakteristische Größen

2.4.1.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorption A bzw. optische Dichte OD ist durch das Lambert–Beersche Gesetz gegeben als:

$$OD = A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (6)$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-OD}$$

Hierbei ist I_0 die auf die Probe auftreffende und I die die Probe verlassende Intensität der Strahlung, ε der molare Absorptionskoeffizient, c die Konzentration und d die Schichtdicke. Das Lambert–Beersche Gesetz gilt jedoch nur in erster Näherung, da die Reflektivität der Probe nicht berücksichtigt wird. Berücksichtigt man die Reflexion R so beschreibt das Lambert–Beersche Gesetz die Transmission Tr . Es gilt:

$$Tr + A + R = 1 = 100\% \quad (7)$$

Es wurde jedoch gezeigt²³, daß das Lambert–Beersche Gesetz gemäß Gl. 1 für die hier untersuchten Proben gültig ist. Die Reflektivität der Probe kann mit Hilfe des Brechungsindex n und der Absorptionskonstante k für glatte Oberflächen nach Gl. 3 bestimmt werden.

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (8)$$

Der Absorptionskoeffizient α ist gegeben als:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = -\frac{\ln(Tr)}{d} \quad (9)$$

Da es sich bei den untersuchten Proben um Systeme mit mehreren Schichten handelt, wenigstens Substrat und Schicht, treten durch Reflexion an den verschiedenen Grenzflächen Interferenzen auf. Im nicht absorbierenden Bereich kann man aus den Differenzen der Wellenlängen, bei den Transmissionsmaxima bzw. –minima auftreten, die Dicke der Schicht bestimmen.

$$d = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{n^2 \cdot \sin^2(\theta)}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}} \quad (10)$$

Hierbei sind λ_1 und λ_2 die Wellenlängen zweier benachbarter Maxima oder Minima und θ der Winkel zwischen dem Licht und der Schicht. Bei allen durchgeführten Messungen ist $\theta = 90^\circ$.

2.4.1.2 Elektrische Größen

Zur elektrischen Charakterisierung wurden ausschließlich chronoamperometrische Messungen durchgeführt. Hierzu wird das an einer Elektrode anliegende Potential schlagartig vom Potential E_0 auf das Potential E_1 geändert und der fließende Strom zeitaufgelöst gemessen. Durch Integration des Stromes über die Zeit erhält man die auf die Elektrode geflossene Ladung. Nimmt man für die Elektrode ein einfaches kapazitives Verhalten an, so muß der Strom exponentiell abfallen. Hierbei ergibt sich eine charakteristische Halbwertszeit $t_{1/2}$. Diese ist durch die Kapazität des Kondensators sowie die ohmschen Widerstände in den „Leitungen“ begrenzt. Das einfachste Ersatzschaltbild ergibt sich somit aus drei Widerständen und zwei Kapazitäten, die in Reihe geschaltet sind. Das reale Bild ist komplexer²³, läßt sich jedoch schon mit ausreichender Genauigkeit über dieses einfache Modell beschreiben.

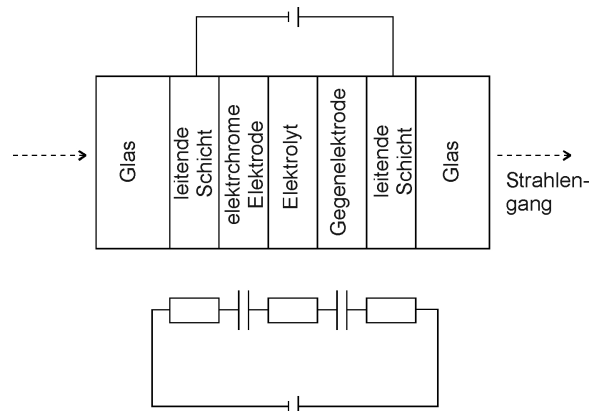


Abb. 10: Vereinfachtes Ersatzschaltbild unter Vernachlässigung der Referenzelektrode

Wird die Kapazität des zweiten Kondensators, der Gegenelektrode, viel größer als die Kapazität des ersten Kondensators, der Arbeitselektrode, gewählt, so kann die große

Kapazität der Gegenelektrode vernachlässigt werden, man erhält ein einfaches RC-Glied. Diese Annahmen gelten jedoch nur, wenn sie die Elektrode wie ein Plattenkondensator verhält, was jedoch nur in grober Näherung gültig ist. Eine hiervon abweichende Betrachtung wird in 2.5.2 eingehender diskutiert.

Um eine Elektrode zu charakterisieren wird chronoamperometrisch die auf die Elektrode aufgebrauchte Ladung bestimmt. Zur Vergleichbarkeit wird auf die Fläche A normiert, man erhält die Flächenladungsdichte q_A .

$$q = \int I dt \quad (11)$$

$$q_A = \frac{q}{A} \quad (12)$$

Die Flächenladungsdichte wird jedoch von der Schichtdicke der Probe abhängig sein, da auf die geometrische Oberfläche der Probe normiert wird, nicht auf die innere Oberfläche. Die innere Oberfläche ist jedoch eine Funktion der Schichtdicke. Deshalb ist ein Vergleich nur zwischen Schichten gleicher Schichtdicke möglich.

2.4.1.3 Elektrochrome Größen

Die für den elektrochromen Effekt charakteristische Größe ist die Verfärbungseffizienz η . Sie ist gegeben als:

$$\eta = \frac{\Delta OD}{q_A} \quad (13)$$

Üblicher Weise wird die Verfärbungseffizienz in der Literatur in der Einheit $\frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$ angegeben. In Tab. 1 sind einige Beispielwerte der Literatur angegeben.

	η $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$	λ nm
Cr_2O_3	4	633
MoO_3	77	700
Nb_2O_5	24	633
NiO	-28	633
TiO_2	8	546
V_2O_5	-15	600–1600
WO_3	42	650
WO_3	76	550
WO_3	115	633

Tab. 1: Verfärbungseffizienzen einiger Oxide nach²³, negative Verfärbungseffizienzen zeigen anodische Farbvertiefung

2.5 Physikalische Grundlagen

2.5.1 Absorptionsmechanismen

Es gibt zwei grundlegende Phänomene, die das Absorptionsverhalten des untersuchten Systems verursachen. Diese sind zum einen durch Photonen induzierte Elektronenübertragung zwischen zwei Zentren, genannt charge-transfer, sowie zum anderen die Anregung der kollektiven Schwingung freier Ladungsträger, der Plasmonen-Absorption.

Beim charge-transfer-Prozeß wird ein Elektron von einem Zentrum auf ein anderes übertragen, wobei ein Photon absorbiert wird. Dieser Prozeß ist der für WO_x -Systeme grundlegende Prozeß der Absorption. Im Falle der Wolframbronze wird ein Elektron von einem W^{5+} auf ein W^{6+} übertragen, wie in Abb. 11 zu sehen ist. Es entsteht die blaue Farbe³¹.

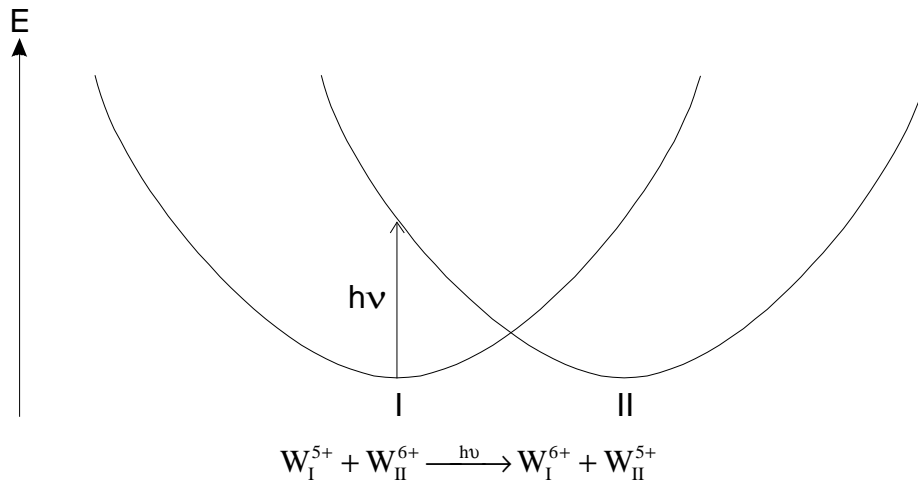
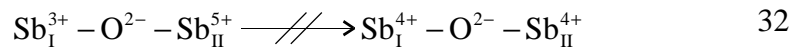
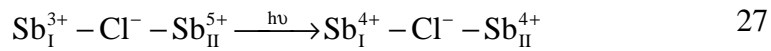


Abb. 11: Elektronenübertrag zwischen zwei lokalisierten Zentren

Auch bei Intervallenzverbindungen von Antimon ist ein derartiger charge-transfer-Übergang bekannt^{27,32-35}. Hierbei ist jedoch ein verbrückendes Halogenid-Ion beteiligt. Sind die Zentren über Sauerstoff verbrückt, wird kein Übergang beobachtet³², diese Verbindungen zeigen keine ausgeprägte Farbigkeit.



Die Absorption freier Ladungsträger stellt die zweite wichtige Wechselwirkung mit Licht in dem zu untersuchenden System dar. Freie Elektronen können zu kollektiven Schwingungen angeregt werden. Die Absorption ist maximal, wenn die Anregung durch das Licht die gleiche Frequenz ν wie die anzuregende Schwingung hat. Diese kollektiven Schwingungen werden Plasmonen genannt. Es gilt:

$$N_e m_e^* \frac{d\nu_F}{dt} + \gamma \nu_F = -N_e e_0 E \quad (14)$$

Hierbei ist γ der Dämpfungsfaktor und ν_F die Plasmafrequenz. Die Wechselwirkung zwischen Materie und einer elektromagnetischen Welle wird allgemein durch die komplexe dielektrische Funktion ϵ^* beschrieben.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i \varepsilon'' \quad (15)$$

$$\varepsilon' = n^2 + k^2 \quad (16)$$

$$\varepsilon'' = 2 n k \quad (17)$$

Die dielektrische Funktion ist mit dem Absorptionskoeffizienten α wie folgt verbunden:

$$\alpha = \frac{2 \omega k}{c} \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{2 \omega}{c} \sqrt{-\frac{1}{2} \varepsilon' + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}} \quad (19)$$

ω ist die Kreisfrequenz ($\omega = 2 \pi \nu$) und c die Lichtgeschwindigkeit.

Nach dem Drude-Modell sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegeben als:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_N^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (20)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_N^2 \Gamma}{\omega (\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (21)$$

Hierbei sind Γ die Dämpfungsfrequenz und ε_∞ die frequenzunabhängige Dielektrizitätskonstante, die bei unendlich hoher Frequenz bestimmend wird. ω_N ist gegeben als:

$$\omega_N^2 = \frac{N_e e_0^2}{\varepsilon_0 m_e^*} \quad (22)$$

Die Plasmafrequenz ω_p ist gegeben als:

$$\omega_p^2 = \frac{\omega_N^2}{\varepsilon_\infty} - \Gamma^2 \quad (23)$$

Die Dämpfungsfrequenz Γ ist der Kehrwert der Zeit τ zwischen zwei Streuprozessen. Mit der Geschwindigkeit der Elektronen am Fermi-Niveau v_F und der mittleren freien Weglänge b ergibt sich Γ zu:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{v_F}{b} \quad (24)$$

Betrachtet man Kolloide, so muß das Drude-Modell um die Geometrie der Partikel erweitert werden. Dieses geschieht in der Drude-Mie-Theorie. Betrachtet man kleine Partikel, deren Durchmesser wesentlich kleiner als die Wellenlänge der

elektromagnetischen Strahlung ist, so ergibt sich in einem umgebenden Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_m der Absorptionskoeffizient α zu:

$$\alpha = \frac{9 \omega \epsilon_m^{\frac{3}{2}}}{c} \cdot \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2 \epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \quad (25)$$

Im Gegensatz zu ausgedehnten Systemen erhält man keine Absorptionskante, sondern eine Bande mit einem Maximum das durch die Elektronendichte N_e gegeben ist. Die Breite der Bande wird durch die Dämpfungskonstante Γ bestimmt, die wiederum von der mittleren freien Weglänge abhängig ist. Die mittlere freie Weglänge kann durch zwei Faktoren stark beeinflusst werden. Zum einen führt eine hohe Dotierung, wie sie in degenerierten Halbleitern gegeben ist, zu einer hohen Anzahl an Störstellen, an denen die freien Elektronen gestreut werden können. Zum anderen gibt die Größe des Partikels eine maximale freie Weglänge vor. Hierbei ist insbesondere zu berücksichtigen, daß unter Umständen nicht das ganze Partikel den Elektronen zu Verfügung stehen kann. Wie in 2.3 gezeigt, ist das von Elektronen gefüllte Volumen nicht gleich dem Partikelvolumen. Beide Effekte führen dazu, daß die mittlere freie Weglänge kleiner als der Partikelradius ist. Andere Effekte, die die mittlere freie Weglänge beeinflussen, erweisen sich als unwesentlich.

Die bei ausgedehnten Metallen auftretende Absorptionskante hat im Gegensatz zu den bei Band-Band-Absorption beobachteten Absorptionskanten einen steilen Anstieg zu langen Wellenlängen. Dies bedeutet, daß Photonen bis zu einer gewissen Energie in der Lage sind, das Elektronengas anzuregen. Ist die Energie höher, so erfolgt keine Wechselwirkung mehr.

2.5.2 Elektrochemische Verfahren

Die Kapazität einer Halbleiter-Elektrode wird durch zwei Größen bestimmt. Zum einen tritt die 2.3 Abb. 5 a beschriebene elektrochemische Doppelschicht zum anderen die in 2.3 Abb. 5 b beschriebene Verarmungszone auf. Beide verhalten sich bei Potentialänderung wie ein Kondensator. Die Kapazität C des Gesamtsystems ist somit gegeben als:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (26)$$

C_{SC} ist die Kapazität der Verarmungszone (space charge layer) und C_H die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht (Helmholtz–Schicht). Da die Helmholtz–Kapazität im Regelfall deutlich größer als die Kapazität der Verarmungszone ist, wird die Gesamtkapazität durch die Verarmungszone bestimmt. Unter der Annahme der Vernachlässigbarkeit der Helmholtz–Kapazität und den Fall einer planaren Halbleiter–Elektrode gilt die Mott–Schottky–Beziehung^{36,37}:

$$C^{-2} = C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N_e A^2} \left(V - V_{fb} - \frac{k T}{e_0} \right) \quad (27)$$

A ist die geometrische Oberfläche der Probe, V das anliegende Potential und V_{fb} das Flachbandpotential. Ist die Helmholtz–Kapazität nicht zu vernachlässigen, da sie in der gleichen Größenordnung wie die Kapazität der Verarmungszone liegt, so ergibt sich in erster Näherung eine Verschiebung des Flachbandpotentials. Diese Potentialänderung ΔV ist gegeben als²⁵:

$$\Delta V = \frac{\epsilon \epsilon_0 e_0 N_e}{2 C_H^2} \quad (28)$$

Eine weitere Verschiebung kann durch die Abhängigkeit des Flachbandpotentials vom pH–Wert auftreten.

$$V_{fb} = V_{fb,pH=0} - (0.059 \text{ V}) \cdot \text{pH} \quad (29)$$

Variiert man den pH–Wert, so müßten in einer Mott–Schottky–Auftragung C^{-2} gegen V sich um 59mV pro pH verschobene Geraden ergeben.

Die bisher gemachten Betrachtungen gelten in erster Näherung auch für die Xerogel–Film–Elektroden, die aus Kolloiden aufgebaut sind. Da es sich jedoch nur um grobe Näherungen handelt, kann das Verhalten der Elektrode damit nicht vollständig beschrieben werden. Betrachtet man eine aus sphärischen Partikeln aufgebaute Elektrode, so ergibt sich ein der Mott–Schottky–Beziehung analoger Ausdruck³⁸:

$$\frac{1 + \frac{f \epsilon \epsilon_0}{r} \left(\frac{3}{C} - \frac{1}{C_H} \right)}{\left(1 + \frac{f \epsilon \epsilon_0}{r} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_H} \right) \right)^3} = \left(1 + \frac{2f \epsilon \epsilon_0}{r C_H} \right) - \frac{6 \epsilon \epsilon_0}{e_0 N_e r^2} (V - V_{fb}) \quad (30)$$

Hierbei ist f der Rauigkeitsfaktor, das Verhältnis zwischen geometrischer Elektroden-Oberfläche und innerer Oberfläche, die mit dem Elektrolyten in Kontakt steht.

2.5.3 Photoelektronenspektroskopie

Die Absorption von harter UV- und Röntgen-Strahlung führt zur Photoionisation, was in Abb. 12 schematisch dargestellt ist. Hierzu muß die Energie des anregenden Photos größer sein als die Bindungsenergie des Elektrons. Verwendet man ultraviolettes Licht (UPS), so ist man in der Lage, Valenzelektronen anzuregen, bei energiereicherer Röntgenstrahlung (XPS) werden auch die Rumpfelektronen angeregt. Die Niveaus der Rumpfelektronen sind kaum von der chemischen Umgebung abhängig, die Lage der Niveaus ist elementspezifisch, es tritt jedoch eine kleine Veränderung auf, genannt chemische Verschiebung. Diese ist zum einen durch den Oxidationszustand des bindenden Atoms gegeben und zum anderen durch die Art der Bindung bzw. Koordination.

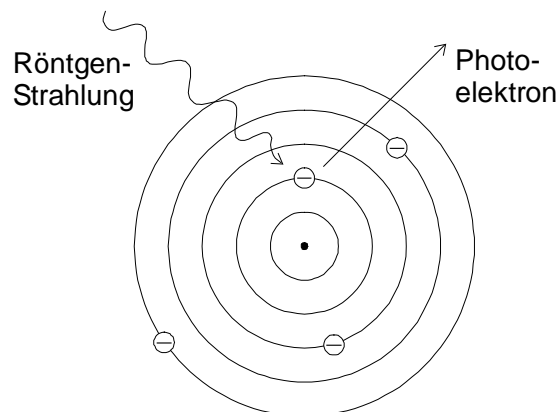


Abb. 12: Prinzip der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die kinetische Energie des Photoelektrons E_{kin} ist durch die Photonenenergie $h\nu$, die Bindungsenergie des Elektrons E_{bind} sowie die Austrittsarbeit ϕ gegeben. Es ist:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}} - \phi \quad (31)$$

Außer diesem Prozeß können jedoch weitere Prozesse auftreten. Durch die Entfernung des Rumpfelektrons kann ein Elektron von einem höheren Niveau auf das niedrigere Niveau übergehen. Die frei werdende Energie kann in Form eines Photons (Röntgenfluoreszenz, wird zur Elementaranalyse benutzt, Abb. 13 a) oder nach Reabsorption in Form eines Sekundärelektrons, Auger-Elektron, abgegeben werden (Abb. 13 b). Die kinetische Energie von Auger-Elektronen unterscheidet sich von der Energie der primär erzeugten Photoelektronen, so daß eine Trennung möglich ist. Dieses führt jedoch bei niedrigen kinetischen Energien zu einem stark ansteigenden Untergrund.

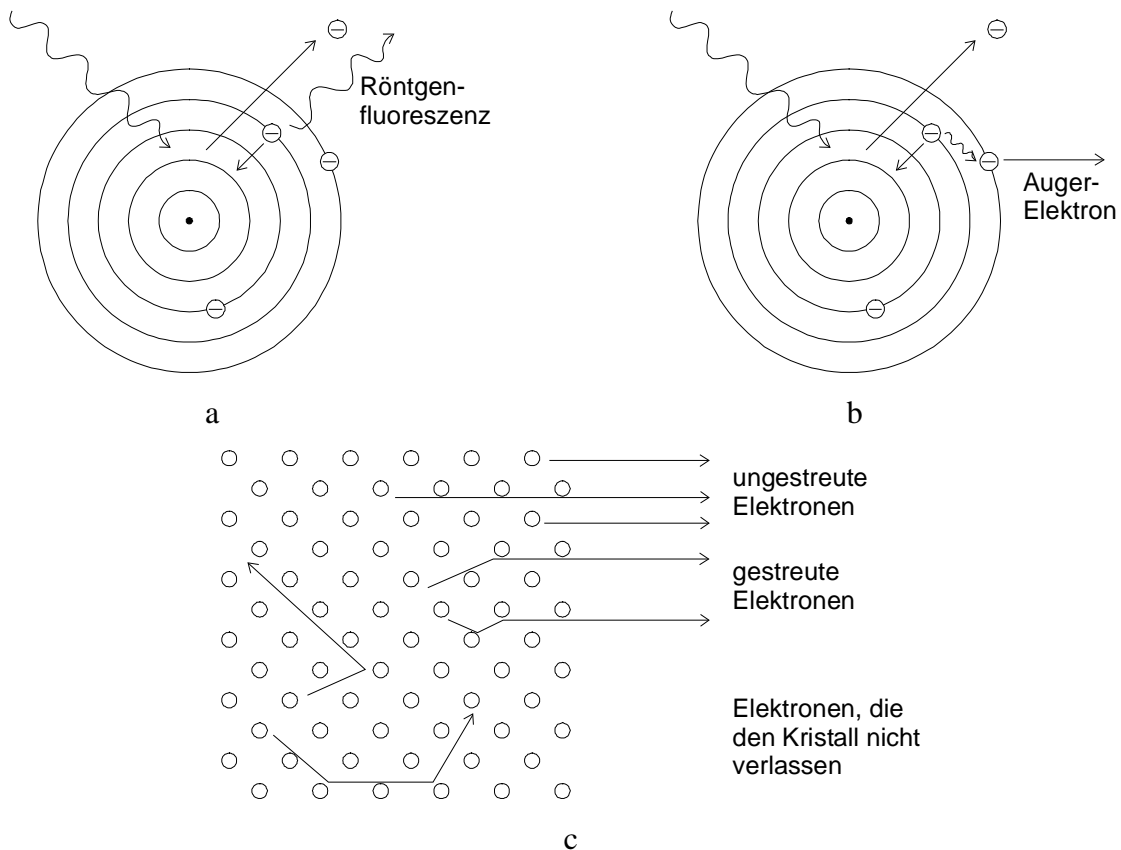


Abb. 13: Sekundäreffekte der XPS

Ungestreute Elektronen führen zu einem scharfen Signal bei einer bestimmten Energie, inelastisch gestreute Elektronen zu einem Ansteigen des Untergrundes zur niederenergetischen Seite dieses Signals. Durch Wechselwirkung mit der Materie

werden die austretenden Elektronen abgeschwächt, so daß nur Elektronen aus einer gewissen Schicht die Probe verlassen können und detektiert werden. Dieses ist in Abb. 13 c dargestellt.

Die Intensität der austretenden Photoelektronen ist von der Tiefe im Material abhängig. Der Beitrag dI zur Gesamtintensität I , der durch aus der Tiefe d austretenden Elektronen ist durch folgende Proportionalität geben:

$$dI \propto e^{-\frac{d}{\lambda_e}} \quad (32)$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda_e}} \quad (33)$$

Die mittlere freie Weglänge λ_e der Photoelektronen ist energieabhängig und kann nach ³⁹ abgeschätzt werden, gilt jedoch nur für inelastisch gestreute Elektronen.

Die bisher gemachten Betrachtungen haben die elastisch gestreuten Elektronen vernachlässigt. Elastisch gestreuten Elektronen haben die gleiche Energie wie die ungestreuten, werden deshalb zusammen mit diesen detektiert, eine Unterscheidung ist nicht möglich. Durch die Streuprozesse legen elastisch gestreute Elektronen einen vergleichsweise längeren Weg im Material zurück als ungestreute. Dieses führt zu einer stärkeren Abschwächung der Intensität, da die Wahrscheinlichkeit für inelastische Stöße bei einem längeren Weg entsprechend größer ist. Dieses kann berücksichtigt werden, wenn eine effektive mittlere freie Weglänge $\lambda_{e,eff}$ eingeführt wird. Dieses ist jedoch nur möglich, wenn der einfache exponentielle Zusammenhang auch im Falle der Berücksichtigung der elastischen Streuung gültig ist. Die Annahme eines einfachen exponentiellen Zusammenhangs ist gerechtfertigt⁴⁰, die Vernachlässigung der elastischen Streuung ist ebenfalls eine gute Näherung im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Aus diesem Grunde wurde bei allen gezeigten Berechnungen auf eine Berücksichtigung der elastischen Streuung verzichtet.

Oft wird eine universelle Kurve für die mittlere freie Weglänge λ benutzt, die auf den experimentellen Werten einer Vielzahl von Festkörpern basiert. Diese ist in Abb. 14 gezeigt.

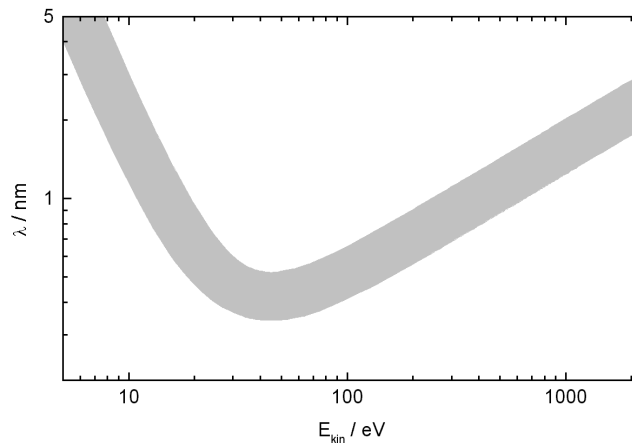


Abb. 14: Skizzierung der universellen Kurve für die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen nach ⁴¹

Eine weitere wichtige Wechselwirkung, die auftreten kann, ist die Wechselwirkung zwischen dem austretenden Photoelektron und dem freien Elektronengas. Das austretende Photoelektron regt das Elektronengas an und verliert auf diese Weise ein Teil seiner Energie, die Energiedifferenz ist sehr gering. Es bildet sich ein Plasmon-Satellit im XPS-Spektrum, der zu höheren Bindungsenergien verschoben ist, da das Photoelektron auf Grund der Energieabgabe über eine geringere kinetische Energie verfügt.

Als Strahlungsquelle können konventionelle Röntgen-Röhren eingesetzt werden. Diese haben den Vorteil, daß sie einfach und billig sind. Diese stellen jedoch nur einzelne Wellenlängen zur Verfügung, so daß die Energie der anregenden Strahlung nicht kontinuierlich variiert werden kann. Für diesen Zweck eignet sich Synchrotronstrahlung.

2.6 Zinndioxid

Zinndioxid kommt in der Natur fast ausschließlich als Zinnstein (Cassiterit, tetragonal, Rutil-Struktur) vor und stellt das wichtigste Vorkommen von Zinn dar. Es ist ein chemisch sehr stabiler Stoff, der nur unter extremen Bedingungen löslich ist. Als

amphoterer Stoff ist SnO_2 in heißer Schwefelsäure oder Natriumoxid-Schmelze löslich. Des Weiteren kann er mittels Kohle im Hochofen zu elementarem Zinn oder mittels Schwefel (Freiberger Aufschluß) zu Thiostannaten reduziert werden. Auf Grund der hohen Stabilität wird SnO_2 technisch vielfältig eingesetzt, z.B. als Emailen. Wichtig sind auch Beschichtungen von Glasoberflächen, wobei es die Abriebsfestigkeit des Glases erhöht und auch zur Erzeugung von Interferenzfarben genutzt wird. In mit Fluor oder Antimon dotierter Form bzw. als Indium-Zinn-Mischoxid findet es Anwendung als transparente Elektrode, antistatische Beschichtung und Wärmeisolation, da diese Schichten elektrisch leitfähig sind und eine hohe Reflektivität im IR aufweisen.

Die Herstellung von kolloidalem Zinndioxid ist ein seit langem untersuchter Bereich. Die in dieser Arbeit verwendete Synthese aus $\text{SnCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurde von Goodman 1960⁴² zum ersten Mal durchgeführt. Ohne die Kolloide wieder in Lösung zu bringen, führte er thermische Analysen durch. Giesekke⁴³ verwandte 1967 die selbe Methode und führte ^1H -NMR-Messungen durch, um die Kondensationsprozesse genauer zu untersuchen. 1972 führte Vincent⁴⁴ erstmals die Antimon-Dotierung durch und peptisierte das Präzipitat in wässriger Ammoniaklösung. 1980 wurden die Eigenschaften von Antimon-dotierten Nanoteilchen, die auf analoge Weise hergestellt jedoch nicht peptisiert worden waren, von Pyke⁴⁵ und Portefaix⁴⁶ als Katalysatoren untersucht. Pyke führte Phasenanalysen durch, während Portefaix mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie die innere Struktur untersuchte. 1990 untersuchte Hiratsuka⁴⁷ das rheologische Verhalten des kolloidalen Gels. 1993 wurden von Olivi⁴⁸ erstmals funktionelle Schichten aus kolloidaler Lösung hergestellt und elektrochemisch untersucht. Hierbei wurde die Eignung als Lithium-Speicher-Elektrode entdeckt. Orel⁴⁹ stellte 1994 die durch freie Elektronen hervorgerufene Plasmaabsorption in Antimon-dotierten Zinndioxid-Schichten fest und zeigte die Abhängigkeit vom Dotierungsgrad. 1998 untersuchte Ju⁵⁰ das Tempverhalten der Nanoteilchen, die in alkoholischen Lösungen hergestellt worden waren. Zur Herstellung von Tinten verwendete 1999 Coleman²⁸ nicht peptisierte Nanoteilchen. 2000 wurden in alkoholischer Lösung hergestellte Kolloide mittels thermischer Analyse von Zhu⁵¹ charakterisiert. Darüber hinaus gibt es eine steigende Anzahl an Veröffentlichungen zu Messungen und technischer Verwendung vor allem Antimon-dotierter Systeme.

Weitere Dotierungen gewinnen ebenfalls an Bedeutung, so wurde 1994 die Cer-Dotierung⁵² und 1995 die Molybdän-Dotierung⁵³ vorgestellt. Die Elektrochromie von ATO-Schichten wurde zunächst von Chopra¹⁸ 1980 allgemein für Antimon-dotiertes Zinndioxid berichtet. 1993 berichtete Olivi⁴⁸ von geringer Elektrochromie und schlug die Verwendung als nicht elektrochrome Gegenelektrode für EC-Bauteile vor. Diese Verwendung wurde 1994 auch von Orel⁵⁴ vorgeschlagen, wobei die Elektrode sich aufgrund guter Insertion von Lithium-Ionen auch im organischen Elektrolyten eingesetzt werden kann. 1999 zeigte Boschloo²⁵ die Möglichkeit, die ATO-Elektrode auch als EC-Elektrode einzusetzen und schlug das Kern-Schale-Modell vor. Ein neues Anwendungsgebiet ist die Verwendung von ATO zur Herstellung von Membranen für die Ultrafiltration. Brito⁵⁵ zeigte 1994, daß sich aus Kolloiden aufgebaute Schichten zu Membranen mit gut definierten Poren sintern lassen, wobei der Porenradius durch die Art des Sinters bestimmt wird. Goebbert⁵⁶ verwendete 1999 Antimon-dotierte Kolloide, um leitfähige Membranen herzustellen. Die Vorteile der auf diesem Weg hergestellten Membranen liegt zum einen in der hohen chemischen Stabilität des Zinndioxids zum anderen in der Möglichkeit, mit einem Material verschiedene Porendurchmesser gezielt über die Sinterung der Membranen selektiv aus einer Vorstufe herzustellen. Dieses vereinfacht und verbilligt die Synthese und macht Membranen mit verschiedenen Porendurchmessern besser vergleichbar. Bei Indium gibt es keine Synthese kolloidaler Lösungen analog zu den oben genannten. Ein Grund hierfür liegt zum einen in dem geringen Gehalt an Zinn in verwendbaren Mischsystemen. ITO hat sein Leitfähigkeitsmaximum zwischen 5 und 10% Sn, unabhängig, ob die Synthese über die alkoholische Sol-Gel-Route⁵⁷⁻⁵⁹, Spray-Pyrolyse⁶⁰ oder durch Tempern der Oxide als Pulver⁶¹ erfolgt. Hierbei werden jedoch oft sowohl In_2O_3 (Lanthanoxid-C-Struktur) und SnO_2 (Cassiterit) als getrennte Phasen beobachtet^{61,62}. SnO_2 mit geringer Indium-Dotierung zeigt weder Leitfähigkeit noch andere interessante Eigenschaften⁶¹. Ein wichtiger Punkt hierbei ist der hohe elektrische Widerstand, der entsteht, wenn eine Schicht aus vielen kleinen Partikeln aufgebaut ist, da es zwischen den Partikeln zu einem Korn-Grenz-Widerstand kommt. Zinndioxid wird in kolloidaler Lösung durch die Oberflächenladungen stabilisiert. Bei etwa pH 3 weisen die Kolloide keine Oberflächenladung auf und fallen aus. Deshalb

Theoretische Grundlagen

liegt der pH-Wert bei der Synthese zwischen 3 und 7. Anschließend werden die Kolloide dann im alkalischen peptisiert, es ergibt sich eine negative Oberflächenladung durch einen Überschuß an gebundenem Hydroxid bzw. deprotonierten Hydroxyl-Gruppen. Durch die gleichnamige Ladung stoßen sich die Kolloide ab, es kommt nicht zur Fällung oder zum Wachstum. Auch eine Oswald-Reifung setzt nicht ein, da das Zinn quantitativ als Oxid vorliegt. Durch Zugabe von Fremdionen läßt sich die Oberflächenladung kompensieren und es kommt zunächst zur Gel-Bildung später zur Fällung⁴⁷. Wird das Präzipitat vollständig von Fremdionen befreit, kann es in reinem Wasser bei pH-Werten zwischen 5 und 7 peptisiert werden.

3 Experimentelles

3.1 Synthese kolloidaler Lösungen

3.1.1 Zinndioxid

Es wurden undotierte, Antimon-, Cer-, Indium-, Molybdän- und Wolfram-dotierte Zinndioxid-Kolloide hergestellt. Desweiteren wurden auch kodotierte Systeme synthetisiert, die Molybdän und Antimon, Cer und Antimon beziehungsweise Antimon und Zink enthalten. Bei der Kodotierung von Cer und Antimon kann nur Sb^{5+} eingesetzt werden, da $\text{Ce}^{4+} \text{Sb}^{3+}$ zu Sb^{5+} oxidiert und selber zu Ce^{3+} reduziert wird. In diesem Falle konnten keine peptisierbaren Niederschläge erhalten werden.

3.1.1.1 Chlorid-haltige Synthese

In 500 ml Wasser wird $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gelöst. Im Falle der Dotierung werden die aus Tab. 2 ersichtlichen Quellen in etwa 10 ml rauchender Salzsäure unter Ultraschall-einwirkung gelöst. Bei zwei Dotierungsatomen werden getrennte Lösungen angesetzt. Die eingesetzten Mengen werden so gewählt, daß die Summe der Stoffmengen der Metallatome etwa 0.1 mol ergibt.

Dotierungsatom	Quelle	Dotierungsgrad
$\text{Ce}^{52,63}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	1 bis 20%
In^{59}	InCl_3	9.1 und 33.3%
$\text{Mo}^{53,64}$	MoCl_5	1 bis 16.7%
$\text{Sb}^{\text{III}} 46,49,54,65$	SbCl_3	1 bis 29%, 90%
$\text{Sb}^{\text{V}} 28,45$	SbCl_5	1 bis 16.7%, 90%
W	WCl_6	1 bis 16.7%
Sb/Ce	$\text{SbCl}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	1 bis 16.7%/1 bis 16.7%
Sb/Mo ⁵³	$\text{SbCl}_3/\text{MoCl}_5$	9.1%/9.1% bzw. 2%/16.7%
Sb/Zn	$\text{SbCl}_x/\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$	9.1%/1% bzw. 16.7%/9.1%

Tab. 2: Quellen der Dotierungsatome und verwendete Dotierungsgrade, Dotierungsgrade in mol-% bezogen auf die Summe der Metallatome

Experimentelles

Die das Dotierungsatom enthaltene Lösung wird langsam zur Zinn-Lösung gegeben. Tritt hierbei eine Trübung auf wird rauchende Salzsäure zugegeben. Diese Lösung wird eine Stunde bei etwa 5°C gerührt und anschließend unter Kühlung und heftigem Rühren rasch mit 25%iger Ammoniaklösung auf pH 7 eingestellt. Die Farbe des Niederschlages kann Tab. 3 entnommen werden. Dieser Niederschlag wird bis zur Abwesenheit von Chlorid mit Wasser und anschließend mit 2-Propanol gewaschen. Hierbei kommt es bei einigen Proben zu einer Farbveränderung bzw. Farbvertiefung.

Dotierungsatom	frisch gefällt	gewaschen	kolloidale Lösung
kein	farblos	farblos	farblos
Ce	farblos	orange	rot
In	farblos	farblos	farblos
Mo	gelb bis orange	gelb bis orange	gelb bis orange
Sb ^{III}	gelb	gelb bis rot	gelb bis dunkelbraun
Sb ^V	farblos	farblos	farblos tlw. blaß gelb
W	weiß / blaue Kristalle	weiß / blaue Kristalle	farblos

Tab. 3: Farbe des Präzipitats, Farbintensität ist deutlich Dotierungsgrad abhängig

Das Präzipitat wird in 25g Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol (TBAOH) aufgenommen und mit 2-Propanol auf 100ml aufgefüllt. Nach 1h bis 1 Tag rühren ist der Niederschlag kolloidal in Lösung gegangen und es ergibt sich eine transparente Lösung, die etwa $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ an Metallatomen ist. Diese Lösungen sind über Jahre stabil. Hiervon abweichende Stabilitäten werden in 4.1 beschrieben.

3.1.1.2 Chlorid-freie Synthese

Zwei Chlorid-freie Synthesen wurden durchgeführt.

Experimentelles

- 1.) 8.223g (0.02mol) $\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_4$ und 1.364g (4mmol) $\text{Sb}(\text{O}n\text{-Bu})_3$ werden in 100ml Wasser mit 70%iger Perchlorsäure gelöst. Fällung und Aufarbeitung erfolgen analog der Chlorid-haltigen Synthese. Das Präzipitat wird in 6.3g TBAOH aufgenommen und mit 2-Propanol auf 20ml aufgefüllt und peptisiert. Das Perchlorat läßt sich im Produkt nicht nachweisen.
- 2.) 10.65 $\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_4$ und 8.97g $\text{Sb}(\text{OOCCH}_3)_3$ werden in 100ml Wasser mit Trifluoressigsäure (TFA) gelöst. Fällung und Aufarbeitung erfolgen analog der Chlorid-haltigen Synthese. Das Präzipitat wird in 10g TBAOH aufgenommen und mit 2-Propanol auf 20ml aufgefüllt und peptisiert.

3.1.2 Zinkoxid

3.1.2.1 verdünnte kolloidale Lösungen

Die Synthese erfolgt nach ⁶⁶. 50 μ l einer 10 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ NaOH in Wasser werden in 90ml 2-Propanol gegeben und heftig gerührt. 10ml einer 0.01 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ in 2-Propanol werden hinzugegeben und der Reaktionsverlauf mittels Absorptionsspektroskopie verfolgt. Die Teilchengröße kann nach Meulenkamp⁶⁷ abgeschätzt werden. Da keine Stabilisatoren anwesend sind, erfolgt ungehindertes Teilchenwachstum, die Lösung ist zeitlich nur bedingt stabil.

3.1.2.2 konzentrierte kolloidale Lösungen

11g (0.05mol) $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ werden in 500ml 2-Propanol suspendiert und mit 62.5ml (69.1g, 0.6mol) N,N,N',N'-Tetramethylguanidin (TMG) versetzt. Auch hier wird das Teilchenwachstum nach Meulenkamp⁶⁷ mittels Absorptionsspektroskopie abgeschätzt. Auch diese kolloidalen Lösungen zeigen Kristallwachstum bis zum makroskopischen Niederschlag, weshalb die Lösungen nur innerhalb weniger Tage verwendet werden können.

Eine Abtrennung von freien Zn-Ionen ist auf Grund der Dynamik des Systems nicht möglich. Trennt man mittels Ultrafiltration die freien Ionen ab, so bilden sich unter diesen Bedingungen erneut Kolloide im Filtrat und die Kolloide im Rückstand lösen sich mit der Zeit auf.

3.1.3 Komplex-Verbindung

Die Synthesen erfolgten nach ²⁷.

4.5g (15.5mmol) Sb_2O_3 und 5.0g (15.5mmol) Sb_2O_5 werden in je 20ml, 40.35g (18.2ml, 155mmol) SnCl_4 in 10ml und 19.83 (371mmol) NH_4Cl in 50ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösungen werden vereint und erhitzt und weitere 100ml Salzsäure zugegeben. Nach kurzem Sieden wird in der Hitze filtriert. Die schnell entstehenden blau-violetten Kristalle werden abfiltriert und über P_4O_{10} im Vakuumexsikkator getrocknet.

3.5g (1.53mmol) SbCl_3 und 4.6g (1.54mmol) SbCl_5 werden in je 10ml, 40.35g (18.2ml, 155mmol) SnCl_4 in 20ml und 19.83 (371mmol) NH_4Cl in 220ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösungen werden vereint und wie oben beschrieben behandelt, jedoch ohne erneute Zugabe von Salzsäure.

Die Kristalle konnten in keinem anderen Lösemittel außer kochender konz. Salzsäure in Lösung gebracht werden. Auch war keine Suspension z.B. in Aceton oder Tetrahydrofuran möglich, bei der die Partikelgröße klein genug gewesen wäre, um diese Komplexverbindung auf poröse Schichten aufzutragen.

3.2 Beschichtung

Schichten wurden auf verschiedenen Substraten mittels Tauchbeschichtung hergestellt. Standard-Substrate waren FTO beschichtete Gläser (TEC 15, LOF Libbey-Owens-Ford), die sich durch sehr hohe Leitfähigkeit von $11 \Omega\text{cm}$ auszeichnen. Desweiteren wurden ITO beschichtete Gläser (SCHOTT), Quarz sowie Korund (Korth Einkristalle) benutzt. Diese Substrate wurden 5 Minuten in 10%iger alkalischer Extran-Lösung erhitzt, ausgiebig mit Wasser und anschließend mit 2-Propanol gespült.

Um die Beschichtung von Spiegeln zu simulieren wurden Platten aus V2A-Stahl, Aluminium, sowie mit Silber-beschichtete V2A-Stahlplatten und Gold- bzw. Silber-beschichtete Gläser als Substrate verwendet.

Die oben beschriebenen Zinndioxid-Sole können direkt zur Beschichtung eingesetzt werden. Um Staub oder ähnlich Partikel zu entfernen, wird das Sol durch einen

Experimentelles

PTFE Spritzenfilter (Roth) gegeben. Das Sol kann gegebenenfalls am Rotationsverdampfer bei 40° bis 50°C auf $3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ eingengt werden. Das entstehende Gel ist jedoch mit etwa 45 Gew.-% bereits sehr viskos, wobei die Schichtqualität mit steigender Konzentration abnimmt.

Dem Sol kann Glycerin zugesetzt werden, um die Trockenzeiten der Schichten zu verkürzen. Ein Optimum liegt bei etwa 2 Gew.-%. Zur besseren Durchmischung eignet sich die Verwendung einer 2-Propanol/Glycerin-Mischung in Verhältnis 1:1 auf Grund der deutlich geringeren Viskosität.

Sollen Schichten aus zwei verschiedenen Zinndioxid-Kolloiden hergestellt werden, so werden die Sole zusammengegeben. Es tritt keine Nebenreaktion ein. Bei der Beschichtung mit Mischungen aus Zinndioxiden und Zinkoxiden ist jedoch mit Fällungsreaktionen zu rechnen. Auf Grund des Gehaltes an frei beweglichen Zink-Ionen (als Zinkat) in den kolloidalen Lösungen tritt je nach Art der Synthese spontane quantitative oder eine langsame Fällung auf. Hierbei hat die Art des Zinndioxid-Sols keine Auswirkung auf den Verlauf. Mischungen mit Kolloiden nach 3.1.2.1 ergeben zwar einige Stunden stabile Mischungen, diese haben jedoch auf Grund der um drei Größenordnungen kleineren Zink-Konzentration quasi die Eigenschaften der reinen Zinndioxid-Sole. Zinkoxid-Sole nach 3.1.2.2 können noch um Faktor 3 aufkonzentriert werden, sind in Mischung mit Zinndioxid-Solen aber maximal noch ein bis zwei Stunden stabil.

Die Beschichtung erfolgt in einem Eigenbau zur Tauchbeschichtung, bei dem eine Halterung für Substrate bis 10 × 10cm an Schienen mittels eines Motors mit Getriebe mit konstanter Geschwindigkeit bewegt wird. Die geeignetste Geschwindigkeit beträgt $2.6 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Niedrigere Geschwindigkeiten ergeben dünnere Schichten, bei höheren Geschwindigkeiten dickeren Schichten, die jedoch zum Abplatzen und Ribbildung neigen. Das Substrat wird mit der gewählten Geschwindigkeit in das Sol gefahren, verweilt dort etwa 1s und wird dann mit konstanter Geschwindigkeit aus dem Sol gezogen. Anschließend muß die Schicht getrocknet werden. Die Trockenzeiten können Tab. 4 entnommen werden.

Experimentelles

Schicht	ohne Glycerin				mit Glycerin			
	25°C	60°C	150°C	500°C	25°C	60°C	150°C	500°C
1.	5	5	5	5	5	5	5	10
2.	10	10	10	5	5	5	5	10
3.	15	15	15	5	5	5	5	10
4.	20	20	20	5	5	5	5	10
5.	30	30	30	5	–	–	–	–
6.	40	40	40	5	–	–	–	–

Tab. 4: Trockenzeiten bei Beschichtung bei $2.6 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, – wurde nicht durchgeführt

Es wurden auch PEG 250 und PEG 20.000 anstelle des Glycerins als Beschichtungshilfsmitteln verwendet, diese führen jedoch zu deutlichen Verschlechterungen der Schichten. Desweiteren wurde nach der Tauchbeschichtung das Lösemittel 2-Propanol gegen Pentan ausgetauscht, da Pentan eine deutlich geringere Oberflächenspannung als 2-Propanol aufweist. Deshalb sollte der Druck in den Kapillaren geringer sein, die Qualität der Schichten steigen⁹. Dieses ist jedoch nicht der Fall, die Schichten platzen beim Trocknen stärker ab als im Falle des 2-Propanols.

3.3 Charakterisierung

3.3.1 Optische Methoden

Ein Zweistrahl-Dispersiv-Spektrophotometer vom Typ Perkin Elmer Lambda 40 sowie ein Gerät vom Typ Varian Cary 50 wurden im Bereich zwischen 200 und 1100nm mit einer Auflösung von 1nm betrieben. Desweiteren wurde ein UV/VIS/NIR-Spektrophotometer vom Typ Varian Cary 500 im Bereich zwischen 200 und 3300nm mit Auflösungen zwischen 0.5 und 1nm verwendet. Zur Aufnahme von IR-Spektren wurde ein Bruker Equinox 55 im Bereich von 1000 bis 8500cm^{-1} mit einer Auflösung von 4cm^{-1} eingesetzt. Fluoreszenzspektren wurden mit einem Fluoromax-2 aufgenommen. Lösungen wurden in 1cm Suprasil Quarzküvetten vermessen. Als

Experimentelles

Referenz wurden je nach Probe das reine Lösemittel bzw. ein unbeschichtetes Substrat verwendet. Wurde keine Referenz verwendet, so wird dieses getrennt vermerkt.

Streuende Proben wurden im Cary 500 mittels einer Ulbricht-Kugel DRC-CA-5500 der Firma Labsphere gemessen. Stark absorbierende Proben konnten unter Zuhilfenahme einer Referenzstrahlabschwächung aufgenommen werden.

Zur Messung bei Temperaturen bis 500°C wurden im Cary 500 und Equinox 55 Ofen-Eigenbauten eingesetzt, die im Falle des Cary 500 mit Korund-Fenstern, im Falle des Equinox 55 mit CaF₂-Fenstern versehen sind.

3.3.2 Spektroelektrochemische Methoden

Zur spektroelektrochemischen Charakterisierung wurden zu den unter 3.3.1 aufgeführten Geräten ein Potentio-Galvano-Scan Generator Wenking PGS81R sowie ein Potentiostat-Eigenbau zur Erzeugung des Potentials eingesetzt, das mittels eines HP34401A Multimeters gemessen wurde. Der Strom wurde mit einem Oszilloskop Voltcraft PCS32i detektiert.

Die beschichteten Substrate wurden mittels Silberleitkleber auf dem unbeschichteten Rand des Substrates kontaktiert und ein Kupferdraht befestigt. Die Oberfläche des Silberleitklebers wurde mit Zwei-Komponenten-Kleber isoliert, um einen Kontakt zum Elektrolyten zu verhindern. Die Proben wurden in einer Teflon-Zelle mit zwei planparallelen Quarz-Fenstern gemessen. Als Referenz diente eine Ag/AgCl/KCl-(3 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$)-Halbzelle mit einem Potential von $E_{\text{Ref}} = +207\text{mV}$ gegen Normal-Wasserstoff. Die Gegenelektrode war ein platinisiertes Platinblech, daß eine deutlich höhere Kapazität als alle gemessenen Proben aufwies.

Um eine Messung im Elektrolyten auch im NIR zu ermöglichen, wurden desweiteren Zellen bestehend aus einem beschichteten Substrat und einem Quarzfenster im Abstand von 50µm hergestellt. Als Abstandhalter dient eine handelsübliche Klebefolie. Eine Seite der Zelle wird offen in die Wand eines Becherglases eingelassen, so daß ein Elektrolytvorratsgefäß vorhanden ist, in dem Gegen- und Referenzelektrode vorhanden waren.

3.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde ein Philips CM300UT Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV eingesetzt, das mit einer LaB₆-Kathode, EDX-Detektor (Firma EDAX) und einer CCD-Kamera Typ Gatan 694 ausgestattet ist. Die Bildauswertung erfolgte mittels Digital Micrograph 2.5.8.

Die zu untersuchenden Proben wurden mit 2-Propanol 100fach verdünnt und auf ein mit amorphen Kohlenstoff beschichtetem Kupfernetzchen aufgebracht. Nach kurzer Einwirkung wird die Lösung mittels eines Filterpapiers entfernt und das Präparat über Silica-Gel getrocknet. Zur Untersuchung gesinterter Schichten wurden diese mechanisch von Substrat entfernt, in Ethanol mittels Ultraschall suspendiert und in analoger Weise präpariert.

3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Ein SEM 515 der Firma Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 25kV wurde für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Die Proben wurden dünn mit Gold beschichtet, obwohl dotierte Zinndioxide bereits über eine ausreichende Leitfähigkeit verfügen, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Auf diese Weise wurde jedoch die Gleichartigkeit aller Proben gewährleistet. Eine Vergleichbarkeit ist somit gegeben.

Um aus den REM-Aufnahmen Schichtdicken zu bestimmen, wurden die Proben eingeritzt unter verschiedenen Winkeln betrachtet. Hierbei tritt jedoch das Problem auf, daß der Ritz nicht notwendiger Weise senkrecht zur Oberfläche liegen muß, so daß die betrachtete Oberfläche des Ritzes nicht zwingend die Schichtdicke sein muß.

Experimentelles

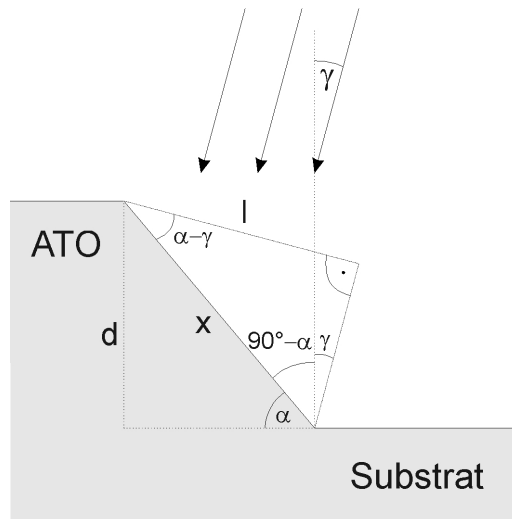


Abb. 15: Schematische Betrachtung der Schichtdickenbestimmung aus REM-Ausnahmen (Erläuterungen siehe Text)

Betrachtet man Abb. 15, so ist die Schichtdicke d die gesuchte Größe. Aus den Aufnahmen läßt sich nur die Länge l ersehen, die durch den Betrachtungswinkel γ gegebene Abbildung der Ritzkante x ist. α ist der Winkel, der sich zwischen Substrat und Beschichtung am Ritz bildet. Im Idealfall geht dieser Winkel gegen 90° . Es gilt:

$$d = x \cdot \sin(\alpha) \quad (34)$$

$$l = x \cdot \cos(\alpha - \gamma) \quad (35)$$

Löst man Gleichung 9 und 10 nach x auf und setzt sie gleich, so ergibt sich:

$$\frac{d}{\sin(\alpha)} = \frac{l}{\cos(\alpha - \gamma)} \quad (36)$$

$$d = l \cdot \frac{\sin(\alpha)}{\cos(\alpha - \gamma)} \quad (37)$$

Die meßbare Größe l kann nach Gleichung zwar in die Schichtdicke d umgerechnet werden, der Winkel α kann experimentell jedoch so nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund wird unter verschiedenen Betrachtungswinkeln γ gemessen und α aus Gleichung 10 bestimmt.

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{\cos(\alpha - \gamma_1)}{\cos(\alpha - \gamma_2)} \quad (38)$$

In Gleichung 13 sind bis auf α alle Größen experimentell bestimmbar. Den so gewonnenen Wert kann man in Gleichung 12 einsetzen und erhält die Schichtdicke d . Der Fehler dieser Methode liegt vor allem in der exakten Definition des Anfanges und des Endes der Bruchkante auf den REM-Bildern.

3.3.5 Pulver-Röntgen-Diffraktometrie

Messungen mittels Pulver-Röntgen-Diffraktometrie (XRD) wurden in Institut für Angewandte und Anorganische Chemie an einem Bruker AXS D8 Advance oder am Mineralogisch-Petrographischen Institut an einem Philips Xpert mit Sekundärmonochromator durchgeführt.

Die Proben der Sole wurden durch Entfernung des Lösemittels bei 40°C unter vermindertem Druck und anschließender Trocknung im Vakuum hergestellt. Gesinterte Proben wurden mechanisch vom Substrat entfernt und gepulvert, bzw. auf dem Substrat vermessen.

3.3.6 Thermische Analysenmethoden

Simultane Thermogravimetrie (TG), differentielle Thermoanalyse (DTA) und Massenspektroskopie (MS) der entstehenden Gase wurden an einem Netzsch STA 409/Balzers QMS 421 in offener Luft-Atmosphäre durchgeführt. Die Proben wurden in einen offenen Aluminium-Tiegel eingewogen. Als Proben wurden bei 40°C unter vermindertem Druck getrocknete Sole verwendet.

3.3.7 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden am in Institut für Angewandte und Anorganische Chemie mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS, Perkin Elmer Zeeman 3030 Graphit-Rohr) und induktiv gekoppeltem Plasma Atom-Emissions-Spektroskopie (ICP-AES, Perkin Elmer Plasma 2000) durchgeführt. Hierzu wurden die alkoholischen Sole direkt vor der Messung mit rauchender Salzsäure verdünnt.

Experimentelles

Desweiteren wurde die Zusammensetzung mittels des im TEM eingebauten EDX-Gerätes vom Typ SUTW R-TEM DX-4 mit einem Lithium-dotiertem Silicium als Detektor-Kristall bestimmt.

Diese Methoden wurden zur Bestimmung des Dotierungsgrades eingesetzt. Es ergab sich in den Fall, daß die eingesetzte Menge an Dotierungselementen sich auch in den Kolloiden im Rahmen der Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit wiederfand. Das bedeutet, daß bei Dotierungen der Fehler bei etwa $\pm 1\%$ bis 2% liegt.

Zur Messung des Chloridgehaltes wurde Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an einem Gerät vom Typ Philips PW 1220 an bei 40°C im Unterdruck getrockneten Proben durchgeführt. SnO_2 und KCl wurden als Referenz zur Konzentrationsbestimmung in entsprechenden Zusammensetzungen gemischt und analog vermessen. In als chloridfrei bezeichneten Proben konnte mit keiner Analysenmethode Chlor nachgewiesen werden.

3.3.8 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mittels eines Profilometers des Typs Alfastep 200 der Firma Tencor Instruments. Die Messungen wurden mit einer Horizontal-Geschwindigkeit von $10\mu\text{m} / \text{s}$ durchgeführt. Als Proben dienten beschichtete Substrate mit unterschiedlicher Schichtanzahl und Dotierung. Die Proben wurden eingeritzt und an der Kante vermessen.

Desweiteren wurde die Schichtdicke durch winkelabhängige Messung im REM bestimmt, der Fehler hierbei liegt jedoch deutlich über den Messungen am Alfastep.

3.3.9 Photoelektronenspektroskopie

Die XPS-Messungen wurden am BW3 Meßstrahl am HASYLAB (DESY, Hamburg) durchgeführt. Als Synchrotronquelle dienen zwei Undulatoren, UI und UIII, welche Photonen zwischen 20 und 1600eV liefern. Die gewünschte Energie wird mittels eines Gitter-Monochromators selektiert, gemessen wurde zwischen 500 und 1200eV . Die Probenkammer befindet sich bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}\text{Pa}$. Die energiedispersive Detektion der Photoelektronen erfolgt mittels eines Omicron EA125 hemisphärischen

Experimentelles

Energie Analysators (HEA). Die instrumentelle Auflösung der Gesamtappretur beträgt bei hochauflösenden Messungen 260meV.

Zur Messung wurde ein Tropfen des zu untersuchenden Sols auf eine durch Sputtern mit Argon gereinigte Gold-Folie aufgegeben und mit einem Papier die Lösung abgezogen bzw. mittels Tauchbeschichtung hergestellt. Die Folie wurde analog den Glassubstraten getrocknet und bei 500°C getempert.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kolloidale Lösungen

4.1.1 Antimon–Dotierung

Nach der oben beschriebenen Synthese konnten über Jahre stabile Sole mit einer Konzentration von $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bezogen auf Zinn hergestellt werden. Durch Eintrocknen in Vakuum kann ein Pulver mit einem organischen Anteil von etwa 15% laut Elementaranalyse gewonnen werden. Das so erhaltene Pulver kann unter erneuter Zugabe von TBAOH in 2-Propanol wieder kolloidal in Lösung gebracht werden. In Abb. 16 sind die Absorptionsspektren Sb^{III} -dotierter Proben mit einem Dotierungsgrad zwischen 0 und 28.6% gezeigt. Man erkennt eine Verschiebung der Band–Band–Absorptionskante zum langwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes, die durch den Pfeil gekennzeichnet ist. Dieser Effekt tritt bei Sb^{V} -dotierten Proben nicht auf, wie Abb. 17 zu entnehmen ist. Bei diesen Proben tritt nahezu keine Veränderung gegenüber dem undotierten Material auf.

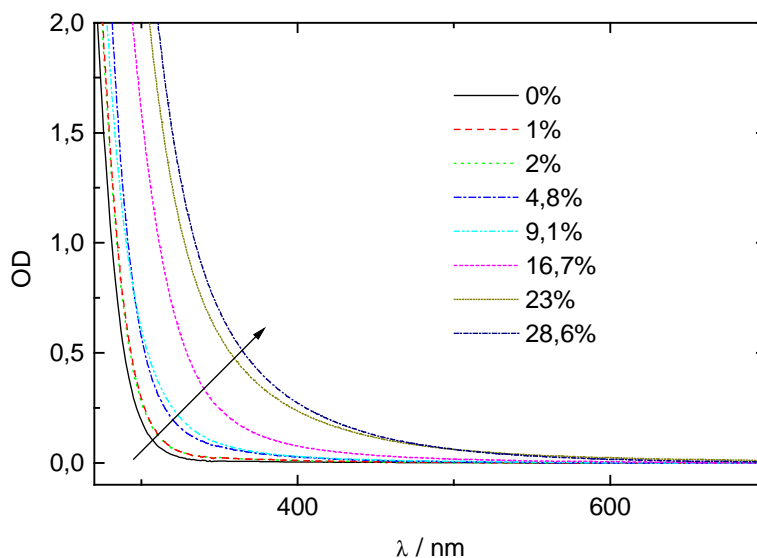


Abb. 16: Absorptionsspektren Antimon–(III)–dotierter Zinndioxid–Lösungen in 2-Propanol, 100fach verdünnt

Ergebnisse und Diskussion

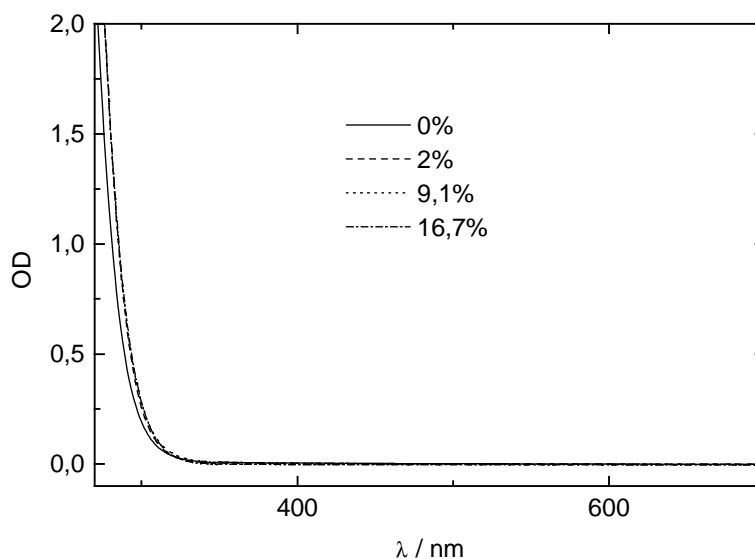


Abb. 17: Absorptionsspektren Antimon-(V)-dotierter Zinndioxid-Lösungen in 2-Propanol, 100fach verdünnt

In der Lösung liegen die einzelnen Kolloide als getrennte kristalline Nanoteilchen mit einem Durchmesser um etwa 3nm vor, im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu unabhängig vom Dotierungsgrad. Ein typisches TEM-Bild ist in Abb. 18 zu sehen. Aus den gefundenen Abständen der Netzebenen und der Elektronenbeugung kann man darauf schließen, daß nur Cassiterit als kristalline Struktur enthalten ist. Dieses bestätigt sich auch im XRD. Ein typisches XRD ist in Abb. 19 zu sehen. Am Beispiel dieser 16.7% dotierten Probe kann man erkennen, daß selbst bei hohen Dotierungsgraden keine separate Phase von Antimonoxid zu sehen ist. Aus der Verbreiterung der Peaks kann man mittels Debye-Scherrer die Teilchengröße aus der Halbwertsbreite bestimmen. Hierbei ergeben sich ebenfalls Werte um etwa 2.5nm.

Ergebnisse und Diskussion

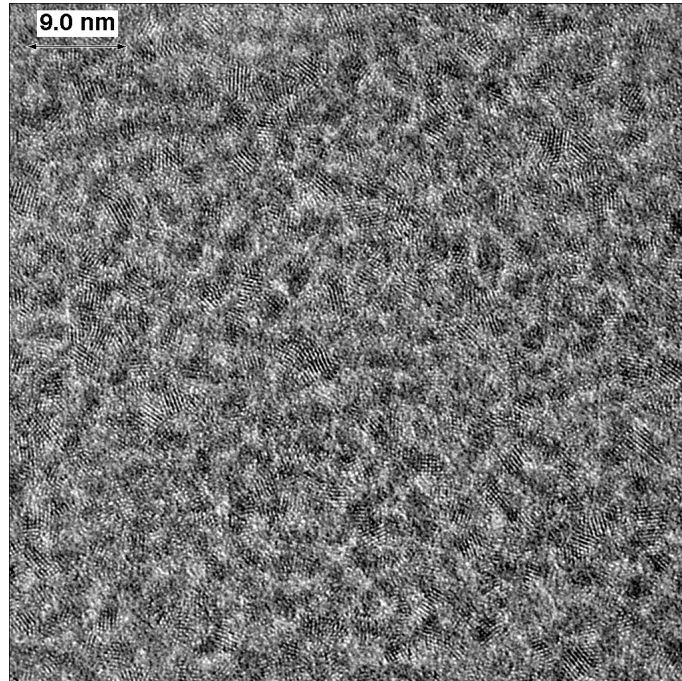


Abb. 18: TEM-Bild Antimon-dotierter Zinndioxid-Kolloide aus der Lösung

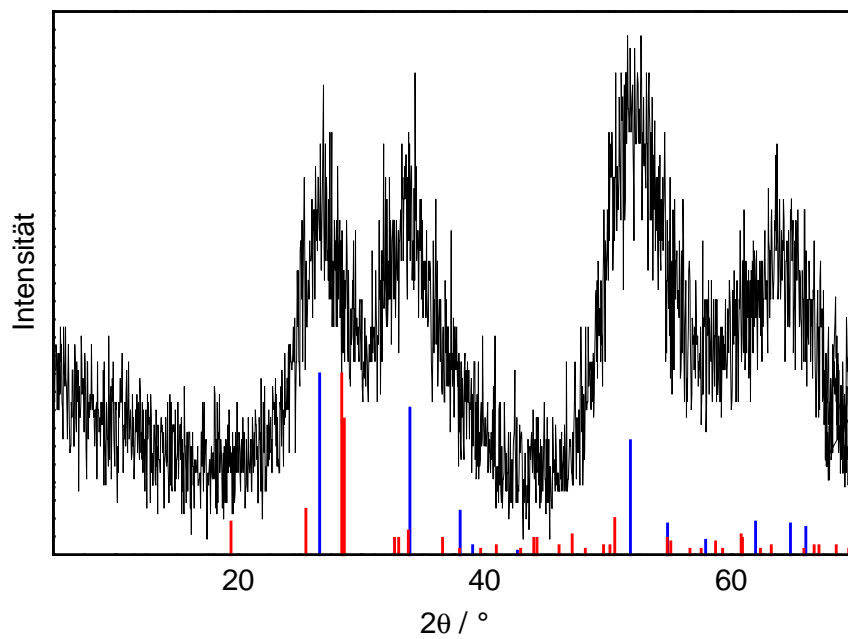


Abb. 19: XRD einer getrockneten 16.7% Antimon-dotierten Probe, unten sind die Cassiterit (blau) und Valentinit (rot) XRD-Daten nach Powder Diffraction File No. 21-1250 und No. 11-689 dargestellt

Ergebnisse und Diskussion

Von diesem Verhalten unterscheiden sich extrem hoch „dotierte“ Proben. Führt man eine „Dotierung“ mit 90% Sb^{III} durch, so findet man hauptsächlich makroskopisches Sb_2O_3 , das nicht peptisierbar ist. Das in Abb. 20 dargestellte XRD zeigt, daß hier makrokristallines Antimonoxid vorliegt. Dieses ist jedoch bei „Dotierung“ mit 90% Sb^{V} sowie einer Kodotierung mit 45% Sb^{III} und 45% Sb^{V} anders. Hier findet man fast ausschließlich Cassiterit, obwohl der Phasenanteil nur 10% betragen dürfte. Es ist keine separate Antimonoxid-Phasen festzustellen, wie in Abb. 22 zu sehen ist. Dieses Bild bestätigt sich auch im TEM.

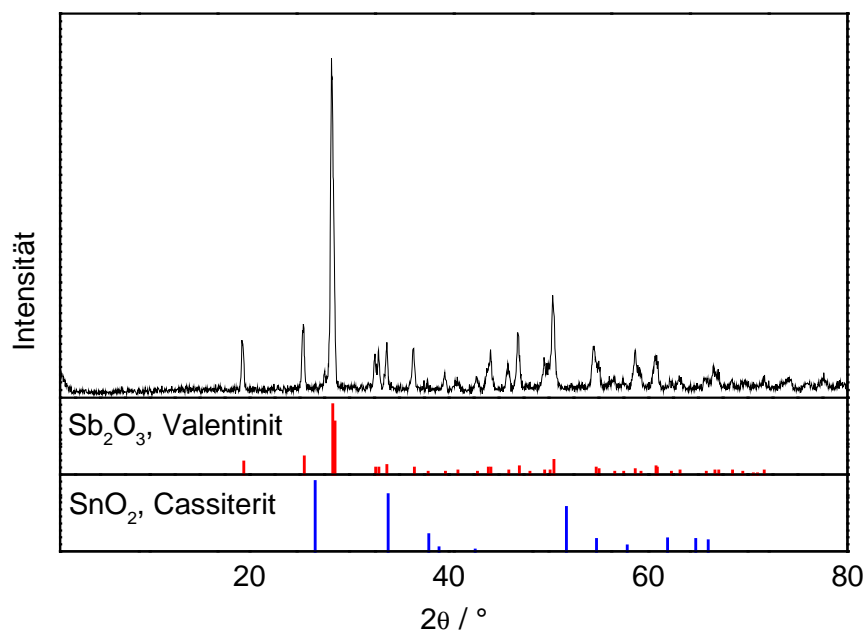


Abb. 20: XRD einer getrockneten 90% Sb^{III} -dotierten Probe, unten sind die Cassiterit und Valentinit XRD-Daten nach Powder Diffraction File No. 21-1250 und No. 11-689 dargestellt

Ergebnisse und Diskussion

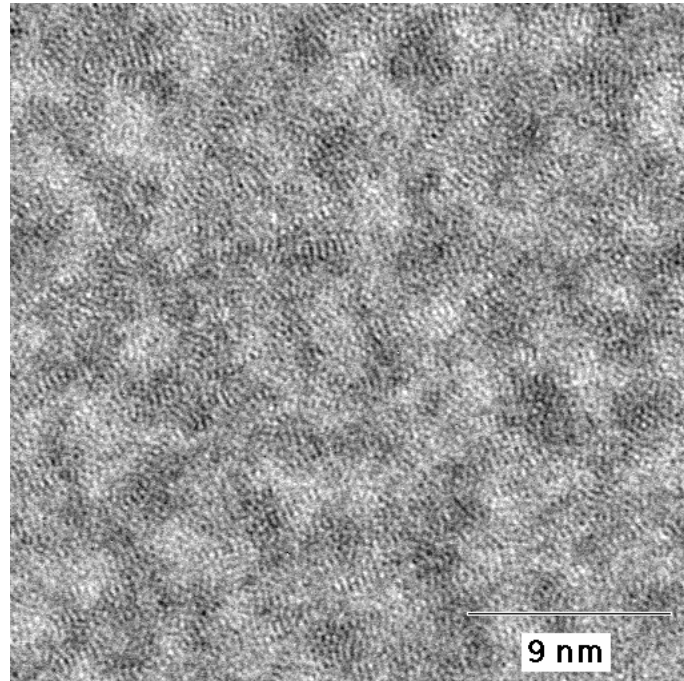


Abb. 21: TEM-Bild 90% Antimon-dotierter Zinndioxid-Kolloide aus der Lösung

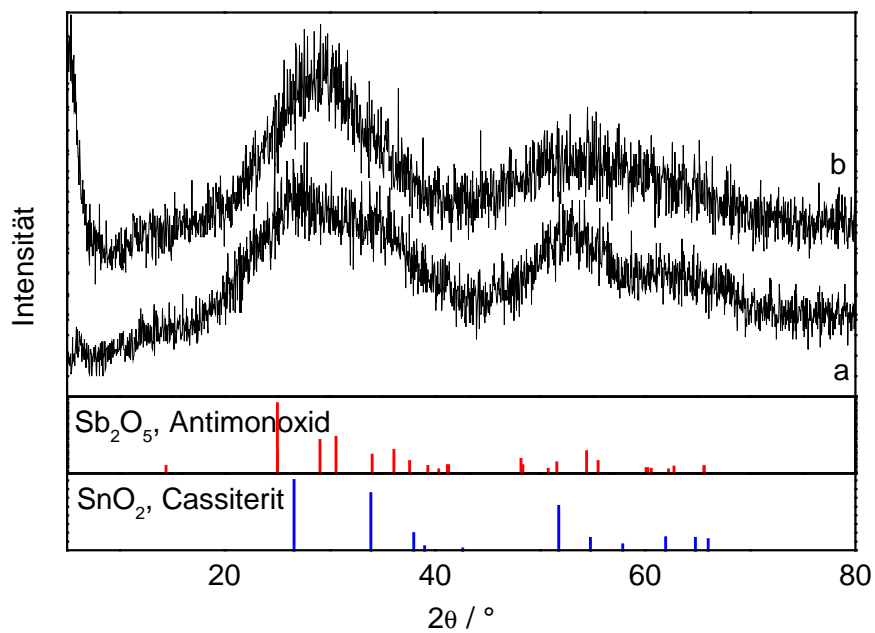


Abb. 22: XRD 90% Antimon-dotierter Proben, a XRD von SnO₂ : 90% Sb^V , b XRD von SnO₂ : 45% Sb^{III} 45% Sb^V, unten sind die Cassiterit XRD-Daten nach Powder Diffraction File No. 21-1250 dargestellt

Ergebnisse und Diskussion

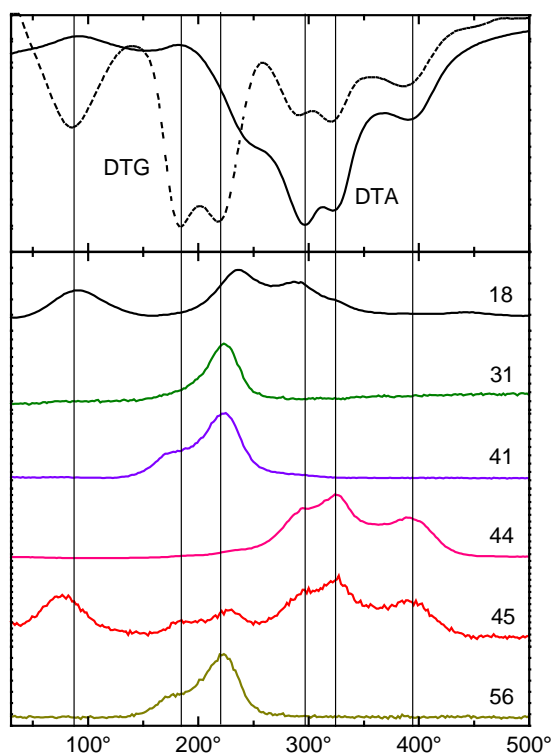


Abb. 23: DTA–TG–MS Messung an 16.7% Antimon–dotiertem Zinndioxid, oben sind DTA und DTG Signal dargestellt, unten die Intensitäten im MS in Abhängigkeit von m/z

Um das Beschichtungsverhalten der Lösungen zu charakterisieren wurden differentielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie simultan durchgeführt, wobei die entstehenden Gase massenspektroskopisch untersucht wurden. Die untersuchten Fragmente sind $m/z = 18$ H_2O , 31 H_2COH (Fragment von Methanol), 41 C_3H_5 (Fragment von Buten), 44 CO_2 , 45 1-Hydroxyethyl (Fragment von 2-Propanol) und 56 C_4H_8 (1-Buten). Die wichtigsten Ergebnisse sind in Abb. 23 zu sehen. Man erkennt ähnlich wie in vorhergehenden Untersuchungen^{42-44,51,64}, daß mehrere Prozesse nacheinander ablaufen. Zunächst erfolgt um $100^\circ C$ die Abgabe von physisorbiertem Wasser und 2-Propanol. Dieser Prozeß ist endotherm, wie anhand der DTA–Kurve zu erkennen ist. Bei 180° und $220^\circ C$ erkennt man die Abgabe von Buten, das aus TBA eliminiert wird. Dieser Prozeß ist ebenfalls endotherm, wird bei $220^\circ C$ jedoch von einem stark exothermen Prozeß, der mit Wasserabgabe verbunden ist, überlagert. Bei etwa $300^\circ C$ erfolgt ein stark exothermer Prozeß unter Wasserabgabe sowie bei 300° , 320° und $400^\circ C$ Oxidation der in der Probe befindlichen Organik unter Abgabe von CO_2 . Wichtig

sind hierbei vor allem die beiden mit Wasserabgabe verbundenen Prozesse bei 220° und 300°C. Hierbei handelt es sich vermutlich um zwei Kondensationsschritte⁴³. Wie später gezeigt werden wird (Kap. 4.2.1), handelt es sich bei 220° vermutlich um die Kondensation benachbarter Hydroxyl-Gruppen aus einem Kolloid und bei 300° um die Kondensation zweier Hydroxyl-Gruppen auf verschiedenen Kolloiden. Ein Prozeß der Kristallisation kann im Gegensatz zu anderen Synthesen⁵¹ nicht getrennt nachgewiesen werden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Abb. 18 und Abb. 19, in denen man erkennt, daß das Zinndioxid bereits größtenteils kristallin vorliegt und nur noch Kristallwachstum erfolgt.

4.1.2 Molybdän-Dotierung

Ziel der Molybdän-Dotierung ist es, eine elektrochrome Elektrode mit anderen Eigenschaften herzustellen, als sie Antimon-dotierte aufweisen. Molybdän verfügt über viele stabile Oxidationszustände, so daß in 2.5.1 gezeigte charge-transfer-Prozesse in Molybdän-dotierten Zinndioxiden eine andere Farbe aufweisen könnten.

Sole Molybdän-dotierter Kolloide mit Dotierungsgraden bis zu 15% konnten langzeitstabil hergestellt werden. Bei höheren Dotierungsgraden steigt die Viskosität der Sole mit dem Dotierungsgrad stark an, eine Verwendung zur Beschichtung von Substraten mittels Tauchbeschichtung ist kaum mehr möglich.

Die Absorption zeigt eine Abhängigkeit vom Dotierungsgrad, die keine so starke Abhängigkeit aufweist, wie bei Sb^{III}-Dotierungen, jedoch deutlicher als bei Sb^V-Dotierungen. Die bei Sb^{III}-Dotierung stark ausgeprägte Bandverschiebung ist hier nicht so deutlich, es scheint mehr eine zusätzliche Absorption bei etwa 300nm zu handeln, wie in Abb. 24 gezeigt ist. Auch hier steigt die Absorption mit dem Dotierungsgrad stetig an.

Ergebnisse und Diskussion

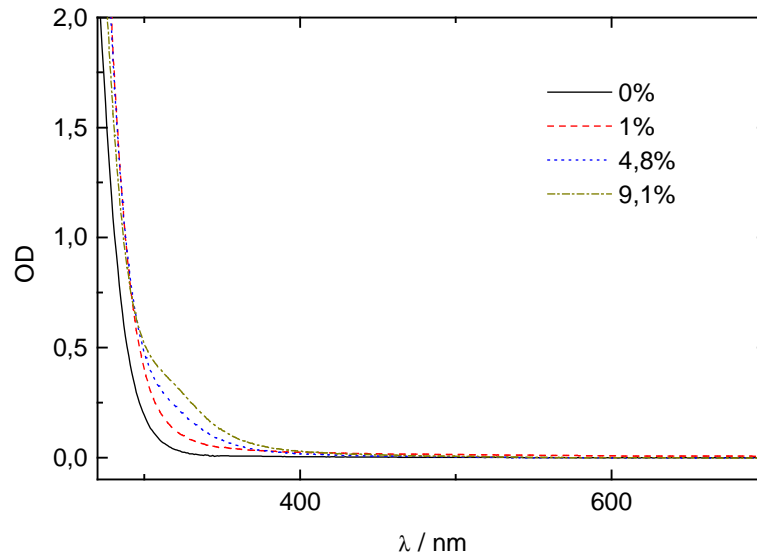


Abb. 24: Absorptionsspektren Molybdän-dotierter Zinndioxid-Lösungen in 2-Propanol, 100fach verdünnt

Die Molybdän-dotierten Kolloide sind den Antimon-dotierten sehr ähnlich, was bei einem Vergleich der TEM-Bilder in Abb. 18 und Abb. 25 sowie bei einem Vergleich der XRD-Daten in Abb. 19 und Abb. 26 deutlich wird. Die Teilchengröße liegt auch in diesem Fall um etwa 3nm und außer der SnO_2 -Phase Cassiterit ist keine Phase eines anderen Oxids zu sehen.

Ergebnisse und Diskussion

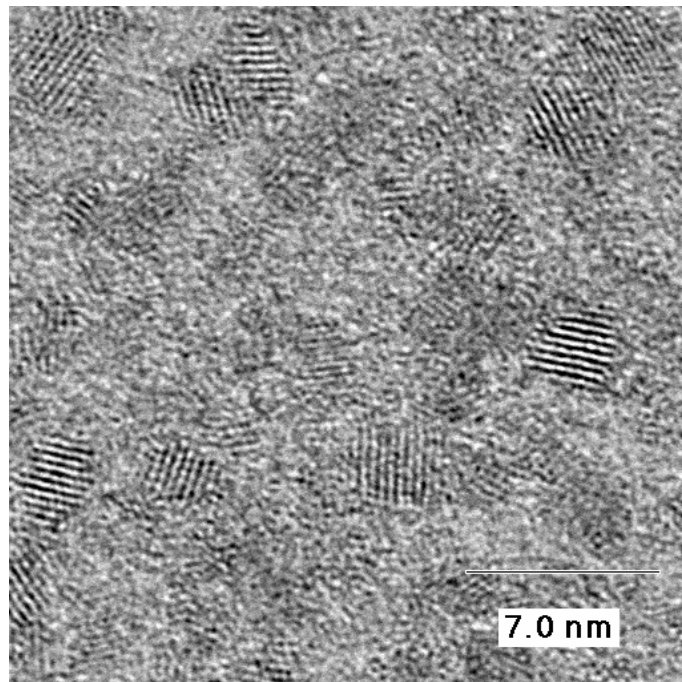


Abb. 25: : TEM-Bild Molybdän-dotierter Zinndioxid-Kolloide aus der Lösung

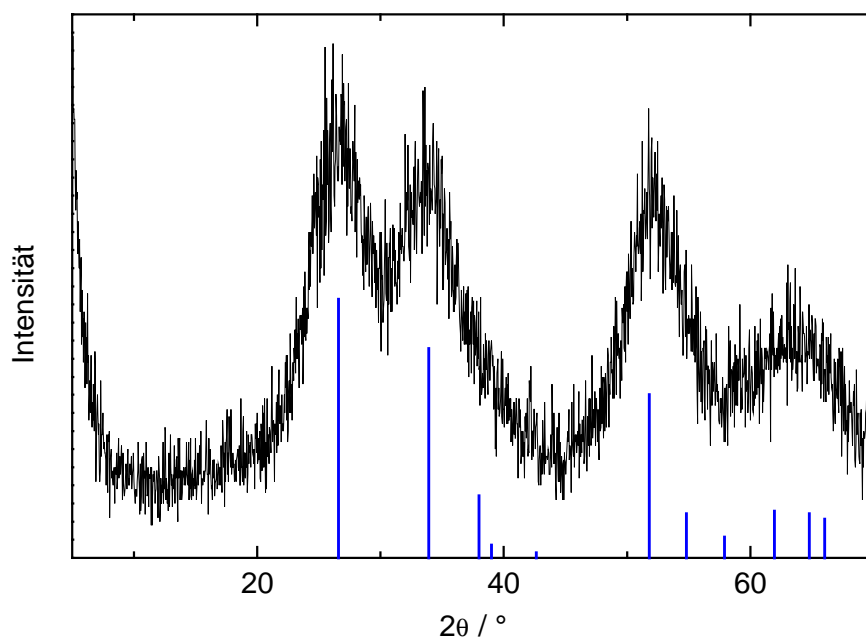


Abb. 26: XRD einer getrockneten 16.7% Molybdän-dotierten Probe, unten sind die Cassiterit XRD-Daten nach Powder Diffraction File No. 21-1250 dargestellt

4.1.3 Wolfram–Dotierung

Der in 2.5.1 beschriebene charge–transfer–Prozeß zwischen W^{6+} und W^{5+} macht WO_x –Elektroden heute zu den technisch wichtigsten elektrochromen Systemen. Sinn der Dotierung von Zinndioxid mit Wolfram ist die Verknüpfung der hohen Verfärbungseffizienz des WO_x –Systems mit der Stabilität und hohen Schaltgeschwindigkeit der Zinndioxid–Xerogel–Filme. Dieses Ziel konnte jedoch nicht erreicht werden.

Bei der Fällung beobachtet man einen weißen Niederschlag mit einigen tief blauen Partikeln, die sich bei der Zentrifugation am unteren Ende anreichern. Man kann das Präzipitat waschen und peptisieren, die Lösungen dieses Systems zeichnen sich jedoch durch geringe Stabilität aus, wenn der Wolfram–Gehalt über 10% ist.

Auf Grund dieser Inhomogenitäten und der Nichtverwendbarkeit zur Beschichtung von Substraten wurden weder TEM noch XRD–Messungen an diesem System durchgeführt. Außerdem wiesen die Lösungen kein anderes Absorptionsverhalten im Vergleich zu undotierten Proben auf, wie in Abb. 27 gezeigt ist. Dieses weist ebenfalls auf separate Fällung und nicht auf Dotierung hin.

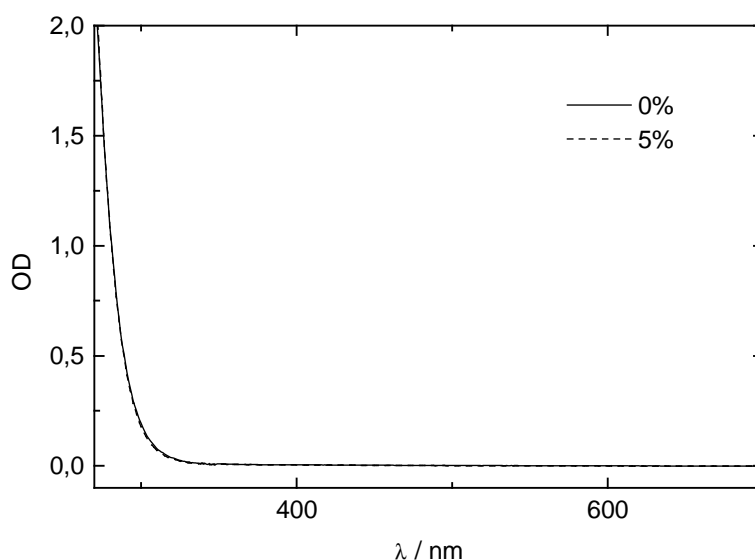


Abb. 27: Absorptionsspektren Wolfram–dotierter Zinndioxid–Lösungen in 2-Propanol, 100fach verdünnt

4.1.4 Cer–Dotierung

Für alle in Abb. 7 und Abb. 9 gezeigten Anwendungen elektrochromer Bauteile ist eine Gegenelektrode notwendig, die über die gleiche hohe Schaltgeschwindigkeit und die selbe Lebensdauer verfügt. Im idealen Falle eines elektrochromen Fensters, wie in es Abb. 7 dargestellt ist, hat man zwei elektrochrome Elektroden, eine die bei negativer und eine die bei positiver Ladung verfärbt wird. Hierdurch addiert sich die Verfärbungseffizienz der beiden Elektroden. Da Ce^{4+} intensiv gelb und Ce^{3+} farblos ist war die Hoffnung, ein System mit negativer Verfärbungseffizienz zu entwickeln. Dieses Ziel konnte nicht erreicht werden, dennoch eignen sich Cer–dotierte Systeme als wenig elektrochrome Gegenelektrode.

Nach 3.1.1.1 konnten langzeitstabile Sole bis zu einem Dotierungsgrad von 10% hergestellt werden. Bei Dotierungen zwischen 10 und 20% nahm die Stabilität, es setzte innerhalb einiger Tage die Gelbildung ein, die zur Erstarrung des Sols führte. Bei noch höheren Dotierungsgraden lassen sich die Teilchen nicht mehr durch Peptisation mit TBAOH in ein Sol überführen, es setzt spontan Gelbildung ein.

Die in Abb. 28 gezeigten Absorptionsspektren Cer–dotierter Zinndioxid–Lösungen sind denen der Sb^{III} –dotierten ähnlich, man stellt jedoch eine stärkere Abhängigkeit vom Dotierungsgrad fest.

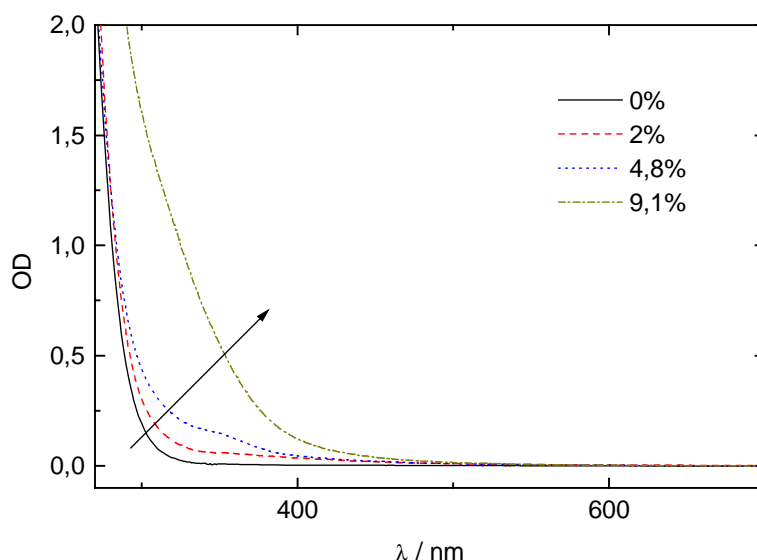


Abb. 28: Absorptionsspektren Cer–dotierter Zinndioxid–Lösungen in 2-Propanol, 100fach verdünnt

Das in Abb. 29 gezeigte XRD hat die für Cassiterit–Proben erwartete Form. Eine zusätzliche makrokristalline CeO_x –Phase kann nicht gefunden werden. Der Reflex bei $15^\circ 2\theta$ konnte nicht zugeordnet werden.

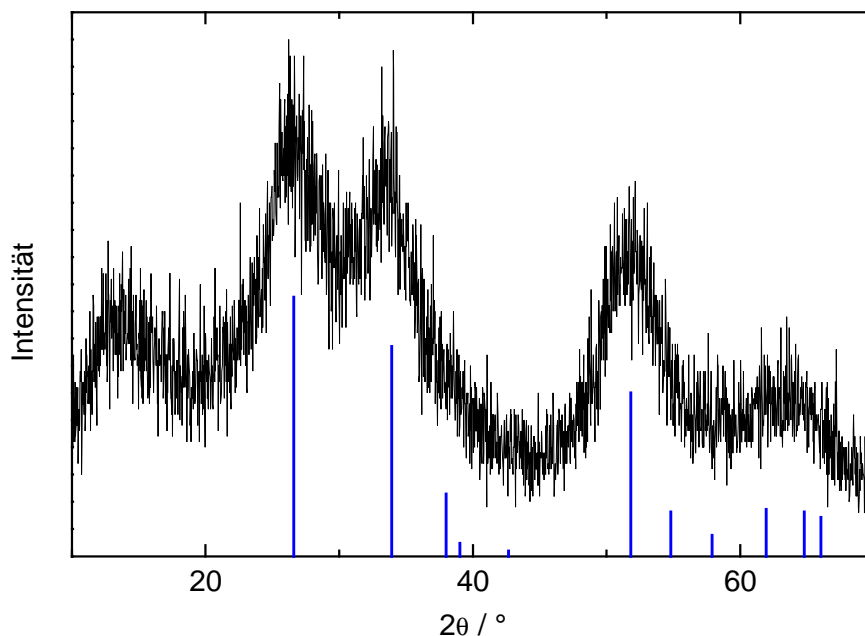


Abb. 29: XRD einer getrockneten 16.7% Cer–dotierten Probe, unten sind die Cassiterit XRD–Daten nach Powder Diffraction File No. 21–1250 dargestellt

4.1.5 Indium–Dotierung

Indium–Zinn–Oxid ist eine wichtige elektrisch leitfähige transparente Beschichtung für Gläser. Ziel der Indium–Dotierung war es, eine transparente Gegenelektrode zu bauen. Dieses konnte jedoch nicht erreicht werden. Zum einen führt die aus einzelnen nur zusammengesinterten Kolloiden aufgebaute Schicht zu einem zu hohen elektrischen Widerstand, zu anderen wurden die hohen Indium–Gehalte im ITO von etwa 90% in Rahmen der Arbeit nicht realisiert.

Die Indium–dotierten Zinndioxid–Kolloide sind ebenfalls über Jahre stabil, bei 33.3% Dotierung ist die Peptisation jedoch langsamer als bei 9.1%. Die Sole sind beide langzeitstabil.

Die Sole verhalten sich fast identisch mit undotierten Solen, wie in Abb. 30 zu erkennen ist. Die hieraus gewonnenen Schichten weisen eine Leitfähigkeit auf, die ebenfalls der von undotiertem SnO₂ entspricht.

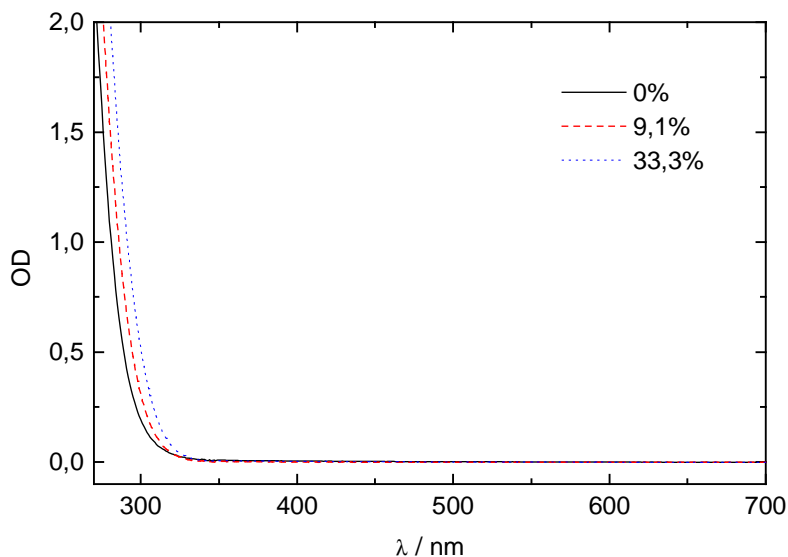


Abb. 30: Absorptionsspektren Indium-dotierter Zinndioxid-Lösungen in 2-Propanol, 100fach verdünnt

4.1.6 Kodotierung

Die kodotierten Systeme wurden eingeführt, um die Eigenschaften der nur mit einem Element dotierten Systeme zu kombinieren. Antimon-Dotierung führt zu einem elektrochromen Effekt bei hoher Kapazität der Elektrode, Molybdän weist ebenfalls einen elektrochromen Effekt auf, hingegen ist der elektrochrome Effekt von Cer-dotierten Kolloiden gering, die Kapazität dieser Elektroden jedoch auch. Durch gleichzeitige Dotierung des Zinndioxids mit Antimon und Molybdän können die verschiedenen Verfärbungen kombiniert werden um so die Farbe der polarisierten Elektrode gezielt zu variieren. Eine Kodotierung mit Antimon und Cer führt bei einer geringen Verfärbungseffizienz zu einer erhöhten Kapazität gegenüber nur mit Cer dotierten Proben. Auf die Kodotierung mit Antimon und Zink wird später getrennt eingegangen.

Ergebnisse und Diskussion

Kodotierte Systeme sind in der Regel instabiler als Systeme, die nur ein Dotierungsatom enthalten. Bei Cer senkt die gleichzeitige Anwesenheit von Antimon die Stabilität der Sole, die Gel-Bildung und vollständige Erstarrung erfolgt bei mit 16.7% Cer-dotierten Systemen innerhalb weniger Tage. Auch zeigen Cer-Antimon-kodotierte Systeme mit einem Dotierungsgrad in der Summe beider Dotierungsatome über 15% eine leichte Trübung. Wie von Ju⁵⁰ gezeigt, gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Zeit, die das Präzipitat benötigt um zu peptisieren und der Stabilität des Sol. Peptisiert das frisch gefällte Zinndioxid innerhalb weniger Stunden, so ist das Sol vollständig klar und über lange Zeit stabil. Erfolgt die Peptisation erst nach etwa 24h, so ist das Sol nur einige Wochen bis Monate unter starkem Rühren stabil. Erfolgt die Peptisation erst deutlich nach einem Tag, so verbleibt eine Resttrübung und das Sol ist nur für einige Tage bis wenige Wochen stabil. Dieses gilt für alle dotierten Zinndioxide mit Ausnahme der Indium-dotierten, ist jedoch bei den kodotierten Systemen auf Grund der geringeren Stabilität am Wichtigsten. Fehlende Stabilität bedeutet nicht, daß die Kolloide wachsen oder ausfallen. Das Sol wandelt sich in ein Gel um durch Vernetzung der Kolloide. Hierdurch steigt die Viskosität stark an. Am Ende dieses Prozesses ist die Lösung vollständig erstarrt.

XRD und TEM Untersuchungen zeigen keinen nennenswerten Unterschied zu den nur mit einem Element dotierten Zinndioxid-Kolloiden, die XRD-Peaks sind etwas stärker verbreitert, so daß nach Debye-Scherrer Teilchengrößen um etwa 2nm erhalten werden. Dieses kann durch die stärkere Störung des Kristalls durch die insgesamt höhere Dotierung erklärt werden.

Die Absorption kodotierter Systeme kann nicht als Summe der Eigenschaften einzeln dotierter Systeme betrachtet werden. In Abb. 31 sind ausgewählte Absorptionsspektren gezeigt. Wie in Abb. 31 a zu erkennen ist, hat eine Erhöhung des Antimon-Gehaltes in einer Cer-dotierten Probe nur einen sehr geringen Effekt und dieser führt dann zu einer Blauverschiebung der Absorption bei steigender Dotierung. In Abb. 31 b sind die Absorptionsspektren sowohl der einzeln Antimon- und Molybdän-dotierten als auch die kodotierten Kolloide gezeigt. Die kodotierte Probe zeigt hier eine deutlich stärkere Rotverschiebung als sie bei den beiden einzeln dotierten Systemen zu beobachten ist. Diese Beobachtungen sprechen für eine Mischdotierung auf kolloidaler Ebene, da die

Absorptionsspektren von Mischungen verschiedener dotierter Systeme sich nicht durch Addition der einzelnen Spektren unter Berücksichtigung der Verdünnung ergeben.

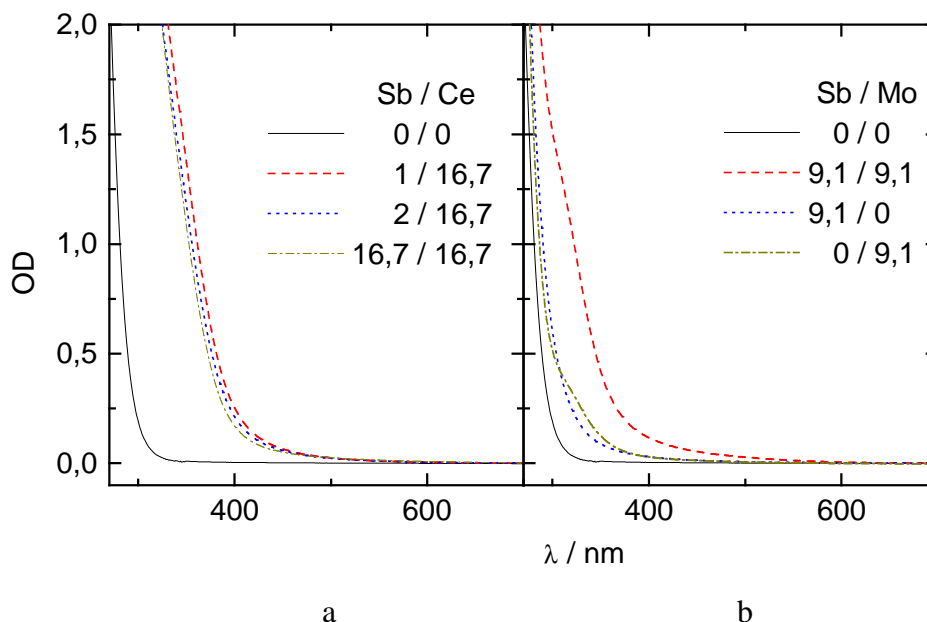


Abb. 31: Absorptionsspektren kodotierter Zinndioxid-Lösungen in 2-Propanol, 100fach verdünnt

Systeme, die mit Antimon und Zink dotiert sind, unterscheiden sich in der Absorption nicht von Systemen, die nur Antimon enthalten.

4.1.7 Zinkoxid

Im Gegensatz zu Zinndioxid ist Zinkoxid bereits in verdünnten Säuren löslich. Dieses kann genutzt werden, um Schichten aus einer Mischung von Zinndioxid und Zinkoxid herzustellen und anschließend durch lösen des Zinkoxids eine poröse Struktur zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zinkoxid-Sole hergestellt, die sich mit Zinndioxid-Solen mischen lassen. Aus diesen Mischungen wurden Schichten gezogen aus denen das Zinkoxid nach dem Temperprozeß mittels verd. Essigsäure heraus gelöst wurde. Durch das Verhältnis Zinndioxid zu Zinkoxid kann die Porenstruktur so variiert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Kolloidale Zinkoxide sind gut untersucht⁶⁶⁻⁷². Die aus Perchlorat⁶⁶ sowie die mittels TMG hergestellten Kolloide wurden mittels TEM (Abb. 32) und XRD (Abb. 33) charakterisiert. Die Teilchengröße läßt sich zu etwa 5 bis 7nm abschätzen, ist jedoch zeitabhängig, da die Kolloide ein langsames Wachstum zeigen. Wenige Stunden nach der Synthese liegt die Teilchengröße etwa bei 5nm und wächst im Zeitraum von einigen Tagen auf 7 bis 8nm an. Werden die Kolloide größer, setzt Agglomeration ein. Bei den mittels TMG synthetisierten Zinkoxid-Partikeln ist die Neigung zur Agglomeration größer, wie Abb. 32 entnommen werden kann.

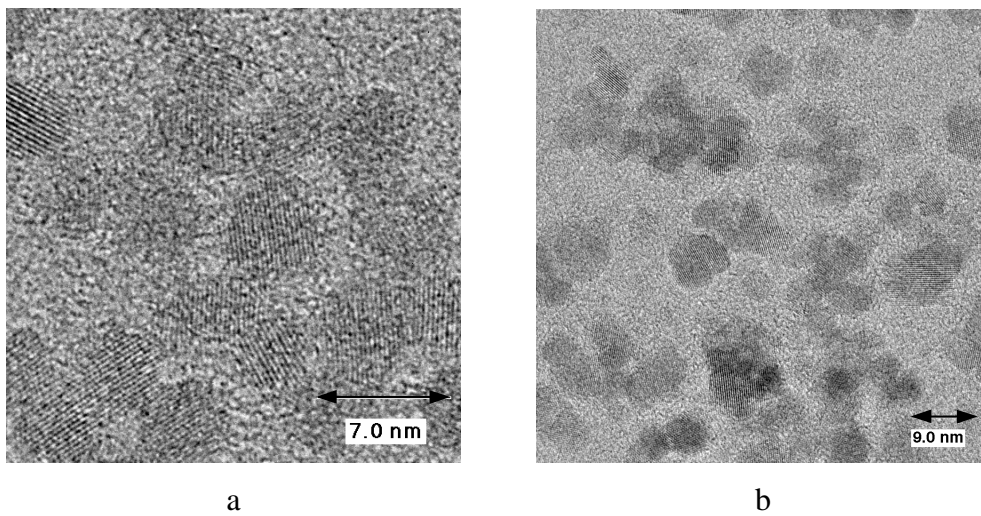


Abb. 32: TEM-Bilder Zinkoxid-Kolloide aus der Lösung, a ZnO nach 3.1.2.1, b ZnO nach 3.1.2.2

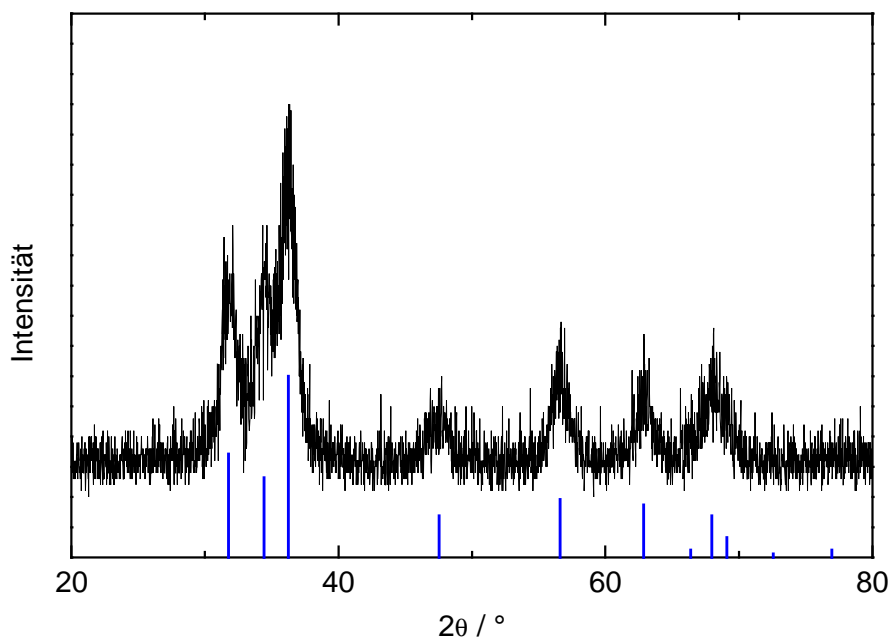


Abb. 33: XRD einer getrockneten ZnO–Probe nach 3.1.2.2, unten sind die Zinkit XRD–Daten nach Powder Diffraction File No. 36–1451 dargestellt

Das Teilchenwachstum ist in Abb. 34 anhand der Absorptionsspektren während der ersten 75 Minuten dargestellt. Zum Startzeitpunkt ist bereits eine geringe Menge an Zinkoxid vorhanden. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, daß zwischen der Vermischung der Edukte und der ersten Messung etwa 5 Minuten liegen. Man stellt zwei Effekte fest. Zum einen verschiebt sich die Absorptionskante von etwa 300nm auf 330nm nach etwa 1h, zum anderen nimmt die Intensität der Absorption zu. Der erste Effekt basiert auf der Größenquantisierung, wie unter 2.2 beschrieben. Das Teilchenwachstum kann somit optisch verfolgt werden. Zur Berechnung des Durchmessers wird der von Meulenkamp⁶⁷ veröffentlichte Zusammenhang zwischen Absorption und Teilchengröße verwendet. Die Intensitätszunahme ist durch die Entstehung von neuem Zinkoxid zu erklären. In der Lösung bilden sich zunächst nur wenige Kristallite, der größte Teil des Zinks liegt als Zinkat vor. Dieser Effekt ist auch nach Tagen noch zu beobachten, jedoch nicht mehr so ausgeprägt. Dieses weist auf die Anwesenheit von Zinkat hin. Dieses stellt ein Problem dar, da bei Zusammengabe mit Zinndioxid–Kolloiden sich die als Zinkat in Lösung befindlichen frei beweglichen Zink–Ionen auf der Zinndioxid–Oberfläche abscheiden kann. Hierdurch wird die elektrostatische Stabilisierung der Zinndioxid–Kolloide aufgehoben und es kommt zur

Ergebnisse und Diskussion

Agglomeration. Die Zinkoxid-Sole können deshalb nicht sofort nach der Synthese eingesetzt werden, da die Konzentration an Zinkat zu hoch ist. Da die Kolloide ungehindertes Teilchenwachstum zeigen, ist die Verwendbarkeit der Sole zeitlich begrenzt. Aus diesem Grund ergibt sich ein optimales Alter von ein bis drei Tagen für Zinkoxid-Sole zur Mischung mit Zinndioxid-Solen.

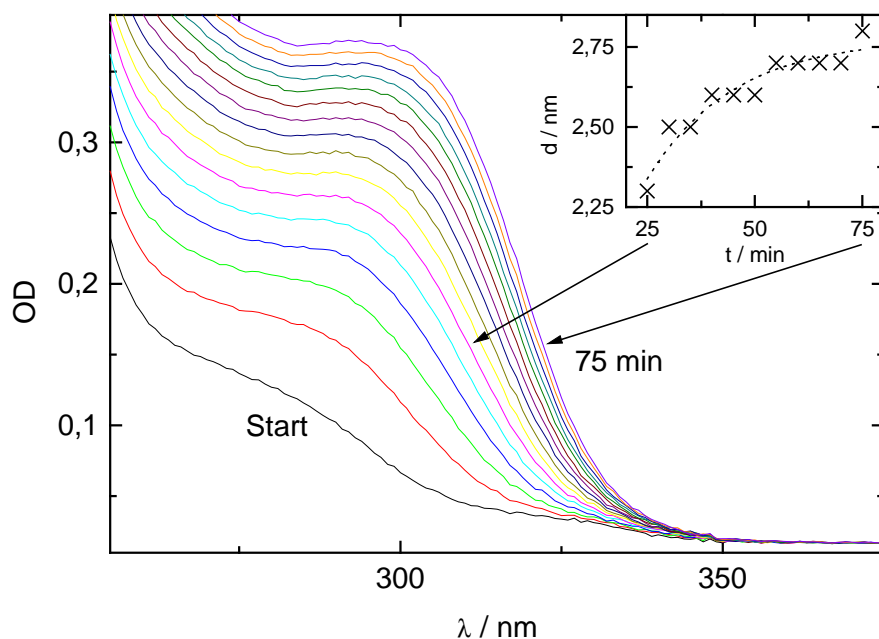


Abb. 34: Zeitabhängige Absorption einer Zinkoxid-Synthese, Kolloid-Durchmesser abgeschätzt nach ⁶⁷

ATO-Schichten, deren Porenstruktur durch die Verwendung von ZnO-Templaten modifiziert wurden, weisen eine veränderte Verfärbungseffizienz gegenüber reinen ATO-Schichten auf. Um auszuschließen, daß diese Veränderung durch den Einbau von Zink in das Zinndioxid erfolgt, wurden mit Antimon und Zink kodotierte Zinndioxid hergestellt. Desweiteren wurden auch ATO-Schichten mit Zinkacetat-Lösung gefüllt und erneut getrocknet. Es war auf diese Weise möglich, zu zeigen, daß die veränderte Struktur für die Veränderung der Verfärbungseffizienz verantwortlich ist, auch wenn der genaue Mechanismus noch nicht bekannt ist. Weder Kodotierung noch Tauchen in Zinkacetat-Lösung mit anschließendem Tempern bewirken eine Veränderung.

4.2 Dünne Schichten

Aus den eben beschriebenen Solen wurden Xerogel-Filme auf Substraten mittels Tauchbeschichtung wie unter 3.2 beschrieben hergestellt. Die an diesen Schichten durchgeführten Charakterisierungen werden in diesem Abschnitt erörtert. Im folgenden Abschnitt werden dann die an diesen Schichten durchgeführten spektroelektrochemischen Messungen vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert.

Für jede in 2.4 beschriebene Anwendung ist die reproduzierbare Herstellung transparenter, nicht streuender Filme notwendig. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß diese Bedingung für Antimon-dotierte Zinndioxide sehr gut erfüllt ist. Bei kodotierten Systemen sowie Mischungen aus SnO_2 und ZnO werden die im einzelnen auftretenden Probleme im folgenden erörtert.

4.2.1 Antimon-Dotierung

Die durch Tauchbeschichtung aus Solen hergestellten Xerogel-Filme wurden mit verschiedenen Untersuchungsmethoden charakterisiert. Bereits die visuelle Begutachtung der Schichten zeigt, ob die Schichten stark streuend und deshalb für die oben beschriebenen Einsatzgebiete, z.B. in Smart Windows, nicht geeignet sind. Desweiteren wurde das verwendete Temperaturprogramm variiert, um optimale Bedingung zu finden.

Bei Sintertemperaturen unter 300°C entstehen nur sehr dünne Schichten, wie anhand der optischen Spektroskopie gezeigt werden kann. Es scheint sich nur eine Schicht auszubilden. Bei erneuter Beschichtung nimmt die Absorption des beschichteten Substrates nicht weiter zu, so daß die Annahme berechtigt ist, daß nach jeder Beschichtung etwa die gleiche Menge an Zinndioxid auf dem Substrat ist. Bei erneuter Beschichtung bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Abscheidung und erneuter Peptisation der bereits abgeschiedenen Kolloide aus, es findet keine Kondensation der Teilchen statt, die für die Gelbildung bzw. die Bildung eines Xerogel-Filmes notwendig ist. Im Temperaturbereich zwischen 300° und 420°C entstehen stark trübe und streuende Proben, was vermutlich auf eine schlechte Vernetzung der Kolloide in der Schicht zurückzuführen ist. Wie bei den DSC-TG-Ergebnissen (Kap. 4.1.1) bereits diskutiert, tritt bei diesen Temperaturen vermutlich nur Kondensation benachbarter

Ergebnisse und Diskussion

Hydroxyl-Gruppen auf. Hierbei tritt keine Vernetzung der Kolloide untereinander auf. Bei Temperaturen über 420°C erhält man transparente Schichten. Anhaftende organische Reste (Lösemittel, Base) werden vollständig verbrannt. Analog zu den DSC-TG-Ergebnissen ist anzunehmen, daß bei diesen Temperaturen auch die Kondensation zwischen Hydroxyl-Gruppen auf verschiedenen Partikeln erfolgt. Durch diese Kondensation kommt es zur Vernetzung, es entsteht der stabile Xerogel-Film. Eine Verschiebung zu den in der DSC-TG gefundenen Werten ist durch die unterschiedlichen Aufheizraten zu erklären. Die Proben werden mit etwa 150°C in den 500°C heißen Ofen gestellt und mit maximaler Heizrate erhitzt, während bei der DSC bei einer Heizrate von 3°/min gemessen wurde. Die Verschiebung zu höheren Temperaturen ist zu erwarten. Diese Ergebnisse scheinen unabhängig vom Dotierungsgrad zu sein. Bestätigt wird dieses durch die in Abb. 35 gezeigten Spektren. Bei beiden Proben handelt es sich um einmal beschichtetes Korund. Die Schicht wurde bei Raumtemperatur, 60°C sowie 120°C getrocknet und vermessen. Anschließend wurde Probe a auf 150°C für 5 Minuten erhitzt, vermessen, auf 200°C erhitzt, vermessen und so fort bis zu einer Temperatur von 500°C. Probe b wurde nur für 5 Minuten auf 500°C erhitzt und vermessen. Bei Probe a tritt bei 300°C eine sichtbare Trübung der Schicht auf, was anhand des starken Anstiegs der Absorption über den gesamten Wellenlängenbereich in Abb. 35 a zu erkennen ist. Die so zerstörte Schicht kann nicht durch Erhitzen auf 500°C wieder in eine nicht streuende umgewandelt werden. Erhitzt man die Schicht sofort auf 500°C, wie in Probe b zu sehen, so tritt keine Trübung auf. Weiter stellt man fest, daß die trüben Schichten keine gute Haftung zum Substrat und innerhalb des Filmes aufweisen. Diese Schichten lassen sich mechanisch leicht entfernen, was für das Fehlen von Bindungen zwischen den Partikeln spricht. Die Schichten, die bei 500°C getempert wurde, sind auch bei mechanischer Beanspruchung stabil, was auf eine Vernetzung hinweist.

Desweiteren erkennt man in Probe b die sich ausbildende Plasmonenbande bei etwa 2000nm. Das Meßsignal ist jedoch stark vom Interferenzmuster überlagert, so daß eine genaue Auswertung kaum möglich ist. Exakte Messungen der Plasmonen-Bande bei etwa 2000nm sind in Abb. 43 dargestellt und werden dort diskutiert.

Ergebnisse und Diskussion

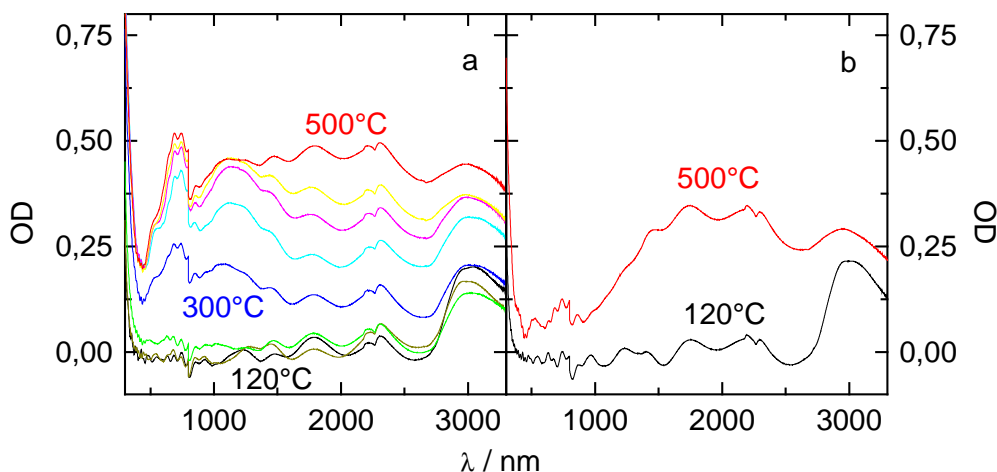


Abb. 35: 16.7% Sb^{III} -dotierte SnO_2 -Schicht auf Korund nach Trocknung bei 120° sowie a Tempern bei 150° bis 500°C in 50° Schritten bzw. b Tempern bei 500°C

Zu den Messungen an Schichten bei Raumtemperatur wurden auch temperaturabhängige Messungen zwischen 150° und 500°C durchgeführt. Die IR-Messungen sind in Abb. 36 a und b dargestellt, UV-VIS-Messungen in Abb. 36 c.

In Abb. 36 b kann man für ein unbeschichtetes Substrat eine geringe, aber kontinuierliche Zunahme der Absorption beobachten, die zum langwelligen Bereich stärker wird. In einer beschichteten Probe (Abb. 36 a) erkennt man, daß zwischen 25°C und 300°C die Plasmonenbande bei etwa 2500nm zunächst abnimmt, bevor oberhalb von 300°C ein dem unbeschichteten Substrat analoger Prozeß statt findet, man stellt ebenfalls eine Zunahme der Absorption fest, die zum langwelligen Bereich stärker wird. Diese Zunahme ist bei der ATO-Probe stärker ausgeprägt. Auf Grund des Unterschiedes zwischen den einzelnen Messungen, den man aus dem Vergleich zwischen a und b erkennen kann, ist eine exakte Aussage über das temperaturabhängige Verhalten der Plasmonen-Bande nicht möglich. Die Bande kann durch Verkleinerung der mittleren freien Weglänge verbreitert werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Übergang von einer Bande für isolierte Partikel zu einer Bandkante für eine ausgedehnte Elektrode, da durch die höhere thermische Energie der elektrische Kontakt über die Verarmungszone zwischen den Partikeln verbessert wird. Darüber hinaus könnten noch weitere Effekte auftreten, die auf Grund der Ungenauigkeit der Messung nicht zu identifizieren sind.

Ergebnisse und Diskussion

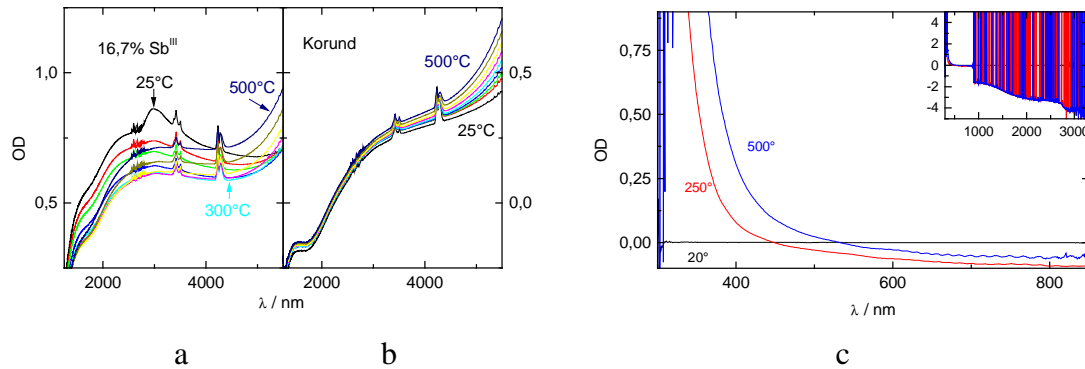


Abb. 36: Temperaturabhängige Spektroskopie, a IR–Spektren bei 25°C sowie zwischen 150° und 500°C in 50° Schritten, gekennzeichnet sind für die Sb^{III} dotierte Probe 25°, 300° sowie 500° zwischen denen der Temperaturverlauf monoton steigend verläuft, bei der unbeschichteten Probe ist der Temperaturverlauf monoton steigend zwischen 25° und 500°C, b sichtbarer Bereich bei 20°, 250° und 500°C, 20° als Referenz gemessen

Hierbei tritt jedoch das Problem auf, daß die Probe aufgrund der Temperatur Strahlung emittiert. Die Planck–Verteilung eines schwarzen Strahlers ist in Abb. 37 zu sehen.

$$\rho = \frac{8 \pi h c}{\lambda^5} \cdot \left(\frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1} \right) \quad (39)$$

Das Maximum der Emission liegt bei:

$$\lambda_{\max} = \frac{h c}{5 k T} \quad (40)$$

Das Maximum somit bei Raumtemperatur bei 9.7µm, bei 250°C bei 5.5µm und bei 500°C bei 3.72µm. Dieses müßte zu einem scheinbaren Absinken der optischen Dichte führen, da zu dem Meßstrahl die Wärmestrahlung den Detektor erreicht. Dieses führt bei einem Dispersiv–Spektrophotometer bei höherer Temperatur zu einer Sättigung des Detektors, da der Detektor nur für die Intensität des monochromatischen Meßlichtes ausgelegt ist. Die polychromatische Strahlung eines schwarzen Strahlers führt bereits ab etwa 250°C zur Sättigung des Detektors, der Strahlung bis 3300nm detektiert. Der hier verwendete Photomultiplier ist hiervon nicht betroffen, da die Energie der IR–Strahlung nicht ausreicht um Photoelektronen zu erzeugen. Optische Spektren können in einem Dispersiv–Spektrophotometer nur bis 800nm aufgenommen werden, wie im Inlett in Abb. 36 c zu sehen ist.

Ergebnisse und Diskussion

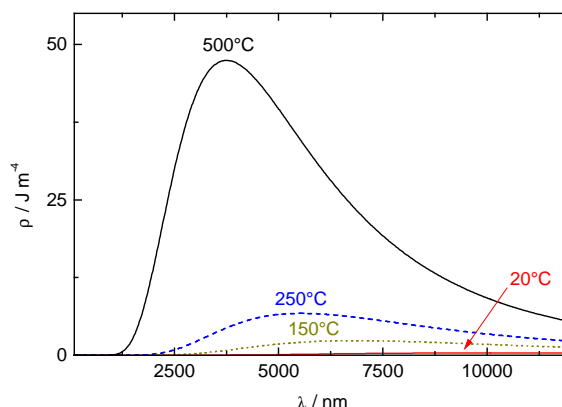


Abb. 37: Planck–Verteilung des schwarzen Strahlers

In getemperten Schichten oder Pulvern stellt man einen größeren Partikeldurchmesser als in Lösung fest. Dieser Effekt ist gut untersucht^{23,42}. Hierbei wurden auch zeitabhängige Messungen des Teilchendurchmessers durchgeführt⁵⁶. Beim Tempern wachsen die Kolloide von etwa 2 bis 3nm (Abb. 18) auf etwa 5 bis 6nm (Abb. 38), gezeigt am Beispiel einer Antimon–dotierten Zinndioxid–Probe. Wird die Probe länger als 1h bei 500°C getempert, so ist nur ein geringes Wachstum zu beobachten. Es wurde beobachtet, daß die Teilchengröße der getemperten Partikel mit zunehmender Dotierung abnimmt^{23,50,53,56,64}, bzw. die innere Oberfläche zunimmt⁴². Aus diesem Grunde wurde auch eine Niob–Dotierung vorgeschlagen⁷³, die nur das Ziel hat, die Größe der getemperten Partikel zu modifizieren. Andere Untersuchungen⁷⁴ zeigen im Gegensatz, daß die Größe unabhängig von der Dotierung ist. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme weisen nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Teilchengröße vom Dotierungsgrad und Dotierungsatom auf, die in der gleichen Größenordnung wie die Größenverteilung liegt.

Ergebnisse und Diskussion

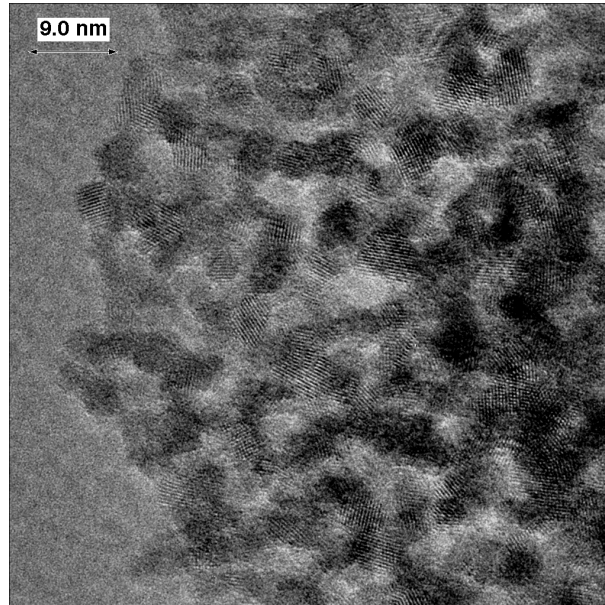


Abb. 38: TEM-Bild einer 16.7% Antimon-dotierten Zinndioxid-Schicht nach Tempern bei 500°C, mechanisch vom Substrat entfernt und mittels Ultraschall suspendiert

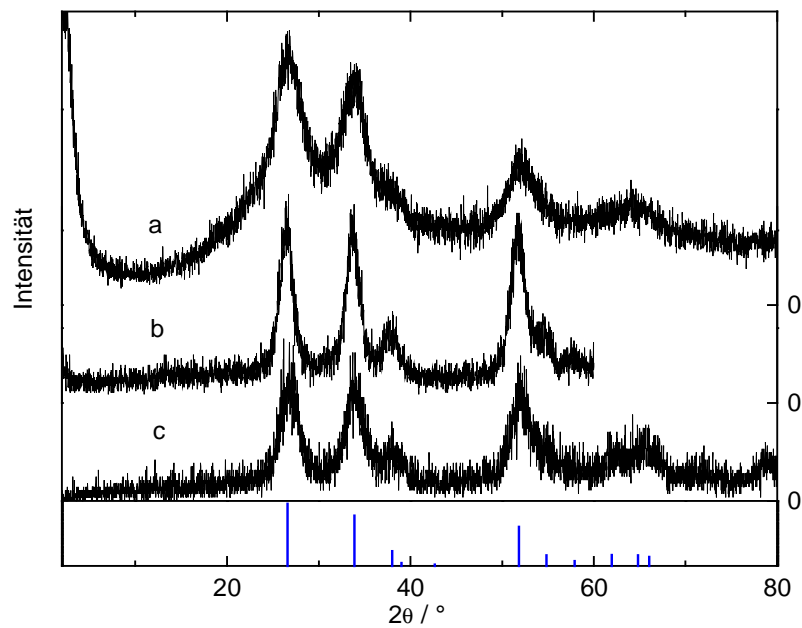


Abb. 39: 16.7% Antimon-dotiertes Zinndioxid, a: XRD einer Schicht auf einem Glassubstrat, b XRD eines 500°C getemperten Pulvers, c XRD von einem Glassubstrat entfernte und gepulverte Schicht, unten sind die Cassiterit XRD-Daten nach Powder Diffraction File No. 21-1250 dargestellt

Ergebnisse und Diskussion

Die in Abb. 39 dargestellten XRD-Messungen zeigen ein 16.7% Antimon-dotiertes Zinndioxid. Abb. 39 a zeigt eine Messung einer Schicht auf einem Glassubstrat. Durch das Glassubstrat kommt es zu einem gewissen amorphen Anteil, der durch den Shift der Basislinie zu erkennen ist. Ohne Glassubstrat ergibt sich das in Abb. 39 c gezeigte Ergebnis. Abb. 39 b zeigt die Messung einer als Pulver über 1h getemperte Probe. Es ist gegenüber Abb. 39 c zu erkennen, daß nur ein geringer Unterschied auch durch die deutlich längere Temperzeit auftritt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden zu zwei Zwecken angefertigt. Zum einen wurde anhand des in 3.3.4 beschriebenen Verfahrens die Schichtdicke an einer Ritzkante bestimmt, zum anderen wurden trübe Schichten auf die Art der Zerstörung des Films untersucht. REM-Bilder transparenter Filme, die nicht eingeritzt sind, sind einheitlich grau, da die Filme keine sichtbare Struktur bei der verwendeten Auflösung haben. Dieses ist auf den REM-Aufnahmen in Abb. 40 an den Filmen (jeweils oben) zu sehen.

Bei einigen Proben ist eine Aufspaltung in mehrere Schichten zu erkennen. Bei allen Proben handelt es sich um vierfach beschichtete Substrate, auch wenn nur zwei etwa gleich dicke Schichten zu unterscheiden sind. Im Regelfall kann man nur eine Schicht ohne weitere Strukturierung erkennen. Die Festigkeit innerhalb der einzelnen Schichten ist sehr hoch, so daß diese oft stückweise brechen. Bruchstücke sind auf der Schicht zu finden, wie in Abb. 40 b rechts außen, in Abb. 40 c links oben sowie in der Schichtdickenbestimmung Abb. 42 bei dem Pfeil zu erkennen ist. Bei diesen Untersuchungen zeigt sich auch, daß Schichten, die leicht getrübt aussehen, in einigen Fällen Risse in der Schicht aufweisen oder in anderen sich vom Substrat lösen. Ein Beispiel hierfür ist Abb. 40 b. Es bestätigt sich also, daß der erste visuelle Eindruck zur Bewertung der Schichtqualität eine gute Aussage ermöglicht. Die in Abb. 40 freigelegten Stellen des Substrats (jeweils unten) sind repräsentativ auch für nicht beschichtete Substrate.

Ergebnisse und Diskussion

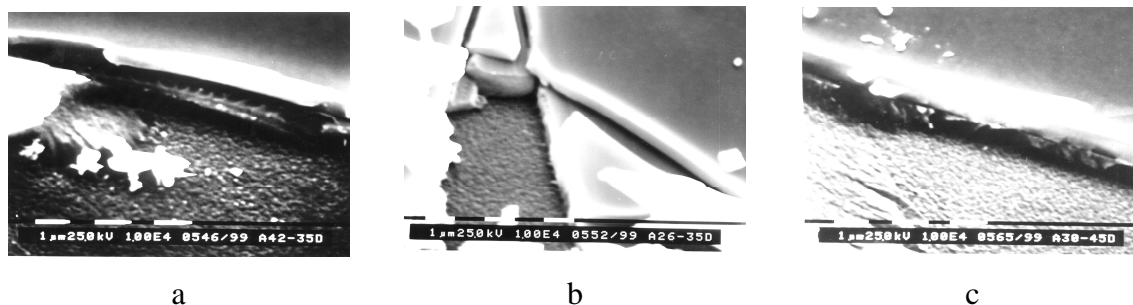


Abb. 40: REM–Aufnahmen von Zinndioxid–Schichten an Bruch– bzw. Ritzkanten

Aus den REM–Aufnahmen läßt sich die Schichtdicke zwar bestimmen, die in Abb. 41 gezeigten Ergebnisse aus Alphastep–Messungen weisen jedoch einen deutlich geringeren Fehler auf. Man erkennt, daß pro Beschichtung die Schicht um etwa 200 bis 250nm anwächst. Sowohl aus den REM–Aufnahmen als auch den Alphastep–Messungen zeigt sich die geringe Rauigkeit der Schicht, beispielhaft in Abb. 40 und Abb. 42 zu erkennen ist. Es zeigen sich jedoch Bruchstücke des abgekratzten Zinndioxids in der Nähe der Kante (siehe Pfeil in Abb. 42).

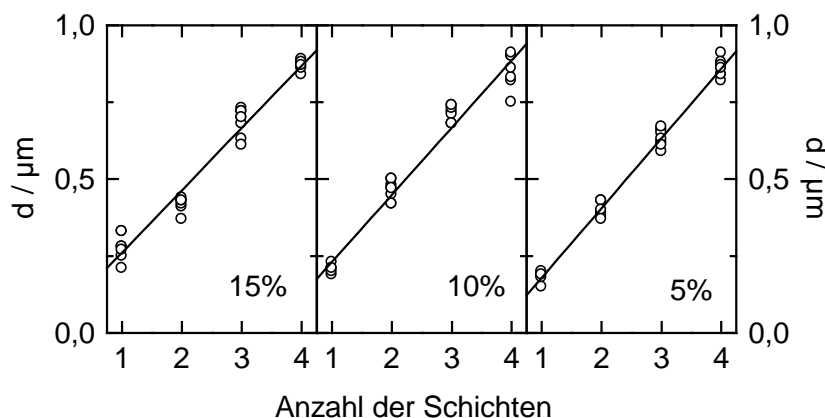


Abb. 41: Schichtdickenbestimmung mittels Alphastep 200 an verschieden, mehrfach beschichteten Proben, dargestellt sind je acht Meßwerte pro Schichtdicke und Probenart

Ergebnisse und Diskussion

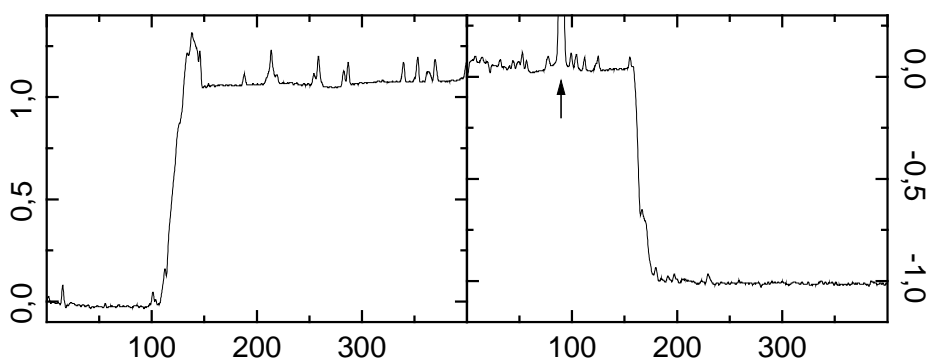


Abb. 42: Alphastep–Abbildungen zweier Ritzkanten an 16.7% Antimon–dotierten Proben mit 4 Schichten, alle Angaben in μm , der Pfeil kennzeichnet ein Bruchstück von etwa $1\mu\text{m}$ Höhe, das wie in den REM–Aufnahmen ersichtlich vom Einritzen stammt

Eine wichtige Charakterisierung der Schicht ist die Absorptionsspektroskopie. In Abhängigkeit von der Schichtdicke, verschiedene Anzahl gezogener Schichten auf einem Substrat, wurde die Veränderung im sichtbaren Bereich des Lichtes bereits untersucht⁷⁵. Es ist ein Anwachsen der Absorption mit zunehmender Schichtdicke festzustellen. Eine weitere wichtige Charakterisierung erfolgt mittels Infrarot–Spektroskopie, da sich das Maximum der Plasmonen–Absorption der freien Elektronen bei den in degenerierten Halbleitern niedrigeren Elektronendichten gegenüber den Metallen nicht im sichtbaren Bereich des Lichts sondern im IR befindet. Aus der Lage des Maximums kann mittels Drude–Mie–Anpassung die Ladungsträgerdichte ermittelt werden. Typische IR–Spektren sind in Abb. 43 a dargestellt. Man erkennt zunächst, daß bei geringerer Dotierung das Maximum zu größerer Wellenlänge verschoben ist. Dieses ist verständlich, da geringerer Dotierungsgrad auch eine geringere Ladungsträgerdichte erwarten läßt. Die Intensität der Bande ist von der Anzahl der freien Ladungsträger abhängig. Wie in 2.3 gezeigt, ist die Anzahl der freien Ladungsträger von dem Volumen abhängig, daß von ihnen ausgefüllt wird. Dieses wiederum ist vom Potential abhängig, bei dem sich der Rückkontakt der Schicht befindet. Das Potential nach der Synthese ist jedoch nicht konstant. Der als Eintauchpotential beim ersten Kontakt mit dem Elektrolyten gemessene Wert schwankt etwa zwischen -0.1 und 0.5V . Da die Absorption sich mit dem Potential jedoch deutlich ändern, wie in 4.3.1 gezeigt werden wird, ist die Intensität der Bande bei verschiedenen Schichten gleicher Art deutlichen Schwankungen unterworfen.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 43 b ist die gemessene Absorption der 16.7% Antimon-dotierten Probe einem Fit nach der Drude-Mie-Theorie gegenüber gestellt. Als Parameter ergeben sich mit einer effektive Elektronenmasse von $m_e^* = 0.3$ die Elektronendichte N_e zu $7,5 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ sowie die mittlere freie Weglänge zu 1.2nm. Der Radius der Partikel liegt wie oben gezeigt bei 2.5 bis 3nm. Die Differenz zu diesem durch TEM und XRD bestimmten Wert läßt sich durch die Verarmungszone sowie Störstellen erklären. Betrachtet man die Verarmungszone als wichtigste Größe, so ist nur ein Kern mit einem Radius von etwa 1.2nm ist mit Elektronen gefüllt, der Rest des Partikels enthält keine freien Elektronen. Es fällt jedoch eine starke Abweichung im langwelligen Bereich der Bande auf. Diese kann auf den elektrischen Kontakt der einzelnen Partikel in einer Schicht zurückzuführen sein. Für isolierte Partikel ergibt sich eine Bande nach der hier verwendeten Drude-Mie-Theorie. Für kompakte Metalle ergibt sich nach der Mie-Theorie eine Absorptionskante, die wie oben beschrieben einen starken Anstieg zum langwelligen Bereich in aufweist. Dieses deutet sich auch bei den potentialabhängigen Messungen (siehe 4.3.1) an, da die Dicke der Verarmungsschicht durch ein von außen angelegtes Potential variiert wird und somit die Stärke der Wechselwirkung.

Für die 2% Antimon-dotierte Probe ergibt sich aus dem Fit des in Abb. 43 a gezeigten Spektrums die Elektronendichte N_e zu $3,0 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$.

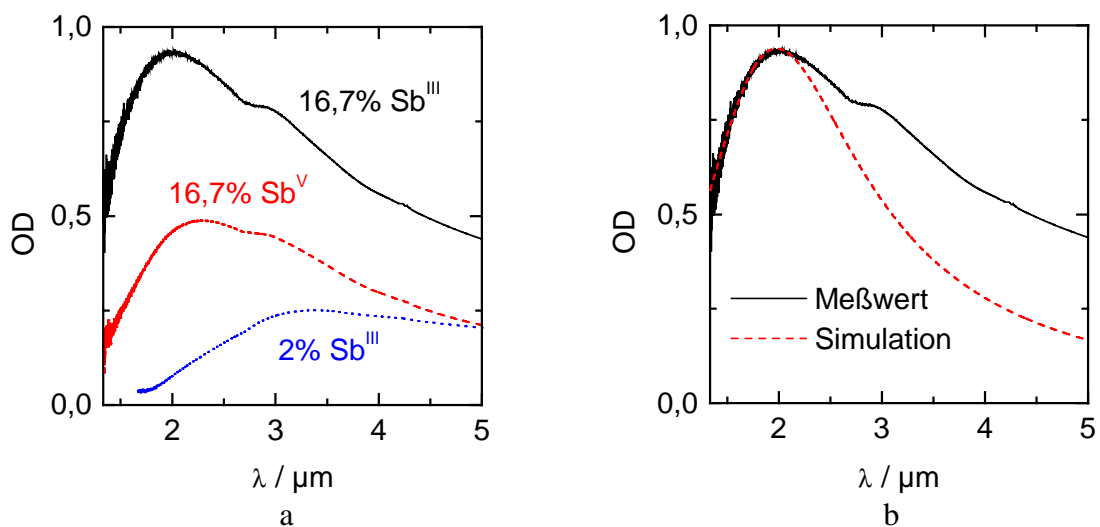


Abb. 43: Infrarot-Spektren Antimon-dotierter Zinndioxid-Schichten

4.2.2 Andere Dotierungen

Systeme, die mit Molybdän, Cer oder Indium dotiert sind, verhalten sich analog zu den Antimon-dotierten Zinndioxyden. Da diese Dotierungen auf Grund der zu erwartenden charge-transfer-Prozesse durchgeführt wurden, wurden keine IR-Untersuchungen durchgeführt, da kein freies Elektronengas zu erwarten ist.

Bei Beschichtungen stellt man allgemein eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Viskosität fest. Je höher die Viskosität ist, desto höher ist die Schichtdicke bei gleicher Tauchgeschwindigkeit (für Tauchbeschichtung) bzw. Drehzahl (bei Schleuderbeschichtung, im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt). Es konnte eine Abhängigkeit der Schichtqualität von der Schichtdicke je Beschichtungsschritt⁸ und somit von der Viskosität fest gestellt werden. Je höher die Viskosität eines Sols ist um so stärker zeigt sich eine Trübung der Schicht bzw. Rißbildung in den REM-Aufnahmen. Dieses ist besonders bei hoher Cer-Dotierung der Fall. Eine Bestimmung der Viskosität des Sols vor der Beschichtung würde einheitliche Bedingungen gewährleisten^{47,76}. Dieses konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gezeigt werden, da die verwendeten Kapillar-Viskosimeter durch das Sol auf der Innenseite der Kapillare beschichtet wurden. Auf Grund der daraus resultierenden Schwankung des Durchmessers waren keine reproduzierbaren Messungen möglich. Eine Viskositätsmessung wäre nur mittels eines Verfahrens möglich, das unempfindlich gegenüber Anlagerung von SnO₂-Kolloiden ist bzw. diese unterbindet.

Wie bereits in 4.1, insbesondere in 4.1.6 beschrieben, neigen hochdotierte Cer- und mit Cer-kodotierte Zinndioxyd-Sole zur Gelbildung. Die hierdurch hervorgerufene starke Erhöhung der Viskosität führt zu einer starken Veränderung der Schichtdicke und somit der Schichtqualität. Der in Abb. 41 gezeigte Zusammenhang zwischen Schichtzahl und Schichtdicke ist nur Sole gültig, bei denen keine Gelbildung eingesetzt hat.

4.2.3 Mischungen verschiedener Kolloide

Bei Mischungen verschiedener Kolloide muß man prinzipiell zwischen zwei Arten unterscheiden. Die erste Art sind Mischungen unterschiedlich dotierter Zinndioxyde. Diese Mischungen sind stabil und die hieraus präparierten Schichten weisen eine den nicht gemischten Solen entsprechende Qualität auf.

Mischt man beispielsweise undotiertes Zinndioxid mit Antimon-dotiertem, so ist die Leitfähigkeit durch das undotierte limitiert, die Schicht nur schwach leitfähig. Das Absorptionsverhalten wird hingegen stark durch das Antimon-dotierte Zinndioxid bestimmt. Die Leitfähigkeit ist gering, da die Antimon-dotierten und damit leitfähigen Partikel in einer Matrix nicht leitfähiger Partikel eingebettet sind. Eine makroskopische Leitfähigkeit ist nur durch Ketten dotierter Partikel gegeben. Die Absorption hingegen verhält sich additiv, das undotierte Zinndioxid ist im Spektrum nicht zu sehen, da die Bandkantenabsorption von undotiertem sich nur schwer von Antimon-dotiertem Zinndioxid unterscheiden läßt. Analog ist die Absorption von Molybdän-dotierten und Antimon-dotierten Kolloiden eine Summe der getrennten Systeme. Hier sind neben der Bandkantenabsorption bei beiden Kolloiden verschiedene Absorptionscharakteristika zu sehen.

Die zweite Art stellen Mischungen aus Zinkoxid und Zinndioxid dar. Die Mischungen der Sole zeigen oft erhöhte Viskosität und fallen teilweise spontan, teilweise nach einiger Zeit aus beziehungsweise gelieren vollständig. Schichten aus getrübbten oder gelierten Lösungen sind von schlechter Qualität, sind stark streuend und zeigen sehr unebene Oberflächen. Diese läßt sich durch die in Zinkoxid-Solen enthaltenen freien Zinkat-Ionen erklären, die die negativ geladenen Zinndioxid-Kolloide vernetzen und somit zur Gelbildung führen. Es ist notwendig, vor jeder Beschichtung die Mischung neu herzustellen, um eine gute Schichtqualität zu gewährleisten. Dennoch sind große Unterschiede festzustellen und vor allem die elektrochromen Eigenschaften weisen eine schlechte Reproduzierbarkeit auf, die Streuung ist extrem groß.

4.3 Spektroelektrochemische Untersuchungen

4.3.1 Antimon-Dotierung

Die Antimon-dotierten Zinndioxide wurden zu einem großen Teil bereits in der vorhergehenden Diplomarbeit⁷⁵ sowie einer weiteren Dissertation²³ untersucht. In diesen Arbeiten konnte das prinzipielle elektrochrome Verhalten nachgewiesen werden. Die Verfärbungseffizienz liegt um $22 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$ bei 16.7% Dotierung und ist sowohl dotierungs- als auch elektrolytabhängig. Die Schaltzeit des Systems in wäßriger $3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Ergebnisse und Diskussion

KCl liegt im Bereich von etwa 100ms, für schlechter leitfähige Elektrolyte ergeben sich höhere Schaltzeiten. Diese Ergebnisse konnten reproduziert und bestätigt werden. Hierüber hinaus wurden weiterführende Untersuchungen durchgeführt. In Abb. 44 ist eine Demonstrationszelle im positiv und negativ polarisiertem Zustand gezeigt. Der Änderung der Transmission liegt in diesem Fall über 60%.

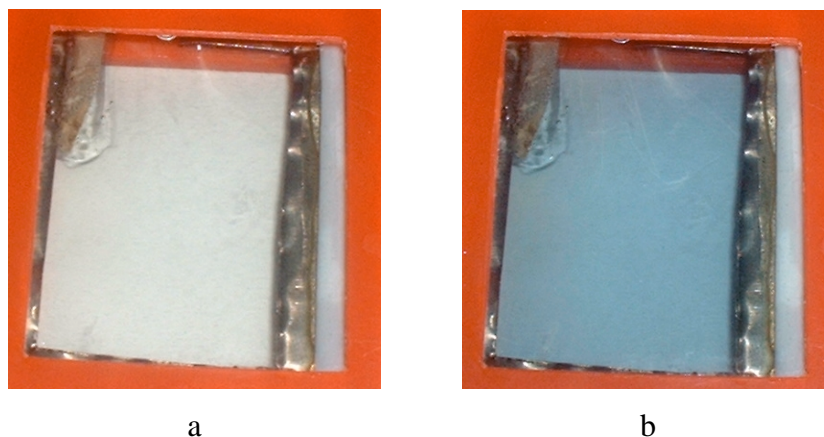


Abb. 44: Demonstrationszelle, 16.7% Antimon-dotiertes Zinndioxid, $3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ KCl Elektrolyt, Ag/AgCl Referenz, a bei 1.2V, b bei -0.6V

Um die bisher gemachten ex situ Messungen im IR sowie die in situ gemachten Untersuchungen im UV und sichtbaren Bereich zu ergänzen, wurde eine Zelle konstruiert, die es ermöglicht, die Elektrode in wässrigem Elektrolyten zu vermessen. Um die Störung durch die ElektrolytabSORption zu minimieren, wurde die Schichtdicke des Elektrolyten auf 50µm reduziert. Auf diese Weise sind Messungen bis 2800nm in einem Cary 500 möglich. Eine derartige Meßreihe ist in Abb. 45 dargestellt.

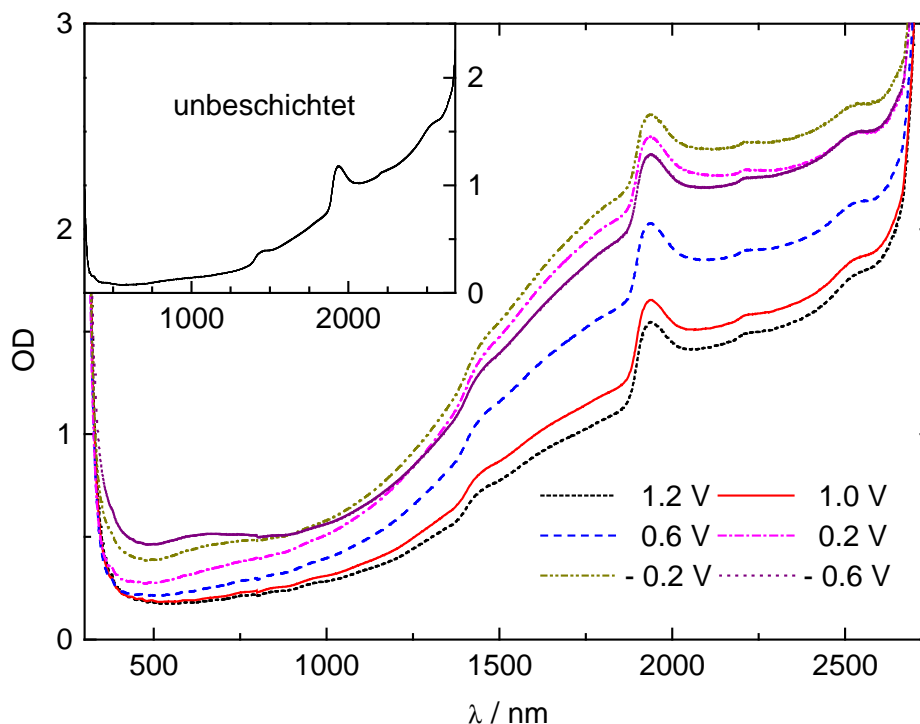


Abb. 45: Potentialabhängige Spektroskopie einer 16.7% Antimon-dotierten Probe bzw. eines unbeschichteten Substrates (kleine Abbildung)

Die Messung wurde gegen Luft als Referenz durchgeführt. Die Probe absorbiert um 2000nm etwa 99% des Lichtes, das Signal-Rauschen-Verhältnis ist jedoch gut. Desweiteren ist zu beachten, daß der Hauptanteil der Absorption durch Elektrolyt und Glassubstrate erfolgt, wie aus den Messungen an unbeschichteten Substraten (in Abb. 45) zu erkennen ist. Da in dieser Abbildung ebenfalls alle Potentiale zwischen 1.2V und -0.6V dargestellt sind, kann man zum einen erkennen, daß das Substrat keinen elektrochromen Effekt hat und zum anderen die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr hoch ist.

Um eine bessere Aussage über den elektrochromen Effekt machen zu können, wird im folgenden die Differenz zwischen dem Spektrum bei 1.2V und dem jeweils angegebenen Potential dargestellt. Dieses scheint gerechtfertigt zu sein, da das Spektrum bei 1.2V mit dem eines unbeschichteten Substrates fast identisch ist. Eine Differenz zum unbeschichteten Substrat ist jedoch nicht sinnvoll, da die Schichtdicke des Wassers von Zelle zu Zelle variiert und somit die Basislinie einen geringen aber erkennbaren Unterschied vor allem an den Wasserbanden aufweist.

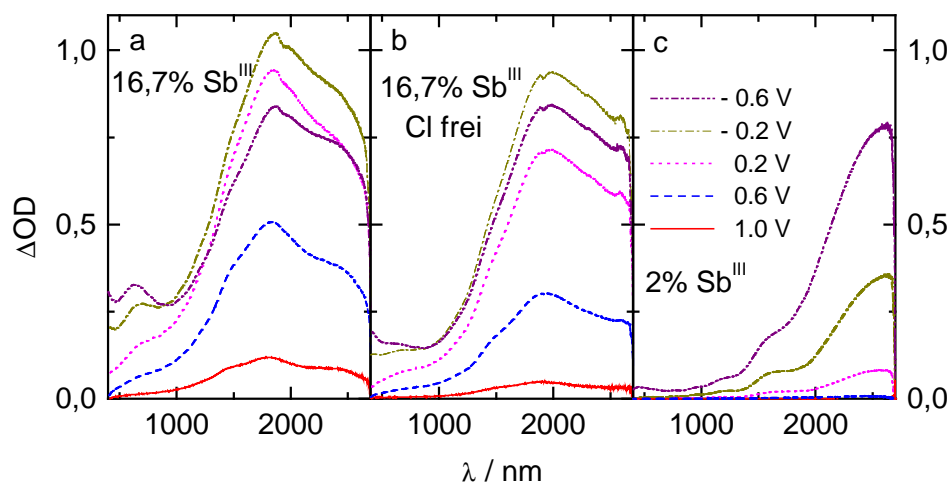


Abb. 46: Potentialabhängige Änderung der optischen Dichte bezogen auf 1.2V

In Abb. 46 sind die Differenzen der optischen Dichte bezogen auf 1.2V für drei Proben verschiedene dargestellt. Betrachtet man zunächst bei allen Proben das Maximum, so liegt dieses im nahen Infrarot. Diese Absorption ist durch die Anregung der freien Elektronen, der Plasmonen-Absorption, zu erklären^{13,24-26,65}. Man stellt zunächst zwei grundlegende Effekte fest. Mit steigender Dotierung (Vergleich a und c) steigt die Elektronendichte, das Maximum verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen. Weiter ist zu beobachten, daß zu negativeren Potentialen die Absorption zunimmt, die Lage des Maximums sich jedoch nicht verändert. Bei Proben mit niedriger Dotierung (Abb. 46 c) ist ein Ansteigen der Absorption mit sinkendem Potential festzustellen. Diese Effekte sind mit dem in 2.3 dargestellten Modell zu erklären. Die Elektronendichte ist durch die Dotierung gegeben und kann als konstant angesehen werden. Durch das von außen angelegte Potential wird jedoch das Fermi-Niveau verschoben, so daß sich, wie in Abb. 6, gezeigt, das mit Elektronen gefüllte Volumen verändert. Betrachtet man die Veränderung genauer, so stellt man fest, daß bei 16.7% Antimon-dotierten Proben die optische Veränderung über den gesamten Potentialbereich erfolgt, bei 2% dotierten Proben die optischen Veränderungen jedoch erst bei Potentialen unter 0.3V auftreten. Hieraus ist zu schließen, daß über 0.3 V gering dotierte Proben eine Verarmungszone haben, die das gesamte Partikel umfaßt. Das Fermi-Niveau befindet sich zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Es können keine Elektronen injiziert werden. Es liegen

die selben Verhältnisse wie in einem undotierten Halbleiter-Kolloid vor. Betrachtet man Abb. 46 a, so stellt man ein Absinken der Absorption bei 2000nm für Potentiale unter 0V fest. Bis 0V steigt auch hier die Absorption mit sinkendem Potential analog zu den anderen Proben.

Betrachtet man nun das in Abb. 46 a zu sehende zweite Maximum um 600nm, so stellt man fest, daß dieses erst bei Potentialen kleiner 0V zu beobachten ist. In diesem Potentialbereich nimmt auch die Plasmonen-Absorption wie oben bereits gesagt wieder ab. Es ist zu vermuten, daß dieser Prozeß auf der Reduktion von Sb^{V} zu Sb^{III} beruht. Durch diesen Prozeß sinkt die Zahl der freien Ladungsträger durch Lokalisierung. Es ist bekannt, daß Intervalenzverbindungen, die Sb^{V} und Sb^{III} in stöchiometrischen Mengen enthalten und über Halogene verbrückt sind, eine intensive blaue bis blaugraue Farbe aufweisen^{27,33-35,77}. Diese Komplexe konnten im Rahmen dieser Arbeit reproduziert werden (siehe 3.1.3), es gab jedoch keine Möglichkeit diese Komplexe gezielt auf die Oberfläche elektrochromer Schichten aufzutragen, da kein geeignetes Lösemittel für diese stark hydrolyseempfindlichen Verbindungen gefunden werden konnte. Der Vorteil dieses zusätzlichen charge-transfer-Prozesses ist die Lage des Maximums im sichtbaren Bereich des Lichtes. Während von der Plasmonenbande nur ein Ausläufer im sichtbaren Bereich des Lichtes zu sehen ist, liegt die charge-transfer-Bande mit einem Maximum von etwa 600nm genau im sichtbaren Bereich, der maximal erzielbare optische Hub liegt also genau in dem Bereich, der gewünscht ist. Dieses wirkt sich positiv auf die Verfärbungseffizienz aus. Die Vermutung, daß es sich um einen solchen Reduktionsprozeß mit charge-transfer-Übergang handelt wird durch die beiden anderen Proben gestützt. Die chloridfreien Proben zeigen nur eine sehr geringe Absorption in diesem Bereich (Abb. 46 b), die 2% dotierten Proben quasi keine (Abb. 46 c). Letzteres läßt sich damit erklären, daß unter der Annahme homogener Dotierung die Wahrscheinlichkeit zwei benachbarte Antimon-Atome zu finden bei der mit 2% Antimon-dotierten Probe 100 mal geringer ist als in der 16.7% Probe. Der Effekt einer zusätzlichen Absorption bei etwa 600nm an Antimon-dotierten Zinndioxyden wurde bereits früher berichtet^{23,24,28}. Verwendet man anstelle von $3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ KCl $3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ NaClO₄ als Elektrolyten, so hat dieses keine Auswirkung auf das elektrochrome Verhalten.

Der Effekt im sichtbaren Bereich wird deutlicher, wenn man auf das Maximum der Plasmonenbande normiert. Dieses ist in Abb. 47 zu sehen. Man erkennt deutlich den bei

Ergebnisse und Diskussion

16.7% Antimon-Dotierung stark ausgeprägten Effekt. Darüber hinaus ist auch eine Veränderung der Plasmonenbande auffällig. Die zum langwelligen Bereich zeigende Seite der Absorptionsbande nimmt mit sinkendem Potential zu. Dieses läßt sich durch den Übergang vom isolierten Partikel zu einem kompakten Leiter erklären. Durch die große Verarmungszone sind die mit Elektronen gefüllten Bereiche bei positiven Potentialen weit von einander entfernt, es tritt keine starke Wechselwirkung auf. Die Leitfähigkeit über die gesamte Schicht ist gering. Bei sinkendem Potential wird die Barriere geringer, die Leitfähigkeit nimmt zu¹³, es erfolgt der Übergang vom elektrisch isolierten Kolloid zum dreidimensionalen Netzwerk. Für 2% Antimon-dotierte Proben ist dieses nicht zu beobachten, da der Effekt außerhalb des Meßbereichs liegt.

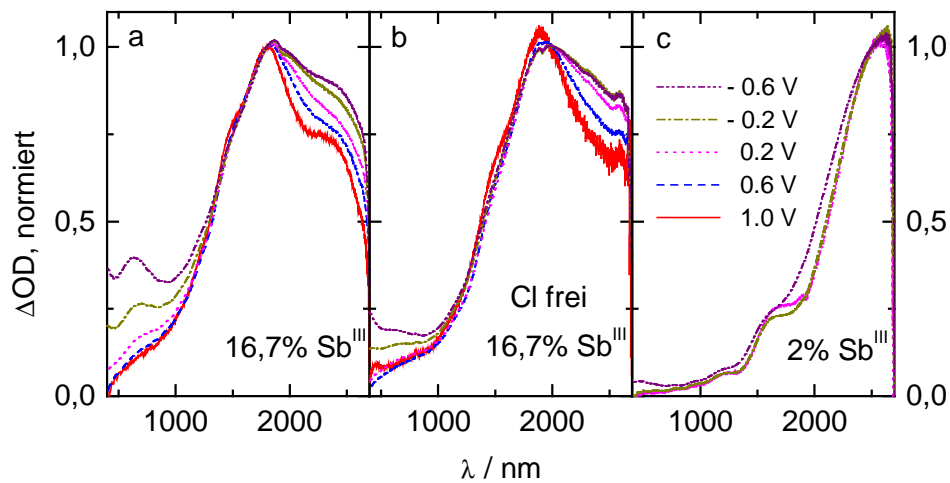


Abb. 47: Potentialabhängige Änderung der optischen Dichte bezogen auf 1.2V, normiert auf 1 bei 1800nm, b 2000nm, c 2500nm

Noch nicht vollständig verstanden sind die Proben, die aus Sb^{V} hergestellt wurden. Das potentialabhängige optische Verhalten ist in Abb. 48 dargestellt. Das Verhalten ist dem der chloridfreien Synthese sehr ähnlich, die Plasmonenbande ist etwas verbreitert. Es scheint jedoch keine Reduktion von Sb^{V} zu Sb^{III} stattzufinden, was durch den fehlenden Rückgang der Plasmonenbande und dem nicht Auftreten einer zusätzlichen Absorption bei 600nm zu entnehmen ist. Diese Art der Unterschiedlichkeit findet sich auch in der Photoelektronenspektroskopie wieder, die eine unterschiedliche Verteilung des Antimons im Inneren des Kolloids nahe legt, je nach verwendeter Ausgangsverbindung.

Ergebnisse und Diskussion

Das unterschiedliche optische Verhalten ist dementsprechend auf unterschiedliche Lokalisierung der Dotierungsatome im Inneren der Partikel zurück zu führen.

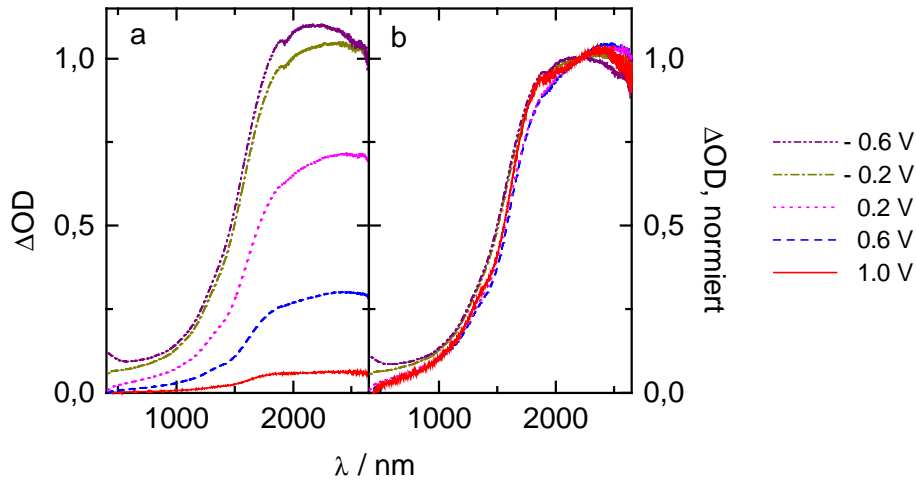


Abb. 48: Potentialabhängige Änderung der optischen Dichte bezogen auf 1.2V einer 16.7% Sb^V-dotierten Probe, b normiert bei 2200nm

Betrachtet man nun die bei der Verfärbung geflossene Ladung, so ergibt sich das folgende Bild.

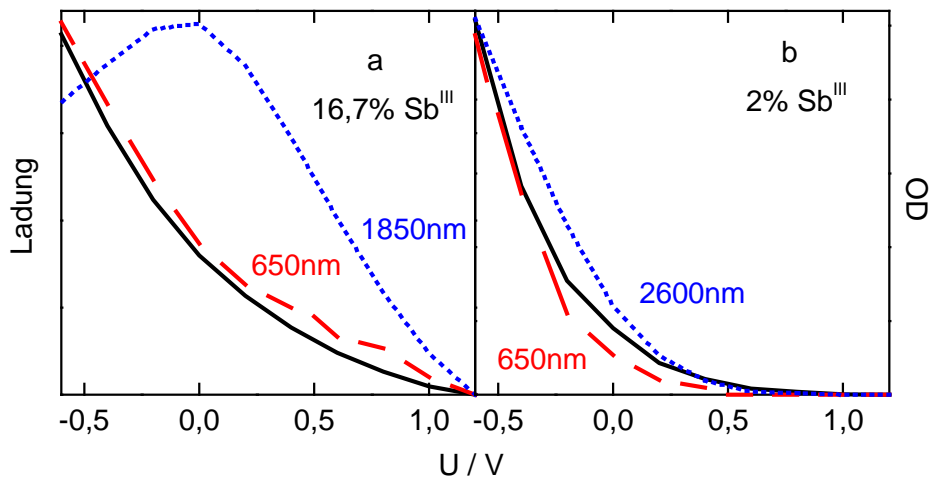


Abb. 49: Geflossene Ladung (schwarze Linie) und Änderung der optischen Dichte (rot gemessen bei 650nm, blau im NIR) gegenüber 1.2V Antimon-dotierter Zinndioxid-Proben

Ergebnisse und Diskussion

Man stellt in Abb. 49 fest, daß eine gute Übereinstimmung zwischen der geflossenen Ladung und der beobachteten Absorptionsveränderung vorliegt. Hiervon tritt nur bei der in Abb. 49 a gezeigten 16.7% ATO–Probe eine Abweichung im IR auf, die oben bereits diskutiert wurde.

Unter Verwendung des in 2.5.2 dargestellten Modells nach Boschloo²⁵ ergibt sich das in Abb. 50 gezeigte Bild.

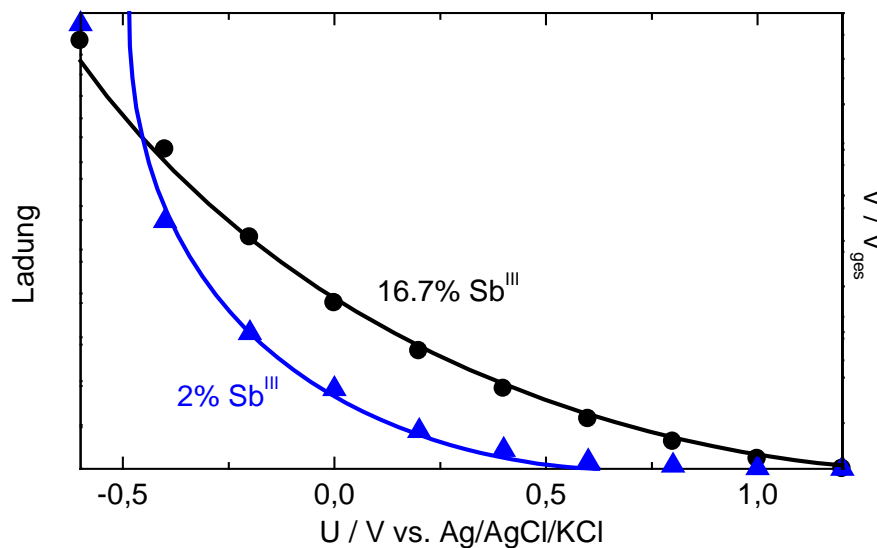


Abb. 50: Geflossene Ladung auf Antimon–dotierter Zinndioxid–Schichten (Punkte) und Simulation des mit freien Elektronen gefüllten Kernes (Volumenanteil, Linien) nach ²⁵

Hierbei handelt es sich nur um eine Auftragung der geflossenen Ladung auf der einen und des theoretisch berechneten, den Elektronen zur Verfügung stehenden Volumens auf der anderen Seite. Dieses einfache Modell gibt den Verlauf im Rahmen der Vereinfachungen des Modells gut wider.

Unter der Annahme der Richtigkeit des Modells müßte sich bei einer Mott–Schottky–Auftragung eine Gerade ergeben, die gegenüber einer analogen Auftragung einer kompakten Elektrode um ein gewisses Potential verschoben ist. Dieses ist jedoch nur bedingt der Fall wie in ²⁵ und Abb. 50 zu sehen ist.

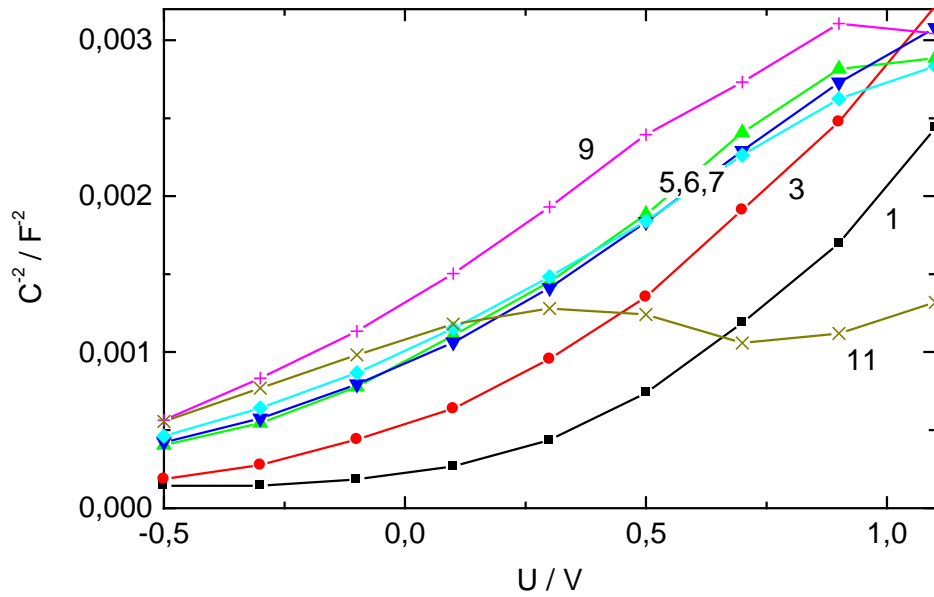


Abb. 51: pH-abhängige Mott-Schottky-Auftragung, Potential in V gegen Ag/AgCl/KCl, pH-Werte sind angegeben

Bei einer kompakten Elektrode ergibt sich ein Schnittpunkt der Mott-Schottky-Geraden mit der x-Achse beim Flachbandpotential. Berücksichtigt man den pH-Wert der Lösung, so tritt eine Veränderung des pH-Wertes um 59mV je pH-Einheit auf, so daß bei einer Auftragung von Messungen einer Elektrode bei verschiedenen pH-Werten sich um 59mV je pH-Einheit parallel-verschobene Geraden ergeben (Gl. 29). Für eine Auftragung wie in Abb. 50 gezeigt müßte sich zusätzlich eine Verschiebung nach Gl. 28 durch die Helmholtz-Kapazität ergeben. Dieses ist jedoch sowohl in Abb. 50 als auch in 25 nur in erster Näherung zu beobachten. In beiden Fällen tritt eine Abflachung zu negativen Potentialen auf, die bei den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen deutlicher auftritt.

Berücksichtigt man in diesem Modell die Helmholtz-Kapazität, so ergibt sich Gl. 30. Eine Auftragung nach Gl. 30 ergibt für poröse Elektroden eine der Mott-Schottky-Auftragung analoge Darstellung, die in Abb. 52 dargestellt ist. Wendet man dieses Modell auf die Meßwerte an, so ergeben sich jedoch keine um 59mV pro pH-Einheit parallel verschobene Geraden, sondern die Geraden weisen deutlich unterschiedliche Steigungen auf. Auch wenn dieses Modell exakter ist, führt es jedoch nicht zu einer

Ergebnisse und Diskussion

genaueren Beschreibung der Meßwerte. Das System scheint noch deutlich komplexer zu sein, als in diesem Modell berücksichtigt.

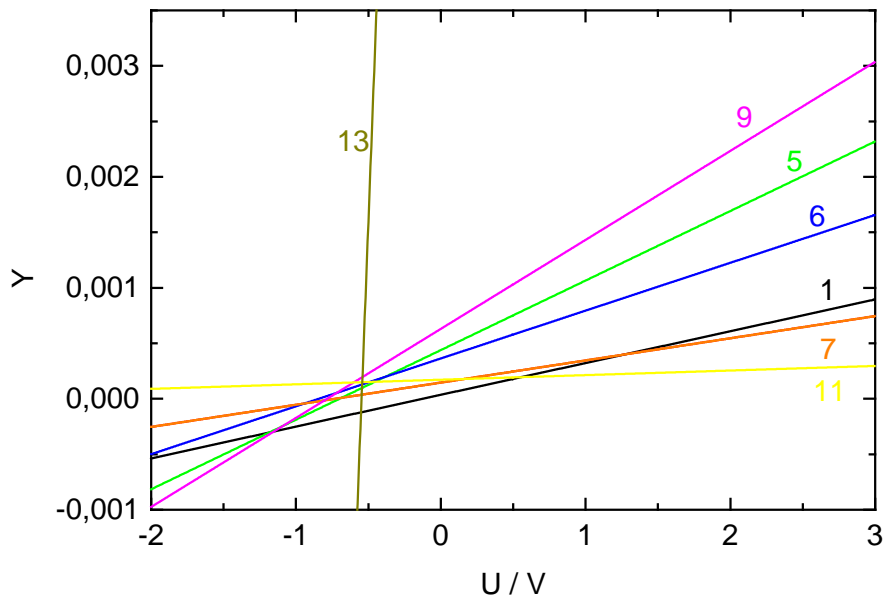


Abb. 52: pH-abhängige Mott-Schottky analoge Auftragung, Y stellt die linke Seite der Gl. 30, pH-Werte sind angegeben

Dieses bestätigt sich auch bei einer Auftragung in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad. Hierbei sollten die Geraden einen gemeinsamen Schnittpunkt beim Flachband-Potential haben. Wie in Abb. 53 zu erkennen ist, ist zwar die Steigung vom Dotierungsgrad und somit von der Elektronendichte abhängig, es ergibt sich jedoch kein gemeinsamer Schnittpunkt. Dieses kann durch die Abhängigkeit des Flachband-Potentials vom Dotierungsgrad erklärt werden, die sehr unterschiedlichen Steigungen (etwa Faktor 50) weisen darauf hin, daß die Theorie das System nicht vollständig beschreibt.

Ergebnisse und Diskussion

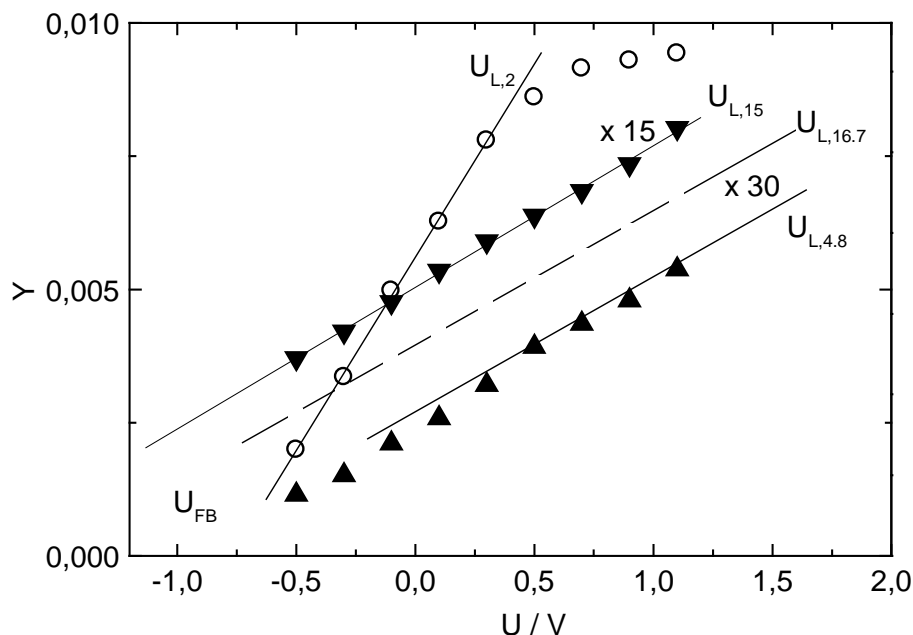


Abb. 53: Mott–Schottky analoge Auftragung, Y stellt die linke Seite der Gl. 30, Sb^{III} -Dotierungsgrade sind angegeben, 15% 15fach überhöht, 16.7% 30fach überhöht

Desweiteren wurde versucht, die Porenstruktur der Schichten gezielt zu variieren. Durch Verwendung von Mischungen von SnO_2 und ZnO Solen wurden Schichten gewonnen. Diese wurden nach dem Tempern mit verd. Essigsäure behandelt um das ZnO zu lösen. Hierdurch wurden Schichten erhalten, die eine um 50% höhere Verfärbungseffizienz ($> 30 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$) aufwiesen, aber auch Schichten die eine Verfärbungseffizienz bis zu $10 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$ aufwiesen. Die schlechte Reproduzierbarkeit kann auf Probleme der Mischung der Sole zurück geführt werden. Wie bereits diskutiert, tritt bei Mischungen von SnO_2 und ZnO Solen langsam eine Fällung auf, die vermutlich auf freie Zink-Ionen (als Zinkat) zurückzuführen ist.

Es wurde auch versucht mit Polystyrol-Kugeln $< 100\text{nm}$ die Porenstruktur zu variieren. Hierbei wird das Polystyrol jedoch bereits beim Tempern zerstört, so daß keine transparenten Schichten erhalten werden konnten. Die so erhaltenen Schichten wiesen desweiteren eine geringere Verfärbungseffizienz (um $10 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$) auf.

Beschichtungen metallischer Substrate zur Herstellung von Spiegeln sind möglich. Als Substrat eignen sich verschiedene Stähle sowie Silber- oder Platin-beschichtete Gläser.

Hierbei jedoch das Problem auf, daß bei negativer Polarisierung der Arbeitselektrode am Rückkontakt bei -0.6V Wasserstoff gebildet wird, der zur Reduktion des Zinndioxids und somit zur Zerstörung der Schicht führt. Derartige Systeme waren in wäßrigen Lösungen nur für einige Minuten bei negativer Polarisierung stabil. In aprotischen Lösungsmitteln bzw. Polymer-Elektrolyten könnte dieses Problem umgangen werden, derartige Versuche wurden jedoch nicht durchgeführt. Beschichtungen auf Aluminium waren nicht möglich, da die Schichten stark getrübt und nicht fest auf dem Substrat waren.

4.3.2 Molybdän-Dotierung

Die Absorption einer Molybdän-dotierten Probe in Abhängigkeit vom angelegten Potential ist in Abb. 54 gezeigt.

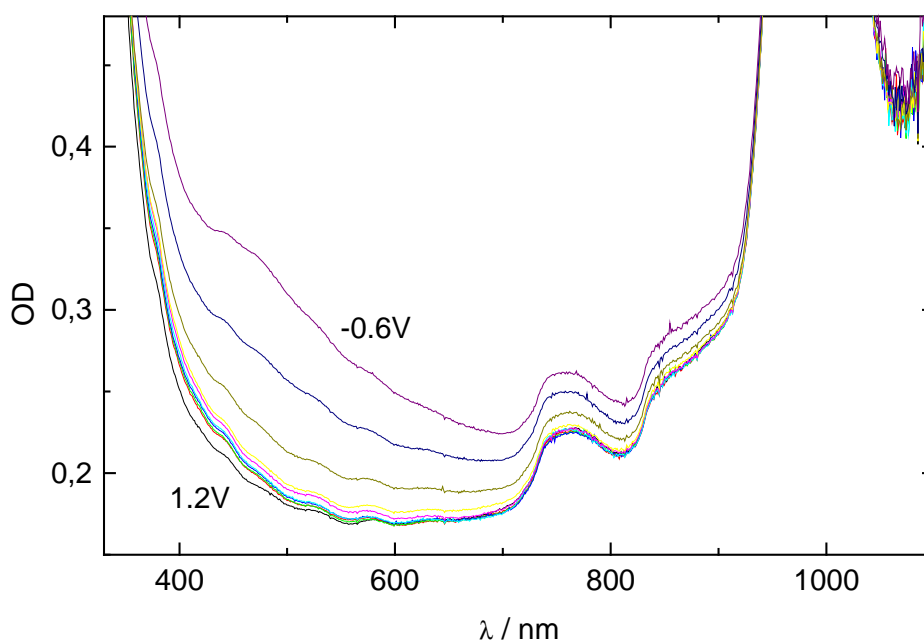


Abb. 54: Elektrochromer Effekt einer 16.7% Molybdän-dotierten Zinndioxid-Probe, Potentiale zwischen 1.2V und -0.6V in 0.2V Schritten

Im Gegensatz zu dem in Abb. 45 gezeigten Verhalten einer Antimon-dotierten Probe ist das Maximum der Absorptionsänderung nicht im IR sondern nahe der Bandkante. Ein ausgeprägtes Maximum ist nicht zu erkennen, die Absorptionsänderung ist zwischen

550 und 350nm maximal. Analog zu den Sb^{III} -dotierten Proben stellt man eine starke Abhängigkeit der Absorptionsänderung von Potential fest. Wie oben an den Sb^{III} -dotierten Proben gezeigt, ist die Potentialänderung bei Potentialen zwischen 0V und -0.6V maximal, die Absorptionsänderung ist jedoch nicht so stark wie bei den Sb^{III} -dotierten Proben. Die Verfärbungseffizienz für 16.7% Mo-dotiertes Zinndioxid beträgt bei 450nm $9 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$, bei 650nm nur $3 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$. Die Verfärbungseffizienz ist zwar geringer als die der Antimon-dotierten Proben, ist jedoch im Gegensatz im kurzwelligen Bereich höher.

Aus makrokristallinem Material sind verschiedene Sauerstoff-Verbindungen des Molybdäns im Oxidationszustand Mo^{VI} bis Mo^{IV} bekannt³². Diese weisen bis auf MoO_2 eine blaue Farbe auf. In der Reihe der Oxide ergibt sich ein Leitfähigkeitsminimum bei Mo_5O_{14} . Dieses spricht dafür, daß sich in den in dieser Arbeit beschriebenen Kolloiden kein Molybdänoxid bildet, sondern es zu einem Einbau des Molybdäns in das Zinndioxid kommt. Dieses bestätigt die oben gezeigten Ergebnisse der XRD-Untersuchungen.

4.3.3 Mischungen und Kodotierung

4.3.3.1 Mischungen verschiedener Kolloide

Um die unterschiedlichen Absorptionscharakteristika von Antimon- und Molybdän-dotierten Kolloiden zu verbinden wurden die Sole der dotierten Kolloide gemischt und aus dieser Mischung Schichten gezogen. Bei einer Mischung aus 16.7% Mo-dotiertem und 16.7% Sb^{III} -dotiertem Zinndioxid ergeben sich Verfärbungseffizienzen von $7 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$ bei 450nm und $4 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$ bei 650nm. Dieses führt zwar zu einer einheitlicheren Verfärbung über den sichtbaren Spektralbereich, die Verfärbungseffizienz sinkt jedoch auf einen technisch nicht mehr interessanten Bereich, da Sb^{III} -dotierte Systeme eine Verfärbungseffizienz über $20 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$ aufweisen.

Mischungen aus Sb-dotierten Zinndioxid-Kolloiden und Zinkoxid-Kolloiden wurden bereits in 4.3.1 betrachtet.

4.3.3.2 Kodotierung

Wie in 4.3.3.1 beschrieben zeigen Mischungen verschieden dotierter Kolloide eine geringe Verfärbung und Verfärbungseffizienz. Unter der Annahme einer Mischung zu gleichen Teilen ist nur jedes zweite Kolloid mit dem gleichen Dotierungsatom dotiert. Die Dichte der Farbzentren ist gegenüber einer Schicht, die nur aus diesem Kolloid aufgebaut ist, halbiert. Um dieses Problem zu vermeiden, wurden Kodotierungen mit Antimon und Molybdän eingeführt, da alle Kolloide mit jedem Dotierungsatom dotiert sind. Es konnte jedoch kein Unterschied zu den Mischungen getrennt dotierter Kolloide festgestellt werden. Auch hier tritt ein Mittelwert der Verfärbungseffizienzen der einzeln dotierten Systeme auf.

Kodotierungen mit Cer und Antimon wurden durchgeführt um transparente Elektroden mit hoher Kapazität und geringer Verfärbungseffizienz zu erhalten. Cer-dotierte Zinndioxide haben zwar eine geringe Verfärbungseffizienz ($< 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$), haben aber keine ausreichend hohe Kapazität um als Gegenelektrode zu den ATO-Elektroden eingesetzt zu werden. Die Kapazität einer 1% Sb^{III} – 9.1% Ce-dotierten Schicht liegt mit etwa $8 \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}$ zwar unter den Kapazitäten 16.7% Sb^{III}-dotierter Schichten⁷⁵, jedoch oberhalb der $0.1 - 5 \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}$ nur Cer-dotierter Proben. Die Verfärbungseffizienz liegt mit $0.9 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$ deutlich unter $22 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$ für 16.7% Sb^{III}-dotierter Proben.

4.4 Photoelektronenspektroskopie

Die Untersuchungen wurden in Kooperation mit C. McGinley, S. Al Moussalami, M. Riedler, A. de Castro sowie T. Möller vom HASYLAB und H. Borchert im Arbeitskreis Prof. H. Weller durchgeführt.

Bei den XPS-Messungen wurden ausschließlich bei 500°C getemperte Proben untersucht, da nicht getemperte Proben im Strahl nicht stabil zu sein scheinen. Ein Übersichtsspektrum ist in Abb. 55 gezeigt.

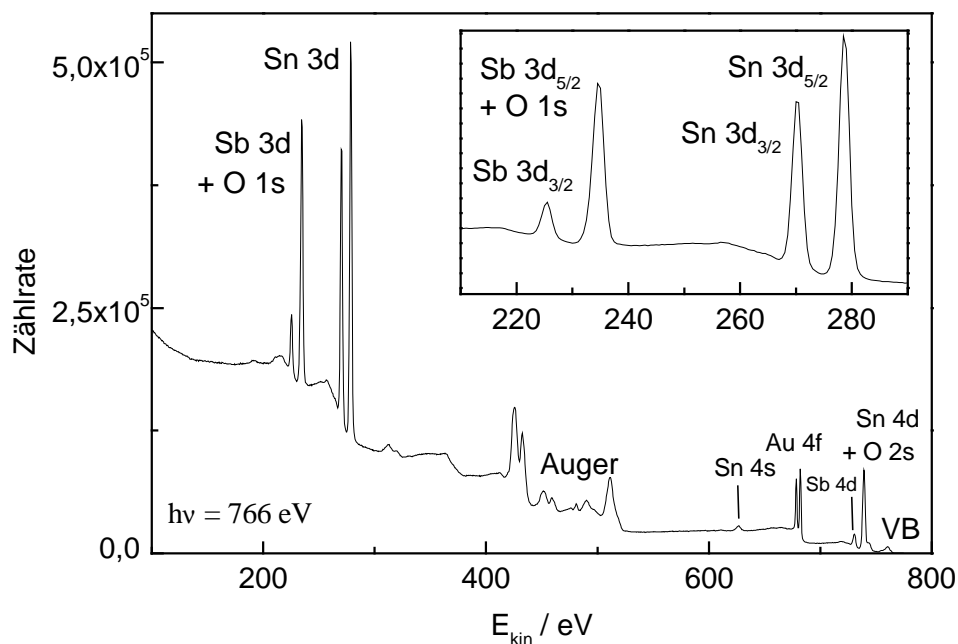


Abb. 55: XPS-Übersichtsspektrum einer Antimon-dotierten Zinndioxid-Probe^{40,78}

In dem Übersichtsspektrum in Abb. 55 erkennt man die verschiedenen Zustände, aus denen die Elektronen entfernt werden. Je größer die kinetische Energie ist, desto kleiner ist die Bindungsenergie. Die bei hohen kinetischen Energien detektierten Elektronen haben die niedrigste Bindungsenergie. Weiter fallen die zwischen 400 und 500eV auftretenden Auger-Elektronen auf. Diese fallen durch die deutliche Verbreiterung der Peaks auf. Desweiteren findet man auch Gold-Signale, die vom Probenträger herkommen. Zur quantitativen Analyse des Antimon / Zinn - Verhältnisses wären die intensivsten Peaks Sb 3d_{5/2} sowie Sn 3d_{5/2} am Geeignetsten, der Sb 3d_{5/2} Peak überlappt jedoch mit dem O 1s, weshalb die 3d_{3/2} Peaks trotz der geringeren Intensität verwendet werden.

Auf Grund des in 2.5.3 gezeigten Zusammenhangs zwischen Anregungsenergie und Ausdringtiefe der Photoelektronen kann durch verschiedene Anregungsenergien das Tiefenprofil der Probe untersucht werden. Je höher die Photonenenergie ist, um so größer ist die Ausdringtiefe der Photoelektronen. Hierdurch ist es möglich, die Verteilung der Atome in Abhängigkeit von der Tiefe zu untersuchen. Reichert sich ein Atom auf der Oberfläche an, so ist das Signal bei geringer Photonenenergie im Verhältnis zu dem anderen Atom stärker als bei hoher Photonenenergie. Mißt man nun das Intensitätsverhältnis der zu untersuchenden Atome, in diesem Fall Zinn und

Ergebnisse und Diskussion

Antimon, so stellt man fest, daß Antimon bei geringerer Photonenenergie eine höhere Signalintensität erzeugt. Steigert man die Photonenenergie, so geht das Intensitätsverhältnis auf den Wert zurück, der aus der makroskopischen Zusammensetzung der Probe zu erwarten ist.

Zur genaueren Auswertung wurden die zu untersuchenden Peaks von Antimon und Zinn mit hoher Auflösung vermessen. Hierbei stellt man die in Abb. 56 gezeigte Abhängigkeit von der Anregungsenergie fest. Hierzu werden die Intensitäten des $\text{Sb } 3d_{3/2}$ sowie des $\text{Sn } 3d_{3/2}$ normalisiert, da beide Elemente unterschiedliche Detektionscharakteristika aufweisen. Das Verhältnis dieser normalisierten Intensitäten entspricht dem Verhältnis der Atome in der Probe.

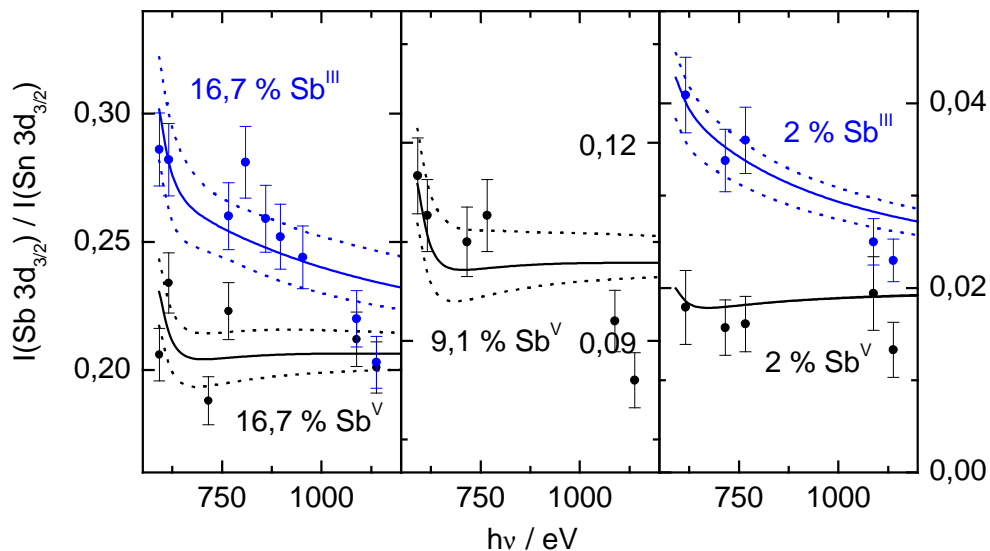


Abb. 56: Photonenenergieabhängigkeit der normierten Peakintensitäten von Zinn und Antimon^{40,78}

Die Punkte in Abb. 56 stellen die Meßwerte dar, die durchgezogene Linie die optimale Anpassung an die Meßwerte und die gepunkteten Linien die Fehlerbreite der Anpassung. Man stellt einen deutlich Gradienten in der Antimon-Verteilung innerhalb der Partikel für Sb^{III} -dotierte Proben fest. Bei Sb^{V} -dotierten Proben ist diese Abhängigkeit deutlich schwächer ausgeprägt, bei 2% Sb^{V} -Dotierung weist ein nahezu konstantes Verhältnis von 0.02 auf. Desweiteren ist zu beobachten, daß für hohe Energien das Verhältnis Sb/Sn dem theoretischen Wert zustrebt (0.2 für 16.7%, 0.1 für

Ergebnisse und Diskussion

9.1% sowie 0.02 für 2%). Bei unendlich hoher Anregungsenergie wäre die Ausdringtiefe vernachlässigbar gegen den Teilchenradius, die Probe würde vollständig analysiert werden. Dieses Ergebnis ist nach der Elementaranalyse zu erwarten. Lediglich die 9.1% Sb^{III} -dotierte Probe erfüllte diese Randbedingung nicht und konnte deshalb nicht ausgewertet werden.

Um aus diesen energieabhängigen Intensitätsverhältnissen ein Tiefenprofil der Dotierung zu erreichen, wurden Simulationen⁴⁰ durchgeführt. Das Partikel wird in $n = 15$ Kugelschalen mit konstanter Dicke zerlegt. Aus diesem Grund ergibt sich das in Abb. 57 zu sehende Stufenprofil. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß auf Grund des Volumens einer Kugelschale, daß als $dV = 4\pi r^2 dr$ gegeben ist, die inneren Schalen nur ein sehr geringes Volumen im Verhältnis zu den äußeren aufweisen. Dadurch ist der Fehler im Kern eines Partikels deutlich größer als der Fehler der äußeren Schalen.

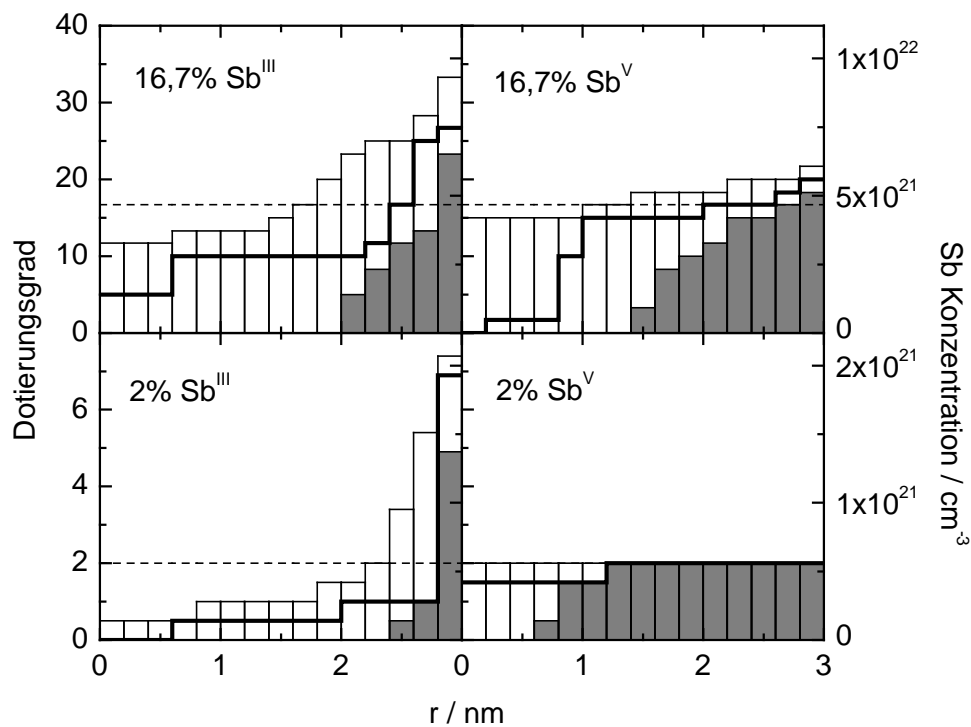


Abb. 57: Simulation des Dotierungsprofils Antimon-dotierter Zinndioxid-Kolloide^{40,78}, Erläuterungen siehe Text

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 57 ist die Simulation des optimalen Fits, der in Abb. 56 durch die durchgezogene Linie dargestellt ist, gezeigt. Die Fits, die durch die Säulen dargestellt sind, stellen die obere bzw. untere Fehlergrenze dar, die in Abb. 56 durch die gestrichelten Linien dargestellt sind. Hierbei ist zunächst zu beobachten, daß bei Sb^{III} -Dotierung eine Anreicherung an der Oberfläche auftritt, während bei Sb^{V} -Dotierung die Dotierung homogener erfolgt. Weiter ist deutlich zu erkennen, daß der Fehler im Inneren des Partikels sehr groß ist, was durch die geringe Anzahl der Atome im Inneren gegenüber der Anzahl der Atome in den äußeren Schalen zu erklären ist. Desweiteren führt eine starke Segregation zu einer weiteren Verschlechterung der Aussage über das Kolloidinnere, da die äußere Schale immer einen Betrag zur Gesamtintensität liefert. Je höher dieser im Vergleich zum Inneren ist, um so schlechter ist die Aussagekraft.

Der Dotierungsgrad im Inneren des Partikels ist vor allem bei Sb^{III} -dotierten Proben deutlich geringer als der mittlere Dotierungsgrad. Dieses bestätigt die Ergebnisse, die aus der Drude-Mie-Anpassung der Plasmonenbande erhalten wurden (siehe 4.2.1). Die Elektronendichte erreicht nicht die für z.B. eine 16.7% Sb-dotierte Probe theoretisch zu erwartende. Dieses kann entweder an gleichzeitigen Einbau von Sb^{III} und Sb^{V} , Sauerstoff-Fehlstellen oder eben an der hier gezeigten Segregation liegen. Man kann also davon ausgehen, daß bei Sb^{III} -dotierten Proben eine Schicht von wenigen Å Dicke stark mit Antimon angereichert ist. Dieses erklärt auch das in 4.3.1 gezeigte unterschiedliche spektroelektrochemische Verhalten von Sb^{III} - und Sb^{V} -dotierten Proben.

Betrachtet man den Sn $3d_{3/2}$ Peak bei hoher Auflösung, so stellt man fest, daß bei dotierten Proben der Peak nicht mit einer einfachen Verteilung angepaßt werden kann⁷⁹.

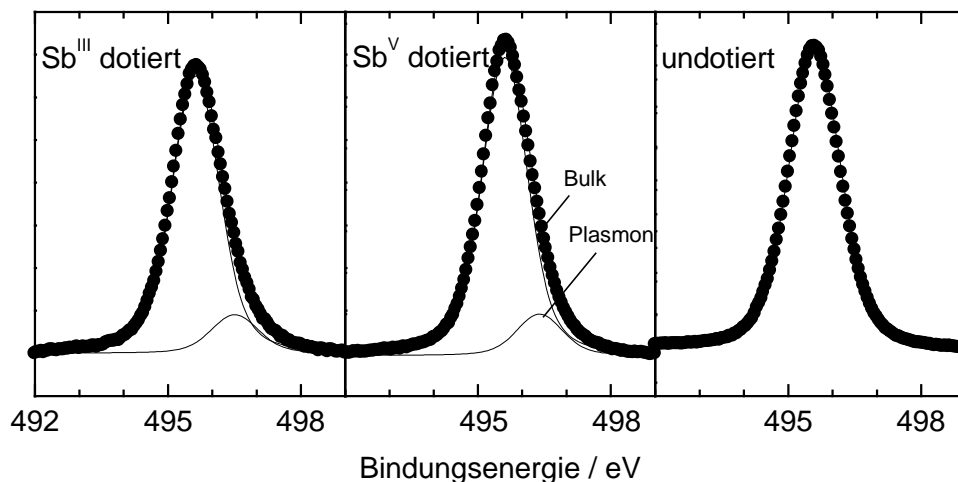


Abb. 58: Sn 3d_{3/2} Peak bei $h\nu = 615,9 \text{ eV}$ ⁷⁸

Bei dotierten und somit leitfähigen Proben tritt ein neuer Peak auf, der gegenüber dem im undotierten Material beobachtetem zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Dieser Plasmonen-Peak läßt sich durch die Wechselwirkung des austretenden Elektrons mit dem freien Elektronengas erklären. Durch diese Wechselwirkung gibt das Elektron ein Teil seiner kinetischen Energie an das Elektronengas ab, dieses führt zu einer scheinbar höheren Bindungsenergie. Da das freie Elektronengas wie in 2.3 nur im Inneren des Partikels vorhanden ist, zeigt sich eine Intensitätsabhängigkeit des Plasmonen-Peaks von der Anregungsenergie.

Ergebnisse und Diskussion

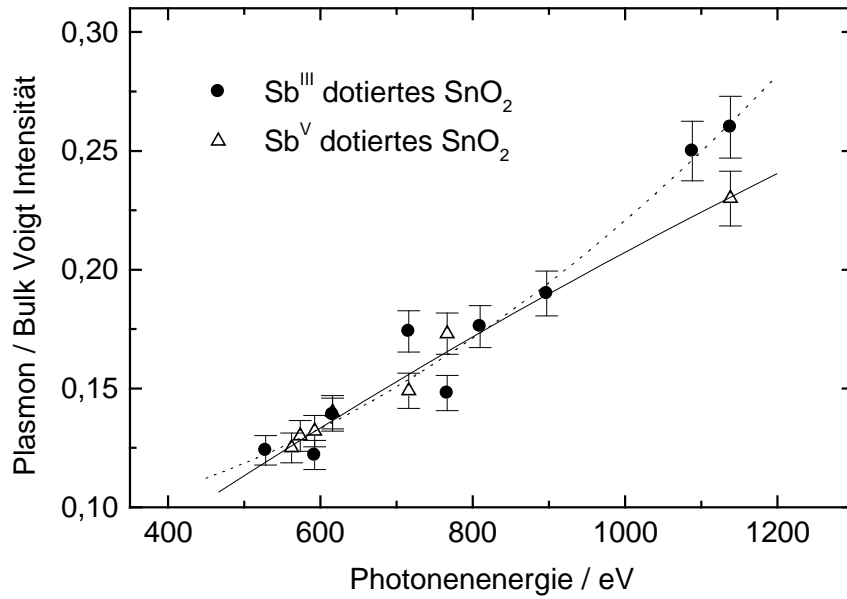


Abb. 59: Intensitätsverhältnis der Komponenten des Sn 3d_{3/2} Peaks in Abhängigkeit der Photonenergie und somit der Eindringtiefe⁷⁸

In Abb. 59 ist die Abhängigkeit von der Anregungsenergie gezeigt. Da mit steigender Photonenergie die Ausdringtiefe größer wird, ist deutlich ein Tiefenprofil zu erkennen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß dotierte Zinndioxid-Kolloide in kolloidaler Lösung synthetisiert werden können und sich hieraus dünne nanoporöse Schichten herstellen lassen. Antimon-dotierte Systeme weisen einen starken elektrochromen Effekt, Cer-dotierte einen schwachen elektrochromen Effekt auf. Der elektrochrome Effekt von Molybdän-dotierten Systemen unterscheidet sich in der Farbe von dem Antimon-dotierter Systeme. Dotierungen mit Indium und Fluor führten zu keinen neuen Eigenschaften, Dotierungsversuche mit Wolfram führten nur zu parallelen Fällungen der verschiedenen Phasen.

Es konnte gezeigt werden, daß Schichten aus Antimon-dotiertem Zinndioxid nicht nur über einen elektrochromen Effekt durch die Absorption freier Elektronen verfügen, sondern bei hohen Dotierungsgraden ein charge-transfer-Prozeß zwischen Chlorid-verbrückten Sb^{V} und Sb^{III} Zentren auftritt. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß das Modell der potentialabhängigen Verarmungszone eine gute, wenn auch nicht vollständig quantitative Beschreibung des Systems liefert.

Mittels XPS konnte nachgewiesen werden, daß eine Segregation des Antimons auf der Oberfläche stattfindet. Diese ist von der Art und Höhe der Dotierung abhängig. Auf Grund des unterschiedlichen Konzentrationsverlaufes innerhalb des Partikels bei Sb^{III} und Sb^{V} Proben kann der bereits optisch beobachtete Unterschied bestätigt aber nicht begründet werden.

Mit Hilfe von Zinkoxid konnte gezeigt werden, daß eine Veränderung der Struktur der Schicht einen Effekt auf die Verfärbung hat, die Synthese jedoch noch nicht reproduzierbar genug ist, um konkrete Herstellungsmethoden vorzuschlagen.

6 Summary

This thesis shows, that doped tin dioxide can be synthesized in colloidal solution. Thin films can also be made from these solutions. Antimony-doped tin dioxide has a strong, cerium doped a weak electrochromic effect. Molybdenum doped tin dioxide has also an electrochromic effect. The electrochromic effect of molybdenum doped tin dioxide shows another colour than the effect of antimony doped tin dioxide. Doping with Indium or fluorine give no other properties than undoped tin dioxide. Experiments with tungsten does not yield doped particles but separated phases.

The electrochromic effect of antimony doped tin dioxide is not only based on the absorption of free electrons but also on a charge transfer process between Sb^{V} and Sb^{III} . Chloride is very important for this charge transfer process. It was shown that the depletion layer model can describe the dependence of the absorption from the applied electrode potential. It is not possible to describe the complete system, but this simple model makes a good prediction of the basic effects of absorption and capacity of thin films.

XPS data show that antimony was enriched at the surface of the nanoparticles. The degree of segregation depends on the oxidation state of the dopant atoms and the doping level. The difference in the optical properties of Sb^{III} and Sb^{V} can be explained by the differences in the spatial distribution of the dopant.

Zinc oxide was used to change the morphology of tin dioxide thin films. This has an effect on the colouring efficiency, which is however not reproducible at the present state of research.

7 Anhang

Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	R-Sätze	S-Sätze
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	Merck	8-41	17-26-39
1-Propanol	Merck	11-41-67	7-16-24-26-39
2-Komponenten-Kleber	Pattex		
2-Propanol	Merck	11-36-67	7-16-24/25-26
AgNO_3	Merck	34-50/53	26-45-60-61
Aluminium-Folie	Melitta	–	–
Ethanol	Merck	11	7-16
Extran	Merck	34-37	26-36/37/39
Glycerin	Merck	–	–
Gold	Schiefer & Co.	–	–
H_2O	Millipore	–	–
InCl_3	Alfa	36/37/38	5-26
KCl	Merck	–	–
LiClO_4	Merck	9-22-36-/37/38	17-26-36
MoCl_5	Merck	14-34	26-36/37/39-45
NaOH	Merck	35	26-37/39-45
NH_4Cl	Merck	22-36	22
P_4O_{10}	Merck	35	22-26-45
PEG 250	Fluka	–	–
PEG 25000	Fluka	–	–
Pentan	Merck	12-51-/53-65-66-67	9-16-29-33-61-62
Perchlorsäure 70%	Merck	5-8-35	23.2-26-36/37/39-45
Platin	Schiefer & Co.	–	–
Propylencarbonat	Fluka	36	–
Salzsäure rauchend	Merck	34-37	26-36/37/39-45
$\text{Sb}(\text{OOCCH}_3)_3$	ABCR		
Sb_2O_3	Aldrich	40	22-36/37
Sb_2O_5	Adrich	–	–
SbCl_3	Merck	34-51/53	26-45-61
SbCl_5	Merck	34-51/53	26-45-61
Silber	Schiefer & Co.	–	–
Silberleitkleber	Epoxy Produkte		
$\text{Sb}(\text{O n-Bu})_3$	ABCR		
$\text{Sn}(\text{O t-Bu})_4$	ABCR		
$\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_4$	ABCR		
$\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Aldrich	34-37	7-8-26-36/37/38-45

Anhang

TBAOH in Methanol 25%	Fluka	11–23/24/25–39/23/24/25–34	7–16–36/37/39
TFA	Lancaster	20–35–52/53	9–26–27–28.1–45–61
TMG	Merck	10–22–34	26–36/37/39–45
WCl ₆	Strem	34	23.5–24/25–28.1
Zinkacetat	Merck	22	25
Zn(ClO ₄) ₂	Aldrich	8–34	17–26–27–36/37/39

R- und S-Sätze

R1: In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
R2: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
R3: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
R4: Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
R5: Beim Erwärmen explosionsfähig.
R6: Mit und ohne Luft explosionsfähig.
R7: Kann Brand verursachen.
R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R9: Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
R11: Leichtentzündlich.
R12: Hochentzündlich.
R14: Reagiert heftig mit Wasser.
R15: Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R15.1: Reagiert mit Säure unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R16: Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R17: Selbstentzündlich an Luft.
R18: Bei Gebrauch Bildung explosiver/leicht entzündlicher Dampf - Luftgemische möglich.
R19: Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R21: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R23: Giftig beim Einatmen.
R24: Giftig bei Berührung mit der Haut.
R25: Giftig beim Verschlucken.
R26: Sehr giftig beim Einatmen.
R27: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
R28: Sehr giftig beim Verschlucken.
R29: Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
R30: Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
R31: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
R32: Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R33: Gefahr kumulativer Wirkung.
R34: Verursacht Verätzungen.
R35: Verursacht schwere Verätzungen.
R36: Reizt die Augen.
R37: Reizt die Atmungsorgane.
R38: Reizt die Haut.
R39: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R40: Irreversibler Schaden möglich.
R41: Gefahr erster Augenschäden.
R42: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R43: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R44: Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.
R45: Kann Krebs erzeugen.
R46: Kann vererbare Schäden verursachen.
R48: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R49: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.

R50: Sehr giftig für Wasserorganismen.
R51: Giftig für Wasserorganismen.
R52: Schädlich für Wasserorganismen.
R53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R54: Giftig für Pflanzen.
R55: Giftig für Tiere.
R56: Giftig für Bodenorganismen.
R57: Giftig für Bienen.
R58: Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R59: Gefährlich für die Ozonschicht.
R60: Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R61: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R62: Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R63: Kann möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen.
R64: Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
R65: Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
Kombinationen der R-Sätze
R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R15/29: Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
R20/21: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R23/24: Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R23/25: Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R24/25: Giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R26/27: Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R26/28: Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R26/27/28: Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R27/28: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R36/38: Reizt die Augen und die Haut.
R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
R39/23: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/23/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/23/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.

R39/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/23/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/26: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/26/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/26/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R39/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/26/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/23: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/23/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/23/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R39/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R40/20: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R40/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R40/20/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
R40/20/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
R40/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R40/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R42/43: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R48/20: Gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R48/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R48/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R48/20/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
R48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.

R48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R48/23: Giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R48/24: Giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R48/25: Giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R48/23/24: Giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
R48/23/25: Giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
R48/24/25: Giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R48/23/24/25: Giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
R51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
R52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
R E20: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R E21: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R E22: Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R E23: Auch giftig beim Einatmen.
R E24: Auch giftig bei Berührung mit der Haut.
R E25: Auch giftig beim Verschlucken.
R E26: Auch sehr giftig beim Einatmen.
R E27: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
R E28: Auch sehr giftig beim Verschlucken.
R E20/21: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R E20/21/22: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R E21/22: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R E23/24: Auch giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R E23/25: Auch giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R E23/24/25: Auch giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R E24/25: Auch giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R E26/27: Auch sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R E26/28: Auch sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R E26/27/28: Auch sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

Anhang

R E27/28: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.	S5: Unter ... aufbewahren (geeignetet Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).	S28.7: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.	S3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
R E39/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.	S5.1: Unter Wasser aufbewahren.	S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.	S3/9: Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
R E39/26/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.	S5.2: Unter Petroleum aufbewahren.	S30: Niemals Wasser hinzugießen.	S3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
R E39/23: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.	S5.3: Unter Paraffinöl aufbewahren.	S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.	S3/9/14.1: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
R E39/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.	S6: Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).	S35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.	S3/9/14.2: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
R E39/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.	S6.1: Unter Stickstoff aufbewahren.	S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.	S3/9/14.3: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
R E39/23/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.	S6.2: Unter Argon aufbewahren.	S37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe tragen.	S3/9/14.4: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
R E39/23/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.	S6.3: Unter Kohlendioxid aufbewahren.	S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät tragen.	S3/9/14.5: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
R E39/23/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.	S7: Behälter dicht geschlossen halten.	S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.	S3/9/14.6: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
R E40/20: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.	S8: Behälter trocken halten.	S40: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.	S3/9/14.7: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
R E40/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.	S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.	S41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen.	S3/9/14.8: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
R E40/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.	S12: Behälter nicht gasdicht verschließen.	S42: Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).	S3/9/14.9: Nur im Originalbehälter an einem kühlen gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
R E40/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.	S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.	S43: Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).	S3/9/14.1/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
R E40/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.	S14: Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).	S43.1: Zum Löschen Wasser verwenden.	S3/9/14.2/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
R E40/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.	S14.1: Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säure und Alkalien fernhalten.	S43.2: Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.	S3/9/14.3/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
R E40/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.	S14.2: Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.	S43.3: Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.	S3/9/14.3/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
R E40/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.	S14.3: Von Eisen fernhalten.	S43.4: Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.	S3/9/14.4/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
R E40/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.	S14.4: Von Wasser und Laugen fernhalten.	S43.6: Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.	S3/9/14.5/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
R E42/43: Auch Sensibilisierung durch Einatmen möglich.	S14.5: Von Säuren fernhalten.	S43.7: Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.	S3/9/14.6/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
R E48/20: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.	S14.6: Von Laugen fernhalten.	S43.8: Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.	S3/9/14.7/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
R E48/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.	S14.7: Von Metallen fernhalten.	S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).	S7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
R E48/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.	S14.8: Von oxidierenden und brennbaren Stoffen fernhalten.	S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.	S7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
R E48/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.	S14.9: Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.	S47: Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).	S7/47: Behälter dicht geschlossen halten und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
R E48/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.	S14.10: Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.	S48: Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).	S20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen.
R E48/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.	S14.11: Von brennbaren Stoffen fernhalten.	S48.1: Feucht halten mit Wasser.	S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
R E48/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.	S15: Vor Hitze schützen.	S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.	S29/56: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
R E48/23: Auch giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.	S16: Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.	S50: Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).	S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.
R E48/24: Auch giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.	S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten.	S51: Nicht mischen mit Säuren.	S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Gesichtsschutz/Schutzbrille tragen.
R E48/25: Auch giftig: Gefahr erster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.	S18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.	S52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.	S36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
Sicherheitsratschläge (S-Sätze)	S20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken.	S53: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -	S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S1: Unter Verschluss aufbewahren.	S21: Bei der Arbeit nicht rauchen.	S55: Diesem Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.	S47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.	S22: Staub nicht einatmen.	S57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.	
S3: Kühl aufbewahren.	S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).	S59: Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.	
S4: Von Wohnplätzen fern halten.	S23.1: Gas nicht einatmen.	S60: Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.	
	S23.2: Dampf nicht einatmen.	S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.	
	S23.3: Aerosol nicht einatmen.	S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.	
	S23.4: Rauch nicht einatmen.		
	S23.5: Dampf/Aerosol nicht einatmen.		
	S24: Berührung mit der Haut vermeiden.		
	S25: Berührung mit den Augen vermeiden.		
	S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.		
	S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.		
	S28: Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).		
	S28.1: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.		
	S28.2: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.		
	S28.3: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400 (807485).		
	S28.4: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.		
	S28.5: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.		
	S28.6: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.		

Literatur

- 1) Vincent, C. A. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 515.
- 2) Alivisatos, A. P.; Barbara, P. F.; Castleman, A. W.; Chang, J.; Dixon, D. A.; Klein, M. L.; McLendon, G. L.; Miller, J. S.; Ratner, M. A.; Rossky, P. J.; Stupp, S. I.; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1297.
- 3) Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6514.
- 4) Henglein, A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861.
- 5) Weller, H. *Angew. Chem.* **1993**, *32*, 41.
- 6) Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403.
- 7) Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- 8) Atkinson, A.; Guppy, R. M. *J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 3869.
- 9) Bellet, D.; Canham, L. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 487.
- 10) Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- 11) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- 12) Albery, W. J.; Bartlett, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 315.
- 13) zum Felde, U.; Haase, M.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9388.
- 14) Goossens, A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L131.
- 15) Agrawal, A.; Cronin, J. P.; Zhang, R. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1993**, *31*, 9.
- 16) Bange, K.; Gambke, T. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 10.
- 17) Baudry, P.; Aegerter, A.; Deroo, D.; Valla, B. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 460.
- 18) Chopra, K. L.; Major, S.; Pandya, D. K. *Thin Solid Films* **1983**, *102*, 1.
- 19) Ho, K.-C.; Singleton, D. E.; Greenberg, C. B. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3858.
- 20) Macêdo, M. A.; Dall'Antonia, L. H.; Valla, B.; Aegerter, M. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147&148*, 792.
- 21) Mohapatra, S. K. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 284.
- 22) Kudo, T. *Nature* **1984**, *312*, 537.
- 23) zum Felde, U. *Dissertation* Hamburg, 1999.
- 24) Terrier, C.; Chatelon, J. P.; Roger, J. A. *Thin Solid Films* **1997**, *295*, 95.
- 25) Boschloo, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3093.
- 26) Kojima, M.; Kato, H.; Gatto, M. *Phil. Mag. B* **1993**, *68*, 215.

- 27)Atkinson, L.; Day, P. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2423.
- 28)Coleman, J. P.; Lynch, A. T.; Madhukar, P.; Wagenknecht, J. H. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **1999**, 56, 375.
- 29)Mortimer, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 147.
- 30)Orel, B.; Opara Krasovec, U.; Lavrencic-Stanger, U. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, 11, 87.
- 31)Leftheriotis, G.; Papaefthimiou, S.; Yianoulis, P.; Siokou, A. *Thin Solid Films* **2001**, 384, 298.
- 32)Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247.
- 33)Biltz, W. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **1923**, 124, 244.
- 34)Jensen, K. A. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **1944**, 252, 317.
- 35)Weinland, R. F.; Schmid, H. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1905**, 38, 1080.
- 36)Möllers, F.; Memming, R. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **1972**, 76, 469.
- 37)Tench, D. M.; Yeager, E. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120, 164.
- 38)Haase, M. *to be published* .
- 39)Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. *Surf. Interface Anal.* **1993**, 21, 165.
- 40)Borchert, H. *Dissertation* Hamburg, in Vorbereitung.
- 41)Yu, P. Y.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*; Springer:, 1999.
- 42)Goodman, J. F.; Gregg, S. J. *J. Chem. Soc.* **1960**, 237, 1162.
- 43)Giesekke, E. W.; Gutowsky, H. S.; Kirkov, P.; Laitinen, H. A. *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1294.
- 44)Vincent, C. A.; Weston, D. G. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, 119, 518.
- 45)Pyke, D. R.; Reid, R.; Tilley, R. J. D. *J. Chem. Soc. Faraday I* **1980**, 76, 1174.
- 46)Portefaix, J. L.; Bussière, P.; Forissier, M.; Figueras, F.; Friedt, J. M.; Sanchez, J. P.; Theobald, F. *J. Chem. Soc. Faraday I* **1980**, 76, 1652.
- 47)Hiratsuka, R. S.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 121, 76.
- 48)Olivi, P.; Pereira, E. C.; Longo, E.; Varela, J. A.; Bulhoes, L. O. d. S. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 40, L81.
- 49)Orel, B.; Lavrencic-Stangar, U.; Crnjak-Orel, Z.; Bukovec, P.; Kosec, M. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 167, 272.
- 50)Ju, D. U.; Chung, J.-H.; You, D.-J.; Kim, S.-G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 1827.

Anhang

- 51)Zhu, J.; Lu, Z.; Aruna, S. T.; Aurbach, D.; Gedanken, A. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2557.
- 52)Crnjak Orel, Z.; Orel, B. *Phys. stat. sol.* **1994**, *186*, K33.
- 53)Orel, B.; Lavrencic-Stangar, U.; Opara, U.; Gaberscek, M.; Kalcher, K. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 617.
- 54)Orel, B.; Lavrencic-Stanger, U.; Kalcher, K. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L127.
- 55)Brito, G. E. S.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. *J. Sol-Gel Sci.* **1994**, *2*, 575.
- 56)Goebbert, C.; Aegerter, M.; Burgard, D.; Nass, R.; Schmid, H. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 253.
- 57)Liu, J.; Rädlein, E.; Frischat, G. H. *Phys. Chem. Glasses* **1999**, *40*, 277.
- 58)Liu, J.; Rädlein, E.; Frischat, G. H. *Phys. Chem. Glasses* **1999**, *40*, 282.
- 59)Furusaki, T.; Takahashi, J.; Kodaira, K. *J. Ceram. Soc. Japan* **1993**, *102*, 202.
- 60)Manificier, J. C.; Fillard, J. P.; Bind, J. M. *Thin Solid Films* **1981**, *77*, 67.
- 61)Frank, G.; Köstlin, H.; Rabenau, A. *Phys. Stat. Sol.* **1979**, *52*, 231.
- 62)Bhattacharyya, J.; Chaudhuri, S.; Pal, A. K. *Phys. Stat. Sol.* **1986**, *95*, 239.
- 63)Crnjak Orel, Z.; Orel, B. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 2284.
- 64)Opara Krasovec, U.; Orel, B.; Hocevar, S.; Musevic, I. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3398.
- 65)Shanthi, E.; Dutta, V.; Banerjee, A.; Chopra, K. L. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 6243.
- 66)Koch, U.; Fojtik, A.; Weller, H.; Henglein, A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *122*, 507.
- 67)Meulenkamp, E. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566.
- 68)Bahnemann, D.; Kormann, C.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3789.
- 69)Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 482.
- 70)Mahamuni, S.; Borgohain, K.; Bendre, B. S.; Leppert, V. J.; Risbud, H. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 2861.
- 71)Spanhel, L.; Weller, H.; Henglein, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6632.
- 72)Spanhel, L.; Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826.
- 73)Leite, E. R.; Weber, I. T.; Longo, E.; Varela, J. A. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 965.
- 74)Chiorino, A.; Ghiotti, G.; Prinetto, F.; Carotta, M. C.; Gnani, D.; Martinelli, G. *Mater. Oxide Gas Sensors* **1998**, 657.
- 75)Pflughoefft, M. *Diplomarbeit* Hamburg, 1998.
- 76)Senguttuvan, T. D.; Malhotra, L. K. *Thin Solid Films* **1996**, *289*, 22.

Anhang

77)Whitney, J.; Davidson, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2076.

78)McGinley, C.; Borchert, H.; Pflughoefft, M.; Al Moussalami, S.; de Castro, A.; Haase, M.; Weller, H.; Möller, T. **2001**, to be published.

79)Egdell, R. G.; Rebane, J.; Walker, T. J.; Law, D. S. L. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1792.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich ganz herzlich für Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen, die Unterstützung und die vielen Gespräche.

Herrn Dr. Markus Haase danke ich sehr für viele hilfreiche Anregungen und wertvollen Diskussionen.

Herrn PD Dr. Alexander Eychmüller möchte ich hiermit für wissenschaftliche Zusammenarbeit und für die Erstellung des Zweitgutachten bedanken.

Herrn Dr. Ulf zum Felde gilt mein Dank für die Einführung in das Thema sowie für die hilfreichen kritischen Diskussionen zu den Themen dieser Arbeit.

Herrn Andreas Kornowsky, Frau Sabine Naused und Frau Sylvia Bartholdi–Nawrath danke ich für die Erstellung der TEM Aufnahmen.

Herrn PD Dr. Thomas Möller und Herrn Dr. Colm McGinley vom HASYLAB sei hiermit für die XPS Messungen und deren Auswertung gedankt.

Herrn Holger Borchert gilt mein Dank für die Simulationsrechnungen und der hilfreichen Diskussion der XPS Ergebnisse.

Herrn Dr. Frank Meyberg und Frau Torborg Krugmann vom Institut für Anorganische und Angewandte Chemie danke ich für die Elementaranalysen mittels AAS und ICP-AES.

Frau Nina Schober sei für die Hilfe bei den Röntgen–Fluoreszenz–Messungen gedankt.

Herrn Joachim Ludwig vom Mineralogisch–Petrographischen Institut sowie *Frau Joanna Kolny* und *Frau Claudia Pacholski* danke ich für die Aufnahmen der Pulver–Röntgendiffraktogramme.

Frau Heike Meyssamy gebührt Dank für die Zusammenarbeit im Labor.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises *Holger Borchert, Herwig Döllefeld, Kirsten Feddern, Kathrin Hoppe, Joanna Kolny, Claudia Pacholski* und *Dr. Karsten Riwotzki* sei hiermit für die viele Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima gedankt.

Lebenslauf

- 03.06.1973 geboren in Hamburg Alsterdorf
- Aug. 1979 Grundschule Carl-Cohn-Straße
- Aug. 1983 Gymnasium Bornbrook
- Aug. 1989 Beginn der Doppelqualifikation zum CTA am Gymnasium Altona
- Juni 1992 Abitur am Gymnasium Bornbrook
- Jan. 1993 Abschluß als chemisch-technischer Assistent am Gymnasium Altona
- April 1993 Zivildienst in der Gnadenkirchengemeinde in Hamburg-Lohbrügge
- April 1994 Studienbeginn im Fach Chemie
- 20.03.1997 Erwerb der Sachkenntnis §5 Chemikalien-Verbotsverordnung
- Oktober 1998 Abschluß als Diplomchemiker/Beginn der Promotion bei Prof. Weller

Publikationsliste

C. McGinley, H. Borchert, M. Pflughoefft, S. Al Moussalami, A. de Castro, M. Haase, H. Weller, T. Möller, “Dopant atom distribution and spatial confinement of conduction electrons in Sb-doped SnO₂ nanoparticles“, in Vorbereitung

C. McGinley, S. Al Moussalami, M. Riedler, M. Pflughoefft, H. Borchert, M. Haase, A. de Castro, H. Weller, T. Möller, “Pure and Sb-doped SnO₂ Nanoparticles studied by Photoelectron Spectroscopy“, Eur. J. Phys. D., im Druck

E. Lifshitz, H. Porteanu, A. Glozman, H. Weller, M. Pflughoefft, A. Eychmüller, “Optically Detected Magnetic Resonance Study of CdS/HgS/CdS Quantum Dot Quantum Wells“, J. Phys. Chem. B, 103 , 33, 1999, 6870

H. Porteanu, E. Lifshitz, M. Pflughoefft, A. Eychmüller, H. Weller, “Optical Properties of CdS/HgS/CdS Quantum Dot-Quantum Wells“, physica status solidi, 226, 1, 2001, 219

M. Pflughoefft, M. Haase, H. Weller, in D. M. Kolb, K. Mund, J. Russow (Eds.): “Elektrochemische Verfahren für neue Technologien“, Vol. 21, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main, 2000, 288

M. Pflughoefft, M. Haase, H. Weller, “Dotierte Zinndioxid in funktionellen Schichten“, Bunsentagung, Stuttgart, 2001

M. Pflughoefft, U. zum Felde, M. Haase, H. Weller, “Elektrochromie Antimon-dotierter Zinndioxid-Kolloide“, Bunsentagung, Würzburg, 2000

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg, 14. Juli 2001