

Beiträge zur Synthese von Sn/Zn-Alkoxiden als Single Source Precursoren zur Herstellung von dünnen transparenten und halbleitenden Oxidschichten

vorgelegt von

Diplom Chemikerin

Marianna Tsaroucha

aus München

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Driess

2. Gutachter: Prof. Dr. Erhard Kemnitz

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15. März 2013

Berlin 2013

D 83

„Wer glaubt etwas zu sein, hat aufgehört etwas zu werden“

Sokrates

Danksagung

Mein Dank gilt zuerst Herrn Prof. Dr. Matthias Driß für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, für das spannende Thema und die sehr guten Arbeitsbedingungen. Bei Herrn Prof. Dr. Erhard Kemnitz bedanke ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr. Reinhard Schomäcker danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. Yilmaz Aksu gilt mein Dank für die Betreuung meiner Arbeit und in Durchführung der thermogravimetrischen Analysen.

Evonik-Industries danke ich für die interessante Kooperation, die mir viele wertvolle Einblicke und Erfahrungen beschert hat.

Den Mitarbeitern der ZELMI (Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie) der TU-Berlin danke ich für die Durchführung aller mikroskopischen Untersuchungen. Dank auch an Oliver Goerke und Harald Link für ICP-OES Messungen.

Ebenso möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Service-Abteilungen der TU-Berlin bedanken: Dr. H.-J. Kroth und M. Detlaff (NMR), C. Klose (MS), S. Imme (IR, EA), Dr. A. Jürgensen (PXR), Dr. E. Irran (PXR, XRD), M. Boroski (PXR, XRD) und P. Nixdorf (XRD), R. Reichert und W. Matthes (Glasbläserwerkstatt).

Ich danke Herrn Dr. Jan Dirk Epping, Herrn Dr. Eftimios Palamidis, Andrea Rahmel und Claudia Benzin für jede noch so kleine Hilfe und ihre Freundschaft und Geduld. Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Arbeitsgruppenmitgliedern, dass sie mich fast nie enttäuscht haben und für das gute, multikulturelle Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt dabei meinen aktuellen und ehemaligen Laborkollegen aus dem C242. Dr. Sebastian Krackl, Dr. Stephan Enthaler und Dr. Matt Assay möchte ich an dieser Stelle auch herzlich danken für fachliche und moralische Unterstützung.

Stefan Schutte und Paula Nixdorf möchte ich von Herzen danken für so viel mehr als Worte ausdrücken könnten.

Auch möchte ich mich bei meinen Freundinnen bedanken (Solveig Böttcher, Sandra Heese, Jessica Ludwig und Claudia Kircher).

Nicht zuletzt ein riesiges Dankeschön an Dr. Andreas Brück, der es schafft zugleich mein größter Kritiker und größter Bewunderer zu sein.

Ενα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, που στις δύσκολες στιγμές ποτέ δεν έπαψε να με στηρίζει και να δείχνει την αγάπη της για μένα.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Driess im Zeitraum vom Oktober 2008 bis Januar 2013 angefertigt.

Bisher erschienene Publikationen:

M. Tsaroucha, Y. Aksu, E. Irran, M. Driess *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 2428.

“Synthesis of Stannyl-Substituted Zn_4O_4 Cubanes as Single-Source Precursors for Amorphous, Tin-Doped ZnO and Zn_2SnO_4 Nanocrystals and their Potential for Thin Film Field Effect Transistor Applications”

M. Tsaroucha, Y. Aksu, J. D. Epping, M. Driess *ChemPlusChem* **2013**, 78, 62.

“Facile Low-Temperature Approach to Tin-Containing ZnO Nanocrystals with Tunable Tin Concentrations Using Heterobimetallic Sn/Zn-Single Source Precursors”

Beiträge auf Konferenzen:

01.09.-03.09.2008 Evonik Summer School “Zn/Li- Oxoclusters as Efficient
Precursors for Li-doped ZnO- Based Materials and Key
Compounds for the Synthesis of New heterobimetallic
Single-Source Precursors” (Poster)

24.09.-26.09.2008 Kooperationsworkshop LIKAT Rostock “Metalorganic
and Nanostructured Materials in Catalysis”; “Beiträge zur
Entwicklung von neuen, heterobimetallischen
Zn-Alkoxiden“ (Vortrag)

- 02.10.-07.10.2008 „Organometallics and Materials Chemistry – a Happy Marriage” Workshop Jerusalem-Berlin an der Technischen Universität Berlin “*Zn/Li- as Single Source Precursors for Li- doped ZnO- Based Materials*” (Poster)
- 23.09.-26.09.2009 Workshop IOMC RAS- TUB (Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Science, Nizhny Novgorod- Technische Universität Berlin) “Fundamental Topics in Coordination Chemistry”
- 29.08.-02.09.2010 3rd EuCheMS Chemistry Congress „Chemistry- the Creative Force”; “*Synthesis of Heterobimetallic Sn/Zn- Alkoxides and Their Controlled Transformation to Amorphous Sn-Doped ZnO or Zn₂SnO₄ Nanocrystals*” (Poster)
- 29.09.-01.10.2010 15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung „Energie, Katalyse, Materialien und deren Grundlagen“

„*From Heterobimetallic Sn/Zn-Alkoxide Clusters to Amorphous Sn-Containing ZnO and Zn₂SnO₄ Nanocrystals Suitable for Thin Film Application*” (Poster)
- 19.09.-21.09.2011 Workshop Freiberg „Metalorganic and Nanostructured Materials in Catalysis”; „*Transparent and Semiconductive ZnO-Based-Materials for Thin Films*” (Vortrag)

Kurzfassung

Die weltweite Jahresproduktion von ZnO beträgt tausende Tonnen in den zahlreichen Anwendungen (Farben, Kosmetika, Sonnenschutzmittel, Katalyse, Elektronik- und Halbleiterbereich). Es wird in großem Maßstab durch Pyrolyse aus Zinkprecursoren gewonnen. Dabei entstehen unerwünschte Verunreinigungen im Material. Hochreines ZnO liefern unterschiedliche physikalische oder chemische Abscheideverfahren. Diese sind allerdings jedoch teuer und aufwendig. Auf der Suche nach besseren Methoden zur kontrollierten Herstellung von ZnO etablierte sich das Konzept der Single Source Precursoren (SSP). Ein SSP ist eine molekulare Einkomponentenvorstufe für Metalloxid Nanopartikel. Im Gegensatz zu den traditionellen Herstellungsmethoden ermöglicht das SSP-Konzept eine präzise Kontrolle der Elementbestandteile in ihren molekularen Verhältnissen und erlaubt so einen leichten Zugang zu Partikeln in Nanometergröße durch geeignete Abgangsgruppen im Vorläufermolekül. Weitere Vorteile der SSPs sind ihre niedrigen Umwandlungstemperaturen und eine exakte Kontrolle der Materialeigenschaften, wie Morphologie, Oberfläche, Porosität usw.

Die Dissertation befasst sich mit der Präparation von Sn-dotierten ZnO-Materialien für die Anwendung als Dünnschichttransistoren in der Halbleitertechnik. Zunächst wurden die bekannten heterobimetallischen Sn/Zn- Single Source Precursoren **4a** und **4b** unter verschiedenen thermischen Zersetzungsbedingungen zu entsprechenden Sn-dotierten ZnO-basierten Materialien transformiert. Es wurde ermittelt inwiefern deren Mikrostruktur durch die Zersetzungsbedingungen und den eingesetzten Precursor beeinflusst werden kann. Des Weiteren wurde der Einfluss verschiedener organischer Reste im metallorganischen Precursor (**6a**, **6b**, **6c**, **7**) auf das Endmaterial nach Kalzinierung untersucht. Des Weiteren wurde das SSP-Konzept einem Zweikomponenten-Prozess gegenüber gestellt. Bei dieser Degradationsmethode ging man von kostengünstigen Sn- und Zn-Acetaten aus. Diese wurden in Anwesenheit von Tetramethyammoniumhydroxid als Base hydrolysiert. Die entstandenen Zn/Sn- Oxid-Nanopartikel (in kolloidaler Lösung **8**, **9a** und **9b**) wurden schließlich isoliert als Pulver, wie auch aufgetragen als dünne Filme charakterisiert und mit den durch das SSP-Konzept hergestellten Materialien und dünnen Schichten verglichen.

Precursor **10**, $[\text{HOZn}^t\text{Bu}]_6$ ist ein prädestinierter SSP zur Sol-Gel Synthese. Durch seine stabilisierenden OH-Gruppen kann er kontrolliert unter milden Bedingungen zu ZnO transformiert werden. Weiterhin konnte ausgehend vom SSP **10** ein neuartiger Sn/Zn-Alkoxid Precursor synthetisiert werden (**13**), der sowohl heterobimetallisch ist, als auch durch milde Degradation zu dem entsprechenden oxidischen Nanomaterial degradiert werden kann, wird vorgestellt. Alle hergestellten SSPs und Zweikomponentensysteme wurden mittels Spin-Coating und anschließender thermischer Behandlung bei möglichst tiefen Temperaturen, zur Herstellung von dünnen, amorphen dotierten Filmen verwendet wurden und auf ihre Eignung als transparente Dünnschichttransistoren getestet.

Abstract

The reliable synthesis of well defined nanomaterials by controlling defects and morphology of the particles, as well as providing a high dispersion of the doping elements in the matrix without other impurities, is one of the primary aims in material chemistry. Zinc oxide (ZnO) can be regarded as a key material in engineering, furthermore nanostructured ZnO is a important material for heterogeneous catalysis and semiconductive devices. ZnO is a direct bandgap semiconductor ($E_g = 3.30$ eV at room temperature) with a free exciton binding energy of 60 meV. However, in order to prepare nanocrystalline ZnO of high purity while maintaining control over the composition, morphology (particle size and shape), porosity etc., a suitable synthetic method is required. Traditionally ZnO nano-materials have been synthesized by various techniques, such as flame pyrolysis of ZnO precursors and the evaporation and oxidation of elemental zinc. However, these methods give rise to an inhomogeneous particle shape distribution. To overcome this problem we employ the Single Source Precursor (SSP) concept: In the first step a suitable organometallic precursor is synthesized, which is in a second step, thermally decomposed into ZnO. This precursor already contains all the information necessary for the inorganic functional material. Currently we are focusing on the synthesis of defined heterobimetallic organozinc alkoxides as potential molecular SSP for the preparation of heterometallic (doped) ZnO materials. Interestingly doping ZnO with certain elements presents an effective method to modify its electrical, optical and magnetic properties. In particular tin doped zinc oxide (Sn@ZnO) are promising semiconductive materials. We present a novel technique for the successful synthesis of Sn/Zn-precursors with different sterically demanding organic groups (**4-7**). Their thermal degradation leads to, depending on the variation of the decomposition parameters and the organic groups, different ZnO-based materials. In here, I report how one SSP can easily lead, by controlled decomposition, to different final materials with variable properties and applications. Furthermore, a two-component-method, employing Sn- and Zn-acetate with tetramethylammonium hydroxide as a base was allowed to hydrolize. The different Zn/Sn-oxide nanoparticles (**8**, **9a** and **9b**) were isolated and tested as transparent, semiconductive thin films. While precursor $[\text{HOZn}^t\text{Bu}]_6$ **10** represents a predestinated SSP for the Sol-Gel synthesis of pure ZnO because of the stabilizing OH-groups. Additionally, the novel Sn/Zn-alkoxide SSP **13** was isolated from precursor **13**. The promising heterobimetallic precursor **13** can easily be transformed to oxide materials by thermal degradation and hydrolysis in different solvents. The as-prepared thin films from **13** are of great homogeneity and demonstrate the best semiconductive performance as thin films presented in this report.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	4
Verbindungsverzeichnis	7
1. Einleitung	8
1.1. Metalloxide.....	8
1.2. Transparente leitende Oxide (Transparent Conductive Oxides, TCOs).....	8
1.3. Das Materialsystem ZnO.....	11
1.3.1. Physikalische und chemische Eigenschaften	11
1.3.2. Kristallstruktur und Morphologien.....	12
1.3.3. ZnO - Herstellung und Anwendung	13
1.3.4. ZnO als TCO-Material	14
1.4. Dotierung von ZnO	16
1.4.1. n-Typ-Dotierung.....	16
1.4.2. p-Typ-Dotierung.....	17
1.5. Dünnschichtfeldeffekttransistoren (TFTs)	18
1.6. Das Single Source Precursor (SSP) - Konzept.....	21
2. Aufgabenstellung	24
3. Ergebnisse und Diskussion.....	27
3.1. Die ersten heterobimetallischen Sn/Zn-SSPs: Synthese, Charakterisierung, thermische Zersetzung und Anwendung für Dünnschichttransistoren	27
3.1.1. Synthese und Charakterisierung von Trimethylzinn-substituierten Zn ₄ O ₄ -Kubanen 4a und 4b	27
3.1.2. Thermische Zersetzung der SSPs 4a und 4b	33
3.1.3. Charakterisierung der resultierenden Materialien nach thermischer Zersetzung von 4a und 4b bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen.....	35
3.1.4. Anwendung von 4a und 4b für die Herstellung von TCO-Filmen.....	45
3.2. Einfluss der Liganden in heterobimetallischen Sn/Zn- SSPs auf resultierende Materialien: Synthese, Charakterisierung, thermische Zersetzung und Anwendung für Dünnschichttransistoren	51
3.2.1. Synthese und Charakterisierung von Triphenylzinn-substituierten Zn ₄ O ₄ -Kubanen 6a-c und 7	51
3.2.2. Thermische Zersetzung der SSPs 6a-c und 7	55

3.2.3. Charakterisierung der Materialien nach thermischer Zersetzung der Precursoren 6a-c und 7	56
3.2.4. Anwendung von 6-7 für die Herstellung von TCO-Filmen	61
3.3. Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Zweikomponenten Sn-dotierten ZnO-Materialien als Dünnschichttransistoren	66
3.3.1. Dotierte Metalloxidpartikel in Kolloiden	66
3.3.2. Synthese von dotierten Zweikomponentensystemen (Sn-dotiertes ZnO)	67
3.3.3. Charakterisierung von Zweikomponenten Sn-dotierten ZnO-Materialien	73
3.3.4. Anwendung von Zweikomponenten Materialien 8, 9a und 9b als dünne TCO-Partikelfilme	90
3.4. Synthese, Charakterisierung, thermische und hydrolytische Zersetzung von metastabilen SSPs zu ZnO-basierten Materialien und Anwendung für Dünnschichttransistoren	97
3.4.1. Alternative Herstellungsverfahren für die Synthese von Nanopartikeln bzw. Nanomaterialien	97
3.4.2. Synthese und Charakterisierung von <i>tert</i> Butylzinkhydroxid (10)	99
3.4.3. Thermische Zersetzung des SSPs 10.....	101
3.4.4. Sol-Gel-Prozess des SSPs 10	103
3.4.5. Protolyse des SSPs 10 mittels Benzylalkohol	106
3.4.6. Anwendung von 10 für die Herstellung von TCO-Filmen	108
3.4.7. Präparation und Charakterisierung von Sn-dotiertem ZnO aus 10 und Sn-Alkoxiden	110
3.4.8. Synthese und Charakterisierung von neuen homo- und heterobimetallischen SSPs aus 10.....	111
3.4.9. Charakterisierung der Materialien nach Degradation von Sn/Zn-SSPs aus 12 und 13.....	114
3.4.10. Anwendung von 13 für die Herstellung von TCO-Filmen	117
4. Zusammenfassung.....	120
5. Experimenteller Teil.....	124
5.1. Allgemeine Arbeitstechniken	124
5.2. Analytik.....	124
5.3. Synthese der Verbindungen	127
6. Literaturverzeichnis.....	147
7. Anhang	155

Abkürzungsverzeichnis

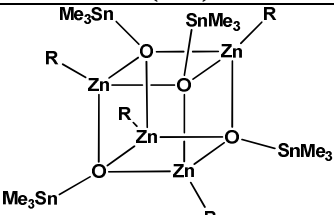
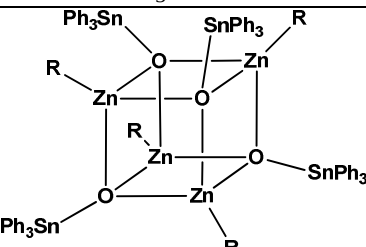
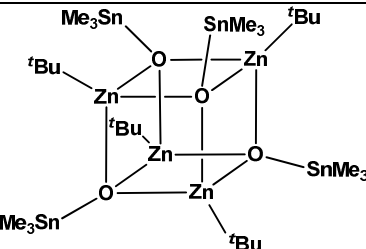
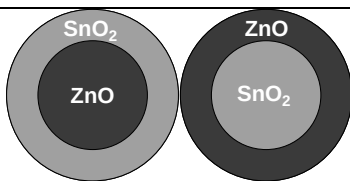
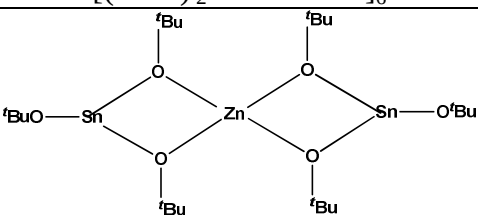
In der vorliegenden Arbeit wurden zur besseren Übersichtlichkeit literaturgebräuchliche Abkürzungen und Symbole verwandt, die an dieser Stelle kurz erläutert werden.

Å	Ångström
Bu	Butyl
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
h	Stunde
J	Skalare Kopplungskonstante [Hz]
M	Metall
m	Multiplett
m/z	Massen-Ladungs-Verhältnis
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
R	Organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
^t	tertiär
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
X-Ray	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse
δ	Chemische Verschiebung [ppm]
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Δ	Differenz
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Gew%	Gewichtsprozent
°	Grad
C	Celsius
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung

DTG	differentielle Thermogravimetrie
Hz	Hertz
IR	Infra-Rot
EA	Elementaranalyse
Rpm	Umdrehungen pro Minute
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission
KZ	Koordinationszahl
MHz	Megahertz
mmol	Millimol
MS	Massenspektrum
Ph	Phenyl
Pm	Picometer
PXRD	Pulver-X-Ray Diffraktogramm
REM	Rastertunnelmikroskopie
SSP	Single Source Precursor
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TFT	Thin-film transistor (Dünnschichttransistor)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
ITO	Indiumzinnoxid
Vs.	versus
Sn@ZnO	Zinn-dotiertes Zinkoxid
AFM	Rasterkraftmikroskop
DMSO	Dimethylsulfoxid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
MOVPE	Metallorganische Gasphasenepitaxie
Bieg	Biegen
Str	Strecken
XRF	X-ray Fluoreszenz Spektroskopie
GPa	Gigapascal
ITBO	Indium-Zinn- <i>tert</i> -butoxid
Dest.	destilliert
EtOH	Ethanol

IPA	Isopropanol
Z	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle

Verbindungsverzeichnis

Verbindungen	Verbindungsnummern	Synthese, Materialien und TCO-Filme (Kapitel)
Me_3SnOH	1	3.1.
$\text{Zn}(\text{Me})_2$	2a	3.1.
$\text{Zn}(\text{}^t\text{Bu})_2$	2b	3.2.
	4a (Me), 4b (Et)	3.1.
Ph_3SnOH	5	3.2.
	6a (Me), 6b (Et), 7 ({}^t\text{Bu})	3.2.
	6c	3.2.
	8	3.3.
	9a, 9b	3.3.
$[\text{HOZn}{}^t\text{Bu}]_6$	10	3.4.
$[\text{MeZnOZn}{}^t\text{Bu}]_6$	11	3.4.
$[(\text{TMS})_2\text{NSnOZn}{}^t\text{Bu}]_6$	12	3.4.
	13	3.4.

1. Einleitung

1.1. Metalloxide

Metalloxide, homo- und heterogener Zusammensetzung, spielen aufgrund ihrer optischen, elektrischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften eine herausragende Rolle in der Entwicklung neuer, effektiver Funktionsmaterialien. Sie finden beispielsweise Anwendung als Halb-¹ und Supraleiter,² Pigmente,³ Leuchtstoffe⁴ und heterogene Katalysatoren⁵ (Tabelle 1). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metalloxiden sind im Allgemeinen sehr verschieden und hängen von ihrer Zusammensetzung, Struktur, Morphologie, Partikelgröße und ihren Defekten ab. Vor allem Nanomaterialien sind dafür bekannt, dass ihre Eigenschaften eng mit der Partikelgröße einhergehen. So kann z.B. die Bandlücke von Halbleitern gezielt verändert werden durch die kontrollierte Variation der Partikelgröße. Dies bezeichnet man als *quantum-size-Effect*.⁶ So überrascht die Tatsache nicht, dass das kontrollierte Design von homo- und heterometallischen Metalloxiden für verschiedenste Anwendungen in den Focus der Forschung gerückt ist.

Tabelle 1. Einige Anwendungsgebiete von Metalloxid-Materialien

Anwendungsgebiet	Oxide
Katalysatorträger	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃
Katalysatoren	MgO, Li/MgO, ZnO, La ₂ O ₃ , TiO ₂ , MoO ₃
Halbleiter	ITO (Indium Tin Oxide), ZnO, Li/ZnO, Mg/ZnO
Supraleiter	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ , HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈ , Hg _{0,8} Tl _{0,2} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈
Leuchtstoffe (Phosphore)	Eu ²⁺ /BaMgAl ₁₀ O ₁₇ , Eu ²⁺ /Y ₂ O ₃
Pigmente	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CrO ₂ , MAl ₂ O ₄ , MCr ₂ O ₄ (M = Übergangsmetall)

1.2. Transparente leitende Oxide (Transparent Conductive Oxides, TCOs)

Transparente leitende Oxide (*Transparent Conductive Oxides*, TCOs) gehören zu den Funktionsmaterialien der Gegenwart, die viele Technologien möglich machen und denen vielversprechendes Potential für die Zukunft vorausgesagt wird.⁷ Im Focus der Wissenschaft und somit von großem Interesse ist die kostengünstige Herstellung von langzeitstabilen, dünnen Schichten mit hoher Leitfähigkeit und Durchsichtigkeit. Die außergewöhnliche Symbiose von Transparenz und Leitfähigkeit macht solche Systeme zu Protagonisten der

modernen Druckindustrie (Flachbildschirmtechnologie).⁸ Dabei handelt es sich um metalloxidische Nanopartikel, Oxide, der schweren p- und d-Block Metalle mit ns^0 Konfiguration, wie ZnO, CdO, Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , Sb_2O_5 sowie ihre „gemischten“ Oxide.⁹ Auch in der Entwicklung von Photokatalysatoren,¹⁰ die eine direkte Umwandlung von Solarenergie in chemische Energie ermöglichen, spielen sie eine wichtige Rolle. In stromlosen Anwendungen können TCOs zu Energieersparnissen führen.¹¹ Die einstellbare Leitfähigkeit von metallisch- über halbleitend bis zu isolierenden Eigenschaften machen viele TCOs zu potentiellen Kandidaten als transparente Feldeffekttransistoren für TFT-Displays (siehe 1.5.),¹² UV-Sensoren oder UV-Dioden.^{13, 14}

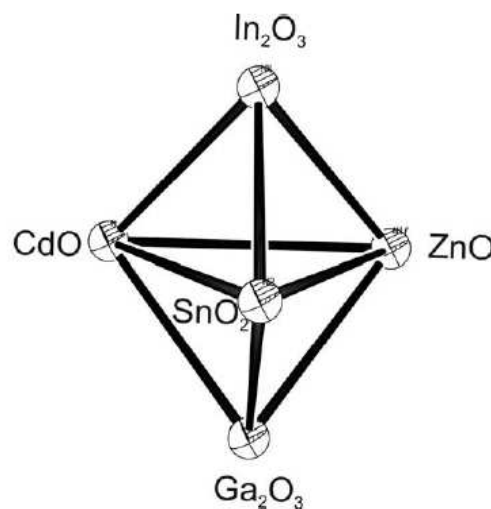


Abbildung 1. Phasenraum von binären transparenten Oxiden, die einzeln oder als Mehrkomponentensysteme eingesetzt werden können

Bereits 1907 wurden erste Versuche zur Herstellung von Cadmiumoxid-Schichten mittels Sprüh-Pyrolyse durchgeführt.¹⁵ Es konnte gezeigt werden, dass dünne Schichten aus elementarem Cadmium in einer Glimmentladungskammer erzeugt und zur Transparenz oxidiert werden konnten, ohne die elektrische Leitfähigkeit zu beeinträchtigen. Dieses Eigenschaftsprofil erweckte die Aufmerksamkeit und das Interesse von vielen Forschern weltweit. In den letzten 30 Jahren wurde die Breite der kommerziellen Anwendbarkeit dieses Materialientyps erkannt und die Zahl der TCO-Materialien erhöhte sich rapide.¹⁶ Häufig verwendete Materialien sind Oxide und Mischoxide der Elemente Indium, Zinn und Zink.¹⁷ Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen binären TCO-Materialien, die nur aus einem Metalloxid bestehend (z.B. In_2O_3 , ZnO, SnO_2 etc.), tertiären (z.B. Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , $ZnSnO_3$, $GaInO_3$, $Zn_2In_2O_5$ und $In_4Sn_3O_{12}$) und quaternären Metalloxiden (z.B. Zn-reiches

$\text{Zn}_7\text{InSnO}_{10.5}$, Sn-reiches $\text{ZnInSn}_7\text{O}_{1.5}$ und In-reiches $\text{ZnIn}_6\text{Sn}_2\text{O}_{14}$).^{18,19} Auch binäre Systeme sind bekannt (Abbildung 1), die zu den tertiäre TCO-Materialien zählen.¹⁷⁻¹⁹

In ihrem Übersichtsartikel fassen Hamberg und Granqvist folgende Voraussetzungen für TCOs zusammen:²⁰

- (1) Die Metalloxide müssen eine Transparenz von mindestens 85 % im sichtbaren Spektrum zeigen und eine Bandlücke von mindestens 3.1 eV besitzen.
- (2) Die Metalloxide müssen in hohem Maße dotierbar sein, so dass reines Oxidmaterial den Übergang von einem transparenten Halbleiter zu einem metallischen Leiter vollziehen kann. Die Ladungsträgerdichte darf nicht den Wert von $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ übersteigen, da sonst die Absorption der Plasmafrequenz der TCOs aus dem Infrarotbereich (IR) in den sichtbaren Bereich des Lichtes verschoben wird. Dies verschlechtert die Transparenz.²¹
- (3) Die elektronische Konfiguration $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n = 4, 5$) erwies sich als sehr günstig. Hier befinden sich die Ladungsträger im Leitungsband, das hauptsächlich von Orbitalen mit hohem s-Charakter gebildet wird. Die Kugelsymmetrie erlaubt eine gute Überlappung, d.h. hohe Beweglichkeiten der Ladungsträger.

Die Symbiose aus außergewöhnlichen Funktionswerkstoffen (gute elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher optischer Transparenz) sind auf Halbleitereigenschaften zurückzuführen. *Wide-band-gap*-Halbleiter sind dagegen Materialien mit einer Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband $> 3 \text{ eV}$. Durch zusätzliche Dotierung kann man die elektrische Leitfähigkeit weiter erhöhen, bis diese sogar die von Metallen erreicht. Bewegt man sich jedoch aus dem Bereich des sichtbaren Lichts hin zu größeren Wellenzahlen, in den Infrarot-Bereich (IR), so werden die Strahlen nicht transmittiert, sondern reflektiert. Diese Eigenschaft wird sehr erfolgreich bei IR-Spiegeln auf Architekturgläsern zur Einsparung von Energie ausgenutzt.²² Die am häufigsten eingesetzte Materialkombination für TCO-Schichten ist zinndotiertes Indiumoxid (ITO). Allgemein sind die Anwendungsfelder für TCO-Schichten, insbesondere aus ITO aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaftskombination sehr breit gefächert. ITO (In_2O_3 dotiert mit 5-15 mol% Sn^{4+}) überzeugt als TCO-Kandidat durch hohe Transparenz ($\geq 80 \%$) im sichtbaren Spektralbereich, hohem Reflektionsvermögen im Infrarotbereich, hohe Kratzfestigkeit, thermische Stabilität, chemische Beständigkeit, hervorragende Oberflächenmorphologie dünner Schichten und elektrischer Leitfähigkeit (10^4 Scm^{-1}).²³ Mit solch einem Eigenschaftsprofil ist ITO das ideale TCO-Material. Dazu gehören nicht nur Anwendungen im optoelektronischen Bereichen wie Displays und Flüssigkristall-

Anzeigen (LCDs),²⁴ elektrolumineszente und elektrochrome Anwendungen wie Light Emitting Diodes (LEDs), elektrochrome Fenster,^{25,26} Gassensoren,²⁷ beheizbare Scheiben²⁸ und antistatische bzw. antireflektierende Schichten (ARAS).²⁹ Jedoch einen Nachteil bringt ITO mit sich: Die Preise für elementares Indium sind in dem Zeitraum zwischen 1970 (72\$/kg) bis 2005 (946\$/kg) enorm gestiegen. Grund dafür ist die Verknappung der natürlichen Indiumvorkommen. Im Focus der Entwicklung stehen daher indiumarme, bzw. sogar indiumfreie TCOs mit vergleichbaren elektrischen und optischen Eigenschaften zu entwickeln. Eine Alternative, um die sehr hohen Materialkosten von Indium zu umgehen, könnte der Einsatz des vielseitig eingesetzten Materials Zinkoxid (ZnO) sein. Aufgrund der großen Verfügbarkeit der Elemente in der Erdkruste gehört es zu den günstigsten in Frage kommenden Verbindungen. Seine Ungiftigkeit und Umweltverträglichkeit macht ZnO zu dem Material der Wahl als Ersatz und Nachfolger für zinndotiertes Indiumoxid. So ist Zinkoxid, dotiert z.B. mit Aluminium (AZO) bzw. Gallium (GZO) ein vielversprechendes indiumfreies ZnO-basierendes-TCO-Material.

1.3. Das Materialsystem ZnO

In diesem Kapitel wird das Materialsystem ZnO vorgestellt. Dabei werden zunächst bereits bestehende industrielle Anwendungen vorgestellt und nach der Beschreibung der spezifischen Eigenschaften des Materials, spezielle Vorteile gegenüber anderen Halbleitern herausgearbeitet. Anschließend wird auf die interessanten optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials eingegangen.

1.3.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

Reines Zinkoxid (ZnO) ist eine farblose, feste Verbindung der Elemente Zink und Sauerstoff in äquimolarer Zusammensetzung. Der Sublimationspunkt liegt unter Normaldruck bei 1800 °C und liegt somit unter dem Schmelzpunkt bei rund 1975 °C.³⁰ Es ist unlöslich in Wasser und zeigt amphoteren Charakter. In schwachen Säuren lässt es sich unter Salzbildung und in Basen unter Zinkatbildung. Beim Erhitzen färbt es sich zitronengelb, nach Abkühlen ist es wieder weiß. Im Dunkeln kann man anschließend ein schwaches Nachleuchten beobachten. Grund für diese Farbänderung ist die sogenannte reversible Thermochromie. Dies ist auf einen geringen, durch Sauerstoffabgabe beim Erhitzen entstehenden Zinküberschuss (etwa 0,03 %) zurückzuführen. Die entstehenden Sauerstofffehlstellen (V_o) bilden Farbzentren (F-Zentren). Die Verbindung absorbiert ultraviolette Strahlung. Nur geringste Verunreinigungen

bewirken, dass sie auch im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums Absorption zeigt und somit farbig erscheint. Diese Eigenschaft wird im Kapitel 1.4. diskutiert. Zinkoxid ist wie bereits erwähnt ein Halbleitermaterial (siehe Kapitel 1.3.4.).

1.3.2. Kristallstruktur und Morphologien

ZnO kristallisiert thermodynamisch stabil in der hexagonalen Wurtzitstruktur (Abbildung 3). Die Steinsalzstruktur ist als Hochdruckmodifikation nur selten anzutreffen (9.1 GPa). Die Zinkblendenstruktur kann erhalten werden, wenn Zinkoxid auf einem Trägermaterial mit kubischer Struktur dargestellt wird (Abbildung 2).³⁰ Dabei sind die Zinkatome tetraedrisch von Sauerstoff und Sauerstoff von Zink ebenfalls tetraedrisch umgeben (Abbildung 2 und 3).

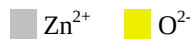
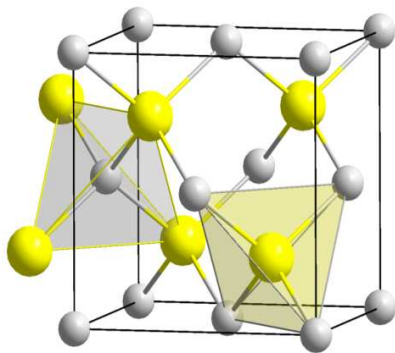


Abbildung 2. ZnO in Zinkblendenstruktur³⁰

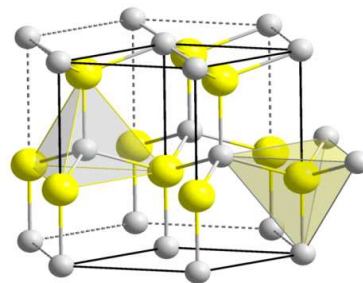


Abbildung 3. ZnO in Wurtzitstruktur³⁰

In der Wurtzitstruktur sind die Zink- bzw. Sauerstoffionen innerhalb ihrer Ebenen in hexagonal-dichtesten Kugelpackungen koordiniert. Der Zn–O Abstand beträgt ca. 1.97 Å.³¹ und ist typisch. Es liegt ein starker ionischer Anteil in den Zn–O- Bindungen vor.³² Es wurde bereits über zahlreiche, vielseitige Nanostrukturen des Zinkoxids in den letzten Jahrzehnten berichtet: Nanopartikel,³³ Nanorods (Stäbchenstrukturen) und Nanowires (Faserstrukturen). Diese können durch verschiedenste Techniken, wie chemische Bad- bzw. Gasabscheidung hergestellt werden.³⁴ Daraus können die unterschiedlichsten Nanomorphologien mit unterschiedlichsten Materialeigenschaften in Struktur, Größe, Oberflächen usw. resultieren.³⁵ Nur ein kleiner Einblick in die Vielfalt der ZnO Morphologien gibt Abbildung 4.

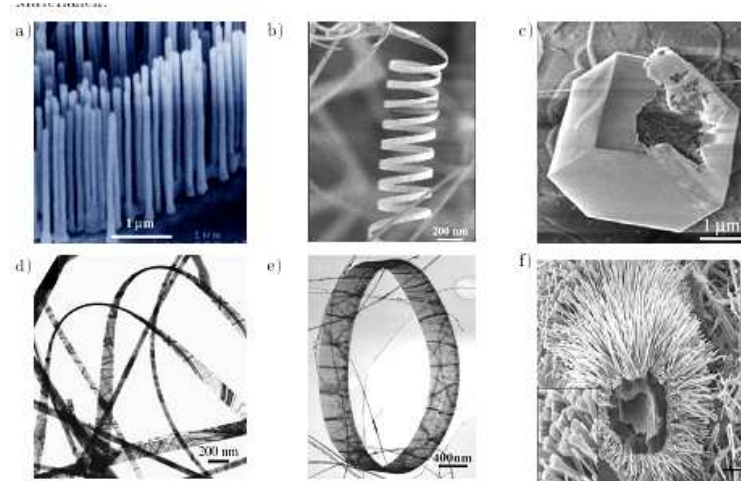


Abbildung 4. Verschiedene ZnO-Morphologien: a) Stäbchen, b) Helix, c) Käfig, d) Fasern, e) Band und f) Ringstruktur³⁶

1.3.3. ZnO - Herstellung und Anwendung

Weltweit werden derzeit viele hundert Tonnen Zinkoxid (ZnO) pro Jahr verbraucht in den zahlreichen Anwendungen auf die in diesem Kapitel näher eingegangen wird. Das universell und facettenreich eingesetzte Material wird in großem Maßstab aus den Erzen oder durch Pyrolyse von Zinkhydroxid, Zinkcarbonat oder Zinknitraten gewonnen. Dabei entstehen entsprechende Nebenprodukte wie Wasser, Kohlenstoffdioxid usw. Diese groben Methoden lassen sich jedoch nicht für jeden Anwendungsbereich einsetzen, da unterschiedliche Anforderungen an die Reinheit gestellt werden. Hochreines ZnO wird zum Beispiel für optoelektronische Anwendungen benötigt. Genaue Darstellung über Festphasenreaktionen aus entsprechenden anorganischen Metallsalzen, die bis zur Zersetzung oder Schmelze auf 1000 °C erhitzt werden, benötigen nicht nur hohe Energiekosten, oft wird auch eine ungewünschte Phasenseparation beobachtet. Andere physikalisch-chemische Verfahren, wie thermische Oxidationsverfahren und verschiedene Abscheidungsverfahren (CVD, MOCVD) sind erfolgsversprechend, doch mit einem teuren experimentellen Aufbau verbunden. Auf der Suche nach einfacheren und kostengünstigeren Konzepten zur kontrollierten Herstellung von ZnO etablierte sich das Konzept der Single Source Precursoren (im Weiteren abgekürzt als SSP).³⁷ SSPs sind Verbindungen, die größtenteils aus den Elementen bestehen, die im Zielprodukt erwünscht sind. So handelt es sich meist um metallorganische Precursoren, die

nach Zersetzung unter oxidativen Bedingungen möglichst rein in ihre Metalloxide umgewandelt werden können. Dieses Prinzip wird im Kapitel 1.6. näher erläutert.

ZnO ist kein neuer Werkstoff. Betrachtet man sich seine kommerziellen Einsatzgebiete, kann man von einem traditionellen Material, mit breitem Anwendungsgebiet sprechen. 1922 wurde es erstmals von der Firma BASF als Katalysator für die Methanolsynthese verwendet,³⁸ welches nach Ammoniak und Schwefelsäure die am häufigsten synthetisierte Grundchemikalie darstellt. Zinkoxid, auch als Zinkweiß oder Chinesischweiß bezeichnet, wird weiterhin seit Jahrhunderten als Weißpigment in Malerfarbe eingesetzt. Abgelöst wurde ZnO als Malerfarben schließlich von Titandioxid (TiO_2) auf Grund der besseren Deckkraft,³⁹ aber ZnO dient immer noch als Aufheller in Farben, Lacken oder ähnlichen Arbeitsstoffen.⁴⁰ Es findet seinen Einsatz in der Gummiindustrie, in der es den Vulkanisationsprozess beschleunigt, ist Bestandteil vieler Kosmetika, wirkt antibakteriell und entzündungshemmend und findet somit Anwendung in Wundsalben („Zinksalben“) und auf Pflastern („Leukoplast“). Weiterhin wird ZnO als UV-StrahlungsfILTER in Sonnenschutzmitteln verwendet. Selbst in der Landwirtschaft findet es sich in Form von Futtermittelzusätzen für Tiere oder als Düngemittel wieder.⁴¹ ZnO findet nicht nur für alltägliche Nutzgegenstände, sondern besonders auch im Elektronik- und Halbleiterbereich breite Anwendung, so z.B. für transparente Kontakte, Solarzellen⁴² und aufgrund seiner Piezoelektrizität⁴³ für aktive Schichten in Oberflächenwellenbau-elementen.⁴⁴ Dotierung von ZnO mit Übergangsmetallen gilt als vielversprechend in der Spintronik. Zum Beispiel können Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel dotiertes ZnO höhere Curietemperaturen stabilisieren.⁴⁵ Es wird auch als Gassensor⁴⁶ mit Kationenüberschuss (Defektoxyde) und somit mit n-Leitfähigkeit eingesetzt, wobei sich Leitfähigkeitsänderungen aufgrund der Adsorption des Analyten auf der Oberfläche ausnutzen lassen. Das größte Anwendungsgebiet von Zinkoxid ist, wie schon erwähnt, in der Halbleitertechnik als TCO-Material (Kapitel 1.3.4.).⁴⁷⁻⁵¹

1.3.4. ZnO als TCO-Material

ZnO ist ein Standardmaterial in der Halbleitertechnik und Photochemie.^{52, 53}

Das tiefste Leitungsband (LB) entsteht aus den unbesetzten 4s-Orbitalen des Zn^{2+} , das oberste Valenzband (VB) aus den besetzten 2p-Orbitalen von O^{2-} . Das VB spaltet durch das hexagonale Kristallfeld und die Spin-Bahn-Wechselwirkung in drei Subbänder auf (Abbildung 5).

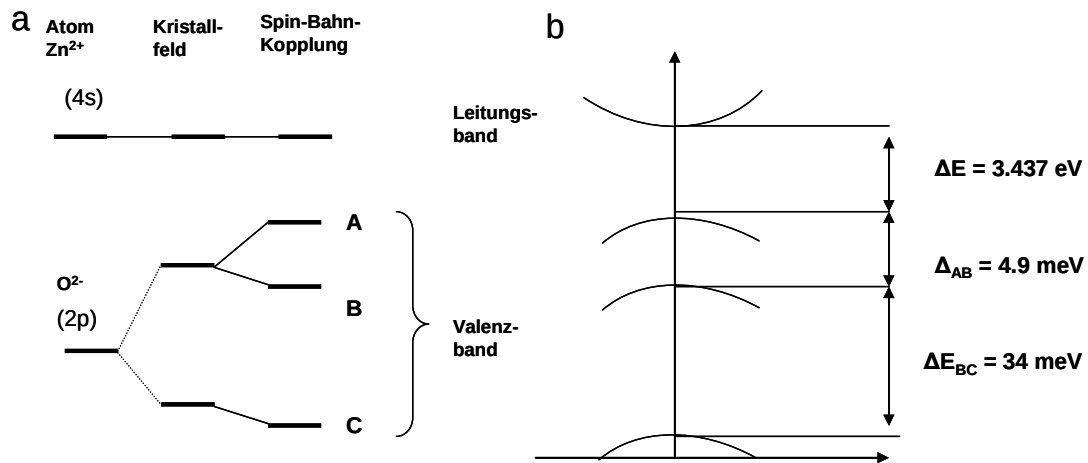


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Bandstruktur von ZnO ⁴⁰

Die physikalischen Eigenschaften von ZnO -Kolloiden sind in der Literatur eingehend beschrieben.⁵⁴ Die Ursachen der intrinsischen Leitfähigkeit des undotierten Zinkoxids ist bis heute strittig. Natürliche Defekte, wie auch Sauerstofffehlstellen (V_O) oder Zink auf Zwischengitterplätzen (Zn_i) werden ebenso als Ursache diskutiert, wie auch Kupfer- oder Wasserstoffverunreinigungen.⁵⁵ Die Fähigkeit zur Leitfähigkeit kann durch Dotierung drastisch erhöht werden. Dies wird hauptsächlich durch Substitution von Zink mit Elementen der 13. Gruppe (Al, Ga, In)⁵⁶ im großen Maßstab angewendet. Aber auch die Dotierung mit Elementen der 14. Gruppe (Sn und Ge)⁵⁷ erlangen immer mehr Interesse. Einen Überblick über die Dotiermöglichkeiten von ZnO und anderen TCO-Materialien ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

In einem stark vereinfachten Modell, wird Zn^{2+} mit einem formalen M^{3+} ($\text{M}=\text{Al, Ga, In}$) ausgetauscht. Dadurch wird ein zusätzliches Elektron eingeführt, dass in einem Donorniveau kurz unterhalb des Leitungsbands eingeordnet ist. Die thermische Erreichbarkeit des Leitungsbandes führt zu erhöhter Elektronenleitfähigkeit. Auch die Substitution von Sauerstoff durch Fluor führt zu einer erhöhten n-Leitfähigkeit. Die unterschiedlichen Dotierungsmöglichkeiten sind im Kapitel 1.4. erläutert.

Tabelle 2. Übersicht über TCO-Materialien und deren mögliche Dotanden

TCO-Material	Dotand
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Mg, As, H
In ₂ O ₃	Sn, Mo, Ta, W, Zr, F, Ge, Nb, Hf, Mg
CdO	In, Sn
GaInO ₃	Sn, Ge
CdSb ₂ O ₃	Y

1.4. Dotierung von ZnO

Das bipolare Dotieren (sowohl p- als auch n-Dotierung eines Materials) stellt in vielen Halbleitern ein Problem dar. In jedem Fall besitzt undotiertes ZnO n-Typ-Leitfähigkeit. Bei hydrothermal gezüchteten ZnO-Volumenkristallen konnte eine Elektronenkonzentration von bis zu 10^{14} cm^{-3} erreicht werden.⁵⁸ Gewünschte n-Leitfähigkeit, mit hohen Leitfähigkeiten ist in ZnO durch Substitution von Zn durch Al, Ga, In und Sn realisierbar. Im Gegensatz dazu sind fast alle Bemühungen reproduzierbares p-leitendes ZnO herzustellen nahezu erfolglos.⁵⁹ Im Folgenden soll ein Überblick über die bipolaren Dotierungsmöglichkeiten geschaffen werden.

1.4.1. n-Typ-Dotierung

Wie bereits oben erwähnt, ist ZnO von Natur aus n-leitend. Eine deutliche Erhöhung der freibeweglichen Elektronen in einem Halbleiter mit großer Bandlücke kann durch das Einbringen von Donoratomen hervorgerufen werden. Beim klassischen Elementhalbleiter Silicium kann dies durch Dotieren mit einem Element (auch Dotand genannt) der fünften Hauptgruppe (P, As, Sb) erreicht werden. Dieses verfügt über ein Elektron mehr in der Valenzschale als das Silicium.⁶⁰ Im Falle der TCOs handelt es sich um einen Halbleiter bestehend aus verschiedenen Elementen (Verbindungshalbleiter genannt), bei denen die Dotierung auf der Kationen, sowie der Anionenseite erfolgen kann. Das Einbringen eines Dotanden führt zur Ausbildung eines Donorniveaus kurz unterhalb des Valenzbandes. Die

zusätzlich eingebrachten Elektronen können nun thermisch das Leitungsband erreichen. Dort können sie sich frei bewegen, was die Voraussetzung für n-Typ-Leitfähigkeit darstellt. Je nach Konzentration und Position des Donorniveaus wird ein Material als halbleitend oder metallisch leitend eingeordnet. Halbleitereigenschaften in Materialien werden immer mehr gefordert und spielen eine immer wichtigere Rolle, z.B. im Bau von Feldeffekttransistoren welche die TFT-Displaytechnologie erst ermöglichen.⁶⁰⁻⁶³

Das wirtschaftlich erfolgreichste TCO-Material ist das Indiumzinnoxid (ITO). Darin findet die Substitution auf der Kationenseite durch partiellen Austausch des dreiwertigen Indiums durch vierwertiges Zinn statt. Die Leitfähigkeit von kommerziell erhältlichem $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ kann mit $0.9 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ nahezu die Werte von typischen Metallen erreichen. Trotz der sehr hohen Ladungsträgerkonzentration von etwa $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ weist es sehr gute Transparenzeigenschaften auf. Mit diesen einzigartigen Eigenschaften als transparente Elektroden machten die TCOs den kommerziellen Erfolg von Flachbildschirmen und Solarzellen erst möglich.⁶⁴ Jedoch stellt der erhöhte Bedarf an Indium, wie schon erwähnt, ein Problem dar.⁶⁵ Für die erwünschte indiumfreie n-Dotierung, für die Anwendung als leitfähiges TCO, kommen prinzipiell in Frage: Elemente der Gruppe-IIIb (B, Al, Ga), Seltenerdmetalle (Gruppe-IIIa: Sc und Y), Elemente der Gruppe -IVb (Si, Ge und Sn) und der Gruppe VIIb (F, Cl und I). Auf der Suche nach kostengünstigen Alternativen zählte Aluminiumdotiertes Zinkoxid zu den vielversprechendsten Vertretern. Dieses zeigte jedoch bis zu viermal geringere Leitfähigkeiten als ITO.^{66,67} Das ternäre System Zn/Sn/O ist von großem Interesse. Zinn bringt dabei einige Vorteile mit sich, so z.B ist es günstiger, wegen der großen natürlichen Vorkommen, besitzt transparente Eigenschaften und vor allem ist es sehr gut löslich im ZnO-Wirtsgitter. Dies ist auf die sehr ähnlichen Ionenradien der beiden Metalle Sn^{4+} (0.071 nm) und Zn^{2+} (0.074 nm) zurückzuführen.⁶⁸ Sn-dotierte Materialien werden in den letzten Jahren verstärkt untersucht.^{69, 70} Es konnte gezeigt werden, dass das Dotieren von ZnO-Nanostäbchen mit Sn eine erhebliche Verbesserung der Feldemissionseigenschaften bewirkt.⁷¹ Der Focus dieser Arbeit liegt bei der Synthese und Charakterisierung von unterschiedlichen n-Typ Halbleitern, im Detail mit Sn-dotierten ZnO-Nanomaterialien und entsprechenden dünnen Schichten.

1.4.2. p-Typ-Dotierung

Während die n-Typ Dotierung schon lange Zeit erfolgreich praktiziert wird, ist eine p-Typ Dotierung von TCO-Materialien immer noch schwierig zu realisieren. Von den ersten Bemühungen p-leitendes ZnO herzustellen, wurde schon in den 50er Jahren des letzten

Jahrhunderts von Lander berichtet.⁷² Dabei wurden ZnO-Nadeln mit einem Durchmesser von 100 μm einer Li-Atmosphäre ausgesetzt. Abhängig von der Konzentration und der Diffusionsgeschwindigkeit agierte Li jedoch amphoter (Li kann somit sowohl als Donator Li^+ auf Zwischengitterplatz als auch als Akzeptor dienen, wenn es ein Zn-Ion ersetzt). Heute weiß man, dass es eine Reihe von Möglichkeiten gibt, die die p-Leitung erschweren bzw. verhindern. Zum einen kompensieren native Defekte, wie Zn-Atome auf Zwischengitterplätzen (Zn_i), O-Vakanzen (V_O) oder Verunreinigungen wie beispielsweise Wasserstoff, welcher in ZnO als Donor agiert, die p-Dotanden. In vielen Wachstumsmethoden ist Wasserstoff präsent und kann aufgrund seiner hohen Mobilität einfach und in großen Mengen innerhalb des Materials diffundieren. Dazu kommt, dass Wasserstoff Akzeptoren bekanntermaßen passiviert durch Komplexbildung (z.B. OH-Verbindung⁷³ oder $\text{V}_{\text{Zn}}\text{-H}_2$ ⁷⁴ mittels PL- und IR-Spektroskopie identifiziert).⁷⁵⁻⁸³

1.5. Dünnschichtfeldeffekttransistoren (TFTs)

Unter dünnen Schichten (*thin films*) versteht man Schichten fester Stoffe im Mikro- bis Nanometerbereich. Diese dünnen Schichten zeigen oft ein physikalisches Verhalten (Festigkeit, elektrische Leitfähigkeit usw), das von dem des Bulkmaterials abweicht. So können auch Eigenschaften erreicht werden, die sonst nicht vorhanden sind (z.B. Transparenz). Die wirtschaftliche Bedeutung dünner Schichten ergibt sich aus den mit der geringen Dicke einhergehenden besonderen Eigenschaften (Transparenz, Sensorik usw.), aus der Materialökonomie und aus den immer weiter verbesserten Verfahren zur großtechnischen Massenfertigung (Beschichtungsverfahren). Die größte wirtschaftliche Bedeutung kommt dünnen Schichten in der Mikroelektronik zu. Die meisten mikroelektronischen Bauteile wie z. B. Prozessoren, Speicherbausteine, Monitore, aber auch Speichermedien wie CDs/DVDs, Festplatten und Displays werden mit Hilfe der Dünnschichttechnik hergestellt. Die wichtigste Eigenschaft für solche Schichten ist die Brechungszahl, die wesentlich das Reflexions- bzw. Transmissionsverhalten bestimmt. Je nach Anwendungsbereich müssen dünne Schichten zusätzliche technische Anforderungen erfüllen. Dazu gehören:

- mechanische Belastbarkeit (Haftfestigkeit, Härte, Abriebfestigkeit, Kratzunempfindlichkeit usw.)

- thermische Beständigkeit gegenüber Kälte und Wärme sowie ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats, um eine Beschädigung vorzubeugen
- chemische Resistenz gegenüber Lösungsmitteln, Reinigungsmitteln, UV-Strahlung, Feuchtigkeit usw.

Die Kombination aller Anforderungen führt dazu, dass nur wenige Stoffe überhaupt als Schichtmaterialien in Frage kommen. Im Focus dieser Arbeit stehen Dünnschichtfeldeffekttransistoren (TFTs, *thin film transistors*). Sie sind grundlegende Bausteine in der Mikroelektronik.⁸⁴ Dabei ist das Ziel die Präparation von Niedrigtemperatur-TFTs, um die Herstellung elektronischer Bauelemente auf flexiblen Polymerfolien zu ermöglichen (Abbildung 6).



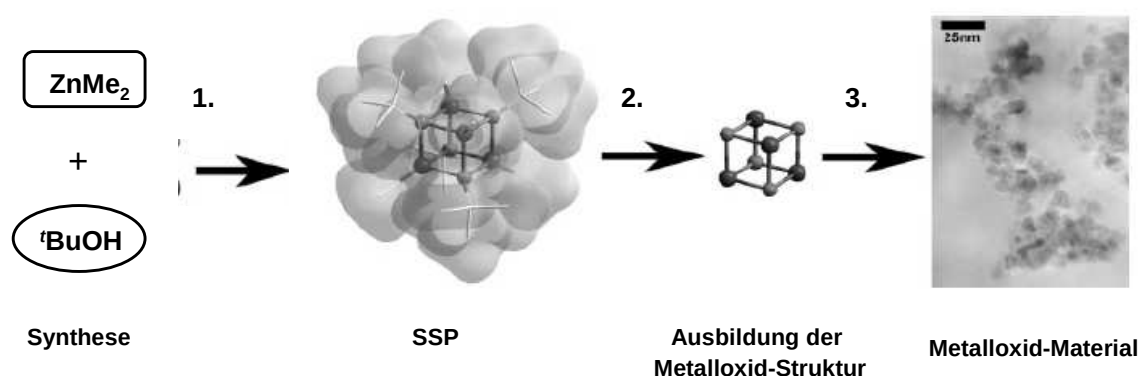
Abbildung 6. Photographie eines flexiblen Displays (Dünnschichtfeldeffekttransistor-Technologie)

Bauelemente der modernen Mikroelektronik werden gewöhnlich aus monokristallinem Silicium gefertigt. Silicium ist Dank seiner einzigartigen chemischen, mechanischen und elektronischen Eigenschaften seit Jahrzehnten das mit Abstand am meisten verwendete Halbleitermaterial. Jährlich werden etwa 30 Millionen Kilogramm hochreines Silicium für die Mikroelektronik erzeugt und zu integrierten Schaltkreisen wie Mikroprozessoren und Speicherbausteinen verarbeitet. Jedoch sind Si-basierte Anwendungen für transparente Elemente aufgrund der geringen Bandlücke und der schlechten Transparenzeigenschaften ungeeignet.⁸⁵⁻⁸⁶ Verbindungshalbleiter wie Cadmiumselenid (CdSe) und andere Materialien, werden ebenfalls intensiv als Alternative erforscht, zum Beispiel organische Feldeffekttransistoren.⁸⁷ Dagegen rückten sogenannte amorphe Oxidhalbleiter (*amorphous oxide semiconductors*, AOS) in den Mittelpunkt des Interesses.⁸⁸ Diese Materialien erfüllen die wichtigen Kriterien für die Anwendung als dünne Schichten. Sie besitzen nämlich gute

Elektronenmobilitäten, ein breites Transparenzfenster, hohe chemische und mechanische Belastbarkeit und Langlebigkeit. Das macht sie zu vielversprechenden Materialien für die Herstellung von transparenten und flexiblen TFTs. Die Herstellung von AOS-Schichten erfolgt mithilfe der klassischen Beschichtungsmethoden der Dünnschichttechnologie, wie die chemische (CVD) und physikalische (PVD) Gasphasenabscheidungsverfahren, bei denen das Material entweder durch Reaktion von flüchtigen Ausgangsstoffen oder durch Kondensation aus der Dampfphase auf eine bereits vorhandenen Schicht- oder Substratoberfläche aufgetragen wird. Dabei ist die Herausforderung die Stöchiometrie zu kontrollieren, da diese Grundvoraussetzung für die Reproduzierbarkeit der elektronischen und optischen Effizienz und den Mehrkomponentensystemen dient.⁸⁹ Der Trend geht eindeutig in die Herstellung von dünnen Schichten unter milden Bedingungen auf billigen, flexiblen Substraten von definierten Ausgangsmaterialien. Abscheidungsprozesse sind wie schon erwähnt relativ teure Prozesse und nicht für jedes Substrat geeignet. Als Substrat für flexible Bildschirme kommt Glas nicht in Frage, wohl aber flexible Polymerfolien (z.B. Polyethylen). Um die Herstellung von Dünnschichttransistoren auf Polymerfolien zu ermöglichen, darf jedoch die Temperatur während der Herstellung der Transistoren die Schmelztemperatur des Polymers nicht überschreiten, da ansonsten die Foliensubstrate beschädigt oder zerstört werden könnten. In dieser Arbeit sollen molekulare Vorstufen (Sn- und Zn-haltig) hergestellt werden und die daraus resultierenden dünnen Schichten untersucht werden.

1.6. Das Single Source Precursor (SSP) - Konzept

Ein Single Source Precursor ist eine vergleichsweise einfache, strukturell gut definierte organometallische Vorstufe (Precursor) zur Herstellung von reinen und gemischten Metalloxid-Materialien. Damit stellt das Single Source Precursor-Konzept einen wertvollen *Bottom-up*-Ansatz dar (Schema 1).^{90,91}

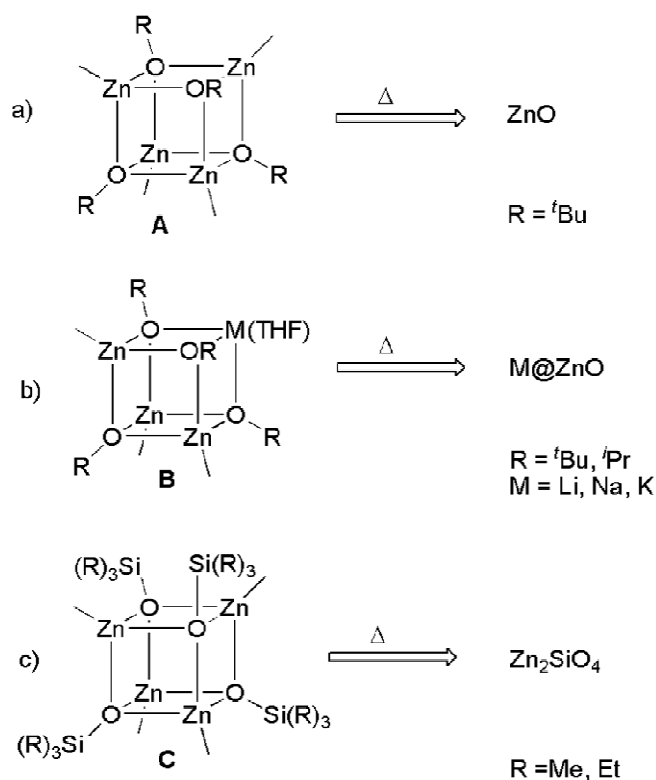


Schema 1. Schematische Darstellung des SSP-Konzepts am Beispiel der Zersetzung des homometallischen $[\text{MeZnO}^t\text{Bu}]_4$ Precursors zu ZnO ⁹²

Im Gegensatz zu den traditionellen Herstellungsmöglichkeiten bietet das SSP-Konzept einen wichtigen Vorteil: die präzise Kontrolle der Elementzusammensetzung des Zielmaterials. Wie in Schema 1 zu sehen ist, besteht der erste Schritt des SSP-Konzepts in der Synthese des SSPs. In einer einfachen Reaktion mit kostengünstigen Ausgangsverbindungen sollte dieser in hohen Ausbeuten isoliert werden können. Ist der SSP isoliert und vollständig charakterisiert, wird dessen thermisches Zersetzungsverhalten untersucht (mittels Thermogravimetrischer Analyse, TGA). SSPs für Metalloxide sollten durch den Zersetzungsprozess möglichst quantitativ und unter milden Bedingungen umgewandelt werden können. Im dritten Schritt werden schließlich (mit den Erkenntnissen aus dem thermogravimetrischen Zersetzungsverhalten) die Zersetzungsbedingungen für die Materialiensynthese gewählt. Weitere Vorteile bieten die SSPs gegenüber gängigen Verfahren in ihren niedrigen Zersetzungstemperaturen und eine mögliche Kontrolle von Materialeigenschaften wie Morphologie, Oberfläche, Porosität usw.⁹¹ Somit stellt das SSP-Konzept eine kostengünstige und vergleichsweise verlässliche Alternative zur Herstellung von Metalloxiden dar.

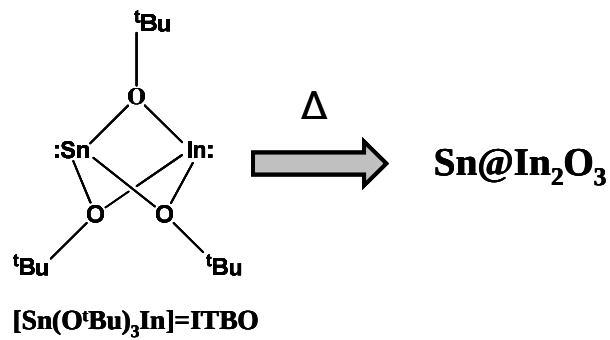
In unserer Arbeitsgruppe wurden in der Vergangenheit eine Reihe von metallorganischen (homo- und heterobimetallisch) SSPs synthetisiert, charakterisiert und für verschiedenste Anwendungen eingesetzt. Im Folgenden sind einige Beispiele für SSPs (homo- und heterobimetallisch) und ihre korrespondierenden Metalloxide nach der Zersetzung gezeigt. In Schema 2a ist der homometallische Precursor $[\text{MeZnO}^t\text{Bu}]_4$ für die Darstellung von reinem ZnO gezeigt. Es konnten aber auch heterobimetallische SSPs erfolgreich synthetisiert werden. Durch Substitution eines Zn-Atoms im Zn_4O_4 -Gerüst gegen ein anderes Metall ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ usw.) konnten organobimetallische Precursoren der Zusammensetzung MZn_3O_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) dargestellt werden (Schema 2b).⁹⁴ Des Weiteren wurde kürzlich über die Substitution der organischen, terminalen Gruppen am Kubangerüst berichtet.⁹⁵

Wie in Schema 2c gezeigt, sind *tert*-Butylgruppen durch Trimethylsilylgruppen ersetzt. Aus den siloxysubstituierten Zn_4O_4 -Kubanen ergibt sich ein komplett neues Eigenschaftsprofil für die resultierenden ZnO-basierten Materialien. Es entstehen nanoskalige Zinksilikate (Zn_2SiO_4 und verwandte Materialien).



Schema 2. (a) Homometallische SSPs für die Herstellung von undotiertem nanokristallinen ZnO,⁹³ (b,c) heterometallische SSPs für die Herstellung von dotierten, nanokristallinen ZnO-Materialien.⁹⁴⁻⁹⁸

Als TCO-Material ist ITO wie bereits aus der Halbleitertechnologie erwähnt, ein überaus wertvolles, funktionales Material. In Schema 3 ist ein neuartiger SSP für ITO gezeigt.⁹⁸



Schema 3. Single Source Precursoren (ITBO) für die Herstellung von ITO.⁹⁶⁻⁹⁸

Dank der Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und mit entsprechenden undotierten Precursoren auf molekularer Ebene kann man den Dotierungsgrad mit hoher Dispersität der Metalle einstellen. Durch seine gute Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln, ermöglicht ITBO eine einfache Handhabung, z.B. die Auftragung auf Substrate als dünne Filme.

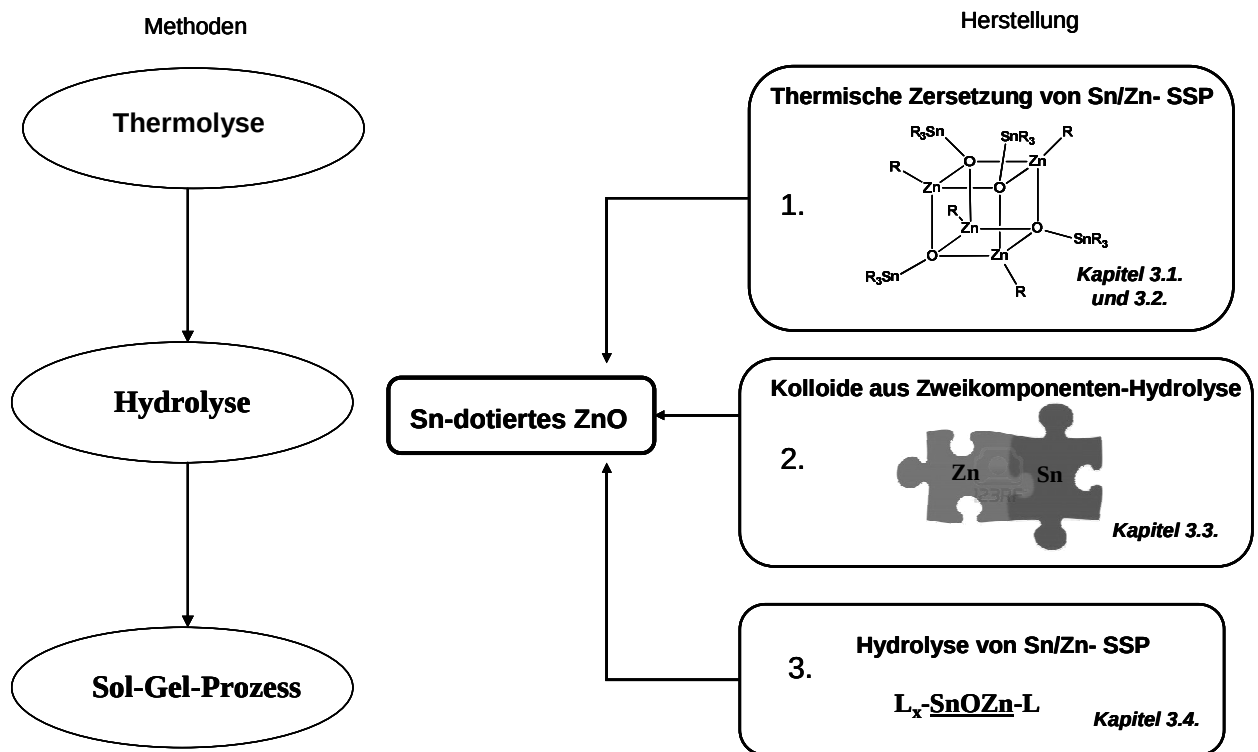
2. Aufgabenstellung

Wie in der Einleitung bereits erläutert, ist die Suche nach indiumfreien TCO-Materialien ein wichtiges Ziel der aktuellen Forschung. Ziel dieser Arbeit ist es, Sn-dotiertes ZnO mittels des SSP-Konzepts herzustellen.

Die klassische Präparation funktioneller Oxide durch thermische Zersetzung anorganischer Vorstufen ist mit einer Vielzahl an Nachteilen, wie der geringeren Kontrollierbarkeit des Zielmaterials, möglicher Phasentrennung und inhomogener Verteilung der Elemente in den heterometallischen Zielverbindungen verbunden. Der Einsatz metallorganischer Vorstufen bietet die Möglichkeit, diese Nachteile zu umgehen. Der Trend der aktuellen Forschung indiumfreie Alternativen zu dem kommerziell erfolgreichen TCO-Material ITO zu finden, veranlasste uns, das Halbleitersystem ZnO zu untersuchen. Schließlich konnte in der Vergangenheit gezeigt werden, dass das Dotieren von ZnO-Nanomaterialien mit Zinn eine erhebliche Verbesserung der elektrischen Eigenschaft bewirkt.⁹⁹⁻¹⁰¹ Nach dem Beispiel des bereits erwähnten ITBO (Schema 3), dem SSP mit den besten TCO-Eigenschaften nach thermischer Zersetzung, sollen nun neue SSPs entwickelt werden, mit der Kombination aus dem hervorragenden Eigenschaftsprofil von ITBO, jedoch auf der Basis von ZnO (Schema 4). Ziel dieser Arbeit ist zunächst die Synthese und Charakterisierung geeigneter SSPs für nanoskalige Sn-dotierte Zinkoxide durch Zersetzung bei niedrigen Temperaturen und die eingehende Charakterisierung der erhaltenen Materialien. Meine Arbeit ist daher in die folgenden drei Abschnitte gegliedert:

1. Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst die in Vorarbeiten erhaltenen bekannten heterobimetallischen Sn/Zn-SSPs **4a** und **4b** unter verschiedenen thermischen Zersetzungsbedingungen in Sn-dotierte ZnO-basierte Materialien umgewandelt werden.¹⁰¹⁻¹⁰² Der Verlauf der thermischen Zersetzung, wie auch die erhaltenen Materialien sollen untersucht werden. Es soll ermittelt werden inwieweit deren Mikrostruktur durch die Zersetzungsbedingungen und den eingesetzten Precursor beeinflusst werden kann. Der Einfluss verschiedener organischer Reste im SSP auf das Zielmaterial nach Kalzinierung soll untersucht werden. Zusätzlich soll das Sn/Zn-Verhältnis und die resultierenden physikochemischen Eigenschaften der synthetisierten Materialien durch Mischen der Precursoren mit dem homometallischen Zn₄O₄-Kuban gesteuert werden.

- Desweiteren soll das SSP-Konzept einem Zweikomponenten-Prozess gegenüber gestellt werden. Bei dieser Degradationsmethode geht man von zwei leicht zugänglichen und kostengünstigen Sn- und Zn-Verbindungen (z.B. Acetate) aus. Diese werden in Anwesenheit einer Base hydrolysiert (Sol-Gel-Prozess). Die entstandenen Nanopartikel (in kolloidaler Lösung) sollen isoliert als Pulver, wie auch aufgetragen als dünne Filme charakterisiert werden und mit den durch das SSP-Konzept hergestellten Materialien und dünnen Schichten verglichen werden.
- Zudem soll die Synthese eines neuartigen Precursors angestrebt werden, der sowohl heterobimetallisch ist, also eine definierte metallorganische Sn/Zn- Vorstufe darstellt, als auch durch Protolyse zu dem entsprechenden ZnO-basierten Material degradiert werden kann. Dabei soll diese milde Transformation sowohl mit der Zweikomponenten-Methode, als auch mit der bisher angewandten thermischen Zersetzung von SSPs verglichen und eingeordnet werden.



Schema 4. Verfahren zur Herstellung von Sn-dotiertem ZnO aus SSPs (thermisch und hydrolytisch) und Zweikomponenten- Protolyse

Das Ziel in jedem der oben erwähnten Teilprojekte besteht in der Synthese von Sn-dotierten ZnO-Materialien und dünnen Schichten (siehe Schema 4). Alle hergestellten SSPs und

Materialien aus Zweikomponentenprozessen sollen mittels Spin-Coating und anschließender thermischer Behandlung bei möglichst tiefen Temperaturen zur Herstellung von dünnen, amorphen dotierten ZnO-Filmen verwendet und auf ihre Eignung in Dünnschichttransistor-Anwendungen getestet werden.

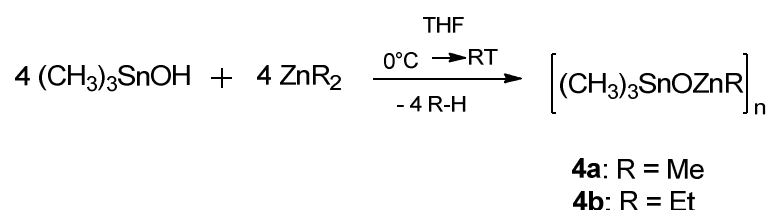
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Die ersten heterobimetallischen Sn/Zn-SSPs: Synthese, Charakterisierung, thermische Zersetzung und Anwendung für Dünnschichttransistoren

Ziel dieses Abschnittes ist die Synthese und Charakterisierung geeigneter SSPs für die Herstellung von nanoskaligem Sn-dotierten Zinkoxiden durch Zersetzung unter milden Bedingungen und die eingehende Charakterisierung der erhaltenden Materialien.

3.1.1. Synthese und Charakterisierung von Trimethylzinn-substituierten Zn_4O_4 -Kubanen **4a** und **4b**

Tetrakis[methylzink-*tert*-butoxy] wurde bereits als SSP für reines, nanokristallines ZnO eingesetzt. Es lässt sich durch eine äquimolare Brønsted Säure-Base-Reaktion aus Dimethylzink und *tert*-Butanol in Toluol herstellen.¹⁰³ Nach dem gleichen Synthesemuster wurden siloxysubstituierte Zn_4O_4 -Kubane des Typs **C** (Schema 2) kürzlich von unserer Gruppe hergestellt und als geeignete SSPs für Zn_2SiO_4 und verwandte Materialien erfolgreich eingesetzt.¹⁰⁴ Die Analogien zwischen Silicium und Zinn ermutigten mich zur Synthese von zinnhaltigen Zn_4O_4 Kubanen **4a** und **4b** für die Herstellung von Sn-haltigen Zinkoxiden.



Schema 5. Synthese von **4a** und **4b**

Meine Vorarbeiten in meiner Diplomarbeit zur Darstellung und Charakterisierung von **4a** und **4b** wurden weitergeführt.¹⁰⁵ Verbindungen **4a** und **4b** wurden als farblose, kristalline Feststoffe in hohen Ausbeuten erhalten (93-95%). Sie sind luft- und hydrolyseempfindlich und in polaren und unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. (Schema 5).¹⁰⁷ Sie wurden mittels multinuklearer NMR -und IR-Spektroskopie, massenspektrometrisch, durch Elementaranalyse

und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Zusätzlich wurden Festkörper-NMR-Spektren (^{119}Sn -MAS und ^{13}C -CP/MAS) von **4a** und **4b** aufgenommen, um die strukturellen Gegebenheiten in Lösung im Vergleich zum Festkörper gegenüberstellen zu können. Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **4a** zeigt zwei Singulett-Signale mit deutlich verschiedener chemischer Verschiebung (Abbildung 7), mit dem integralen Verhältnis von 3:1. Das Singulett mit der größten Intensität bei $\delta = 0.36$ ppm ist durch die charakteristischen Sn-Satelliten den Protonen der Sn-CH₃-Gruppen zuzuordnen. Die Kopplungskonstanten betragen $|^2J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn})| = 27.58$ Hz/28.80 Hz und sind denen von bekannten Stannoxy-Verbindungen sehr ähnlich.¹⁰⁸ Es kommt zu einer Tieffeldverschiebung des Signals im Vergleich zum Trimethylzinnhydroxid ($\delta = 0.25$ ppm). Das Singulett der Protonen der Zn-CH₃-Gruppe liegt bei $\delta = -0.42$ ppm¹⁰⁹ und ist charakteristisch für diese Gruppierung.¹¹⁰

Das ^{13}C -NMR-Spektrum spiegelt die Befunde aus dem ^1H -NMR-Spektrum wider (Abbildung 7). Die $^{117/119}\text{Sn}/^{13}\text{C}$ -Kopplungen sind gut zu erkennen. Das Signal für die Kohlenstoffkerne der Sn-(CH₃)₃-Gruppen treten bei $\delta = -2.44$ ppm ($|^1J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn})| = 186.18$ Hz/194.86 Hz) auf,¹¹⁰ während das Signal des Kohlenstoffs der Zn-CH₃-Gruppe bei $\delta = -14.01$ ppm zu beobachten ist. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 139.3$ ppm zu beobachten (Abbildung 10) und ist gegenüber des Trimethylzinnhydroxid-Edukts somit tieffeldverschoben ($\delta = 105.5$ ppm).¹¹¹ Das Auftreten von nur einem Signal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beweist eindeutig, dass nur eine zinnhaltige Verbindung bei der Reaktion entstanden ist und alle Sn-Atome äquivalent sind. Die Verbindung **4b** wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die NMR-Daten sind mit denen der spektroskopischen Informationen von **4a** vergleichbar und in Tabelle 3 zusammengefasst.

Das ^{13}C -NMR Signal der Zn-CH₂-Reste erscheint bei $\delta = -0.10$ ppm, während das der Zn-CH₃-Reste bei $\delta = 14.02$ ppm liegt.

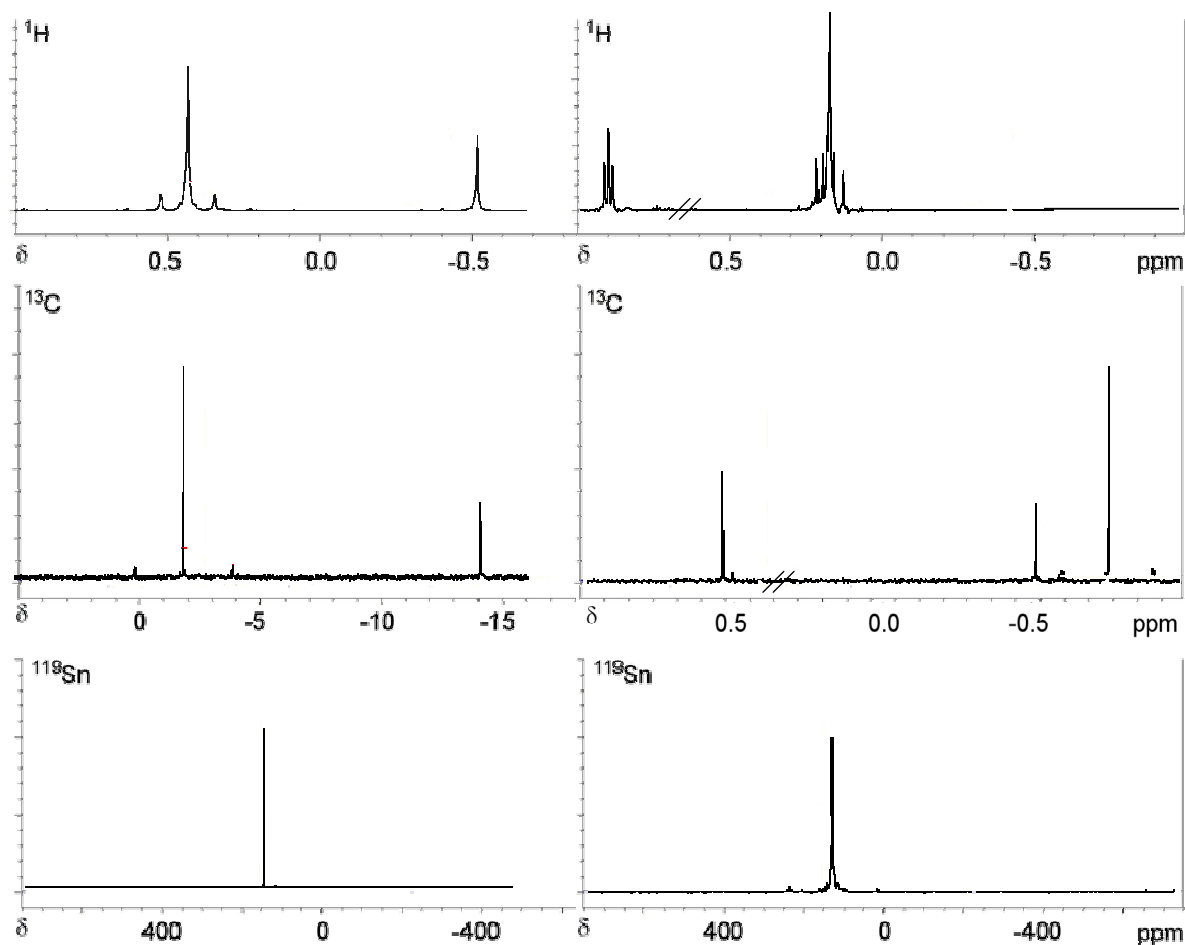


Abbildung 7. NMR-Spektren (^1H , ^{13}C und ^{119}Sn) von **4a** und **4b** in C_6D_6 .

Tabelle 3. Charakteristische NMR Daten für Zn-R (R= Me, Et) der Verbindungen **4a** und **4b**.

Precursor	$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (ppm)	$ ^1J(^{13}\text{C } ^{117/119}\text{Sn}) $ (Hz)	$^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ (ppm) Zn-C
$[\text{Me}_3\text{SnOZnMe}]$ (4a)	139.29	186.18 / 194.86	-0.42 / -14.01
$[\text{Me}_3\text{SnOZnEt}]$ (4b)	137.13	185.87 / 194.62	CH_2CH_3 : 0.03 / -0.10 CH_2CH_3 : 1.55 / 14.02
Me_3SnOH	105.70	190.45 / 203.85	-

Die Molekülmassen von **4a** und **4b** wurden massenspektrometrisch bestimmt. Die Standardmethode der Elektronenstoß-Ionisation (EI) zeigte für **4a** das intensivste Signal bei einer Masse von $m/z = 1028$, wohingegen die schonende Chemische Ionisation (CI) ein

Molekülion bei $m/z = 1044.8$ ergab (Abbildung 8a). Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass eine tetramere Molekülzusammensetzung der Einzelfragmente $[\text{Me}_3\text{SnOZnMe}]_n$ mit $n = 4$ zu ($4 \times 261.2 = 1044.8$) vorliegt. Entsprechendes wurde auch bei der massenspektrometrischen Analyse von **4b** erhalten (Abbildung 8b; die EI Massenspektren von **4a** und **b** befinden sich im Anhang Abbildung A1 und A2).

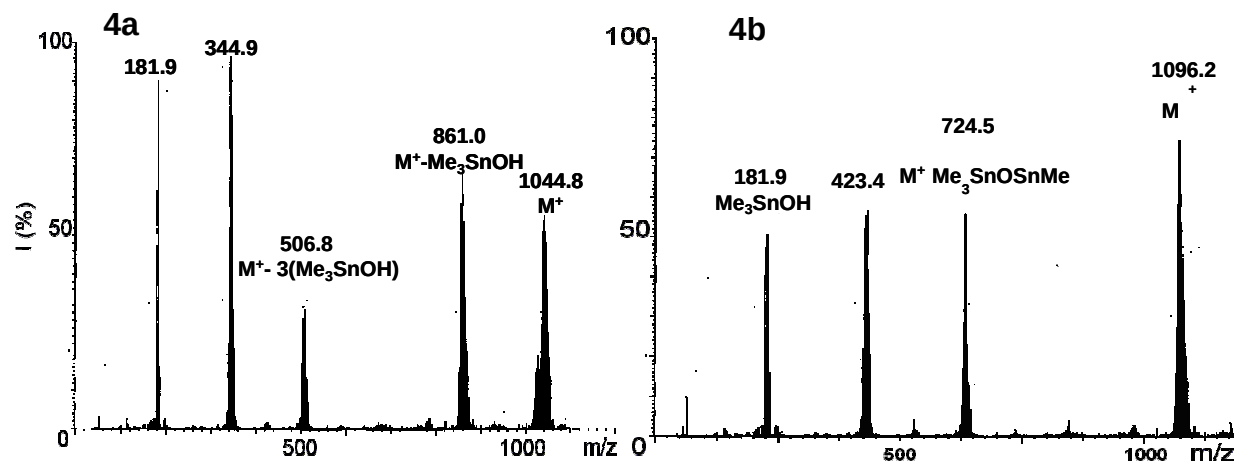


Abbildung 8. CI-Massenspektren der Verbindungen **4a** und **4b**.

Kristalle von **4a** und **4b**, die für Einkristallröntgenstrukturanalysen geeignet waren, konnten in Toluol bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. In Abbildung 9 sind die Molekülstrukturen beider Verbindungen zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkel dargestellt (weitere Daten im Anhang in Tabelle A1 und A2). Wie schon durch die massenspektrometrischen Daten angedeutet, weisen **4a** und **4b** tetramere Strukturen mit einem Zn_4O_4 -Grundgerüst auf. In diesen leicht verzerrten Zn_4O_4 Kubanen betragen die Zn–O–Zn Winkel ca. 86° und sind damit kleiner als die für andere Zn-Alkoxide.¹¹⁴ Die Zn–O Abstände sind mit 2.04 und 2.07 Å ähnlich den entsprechenden Abständen für verwandte, bekannte Zn-Alkoxide.¹¹³ Das Zn_4O_4 -Grundgerüst ist somit eng verwandt mit dem $[\text{Et}_3\text{SiOZnMe}]_4$ -Cluster sowie verwandten Verbindungen.¹¹⁵ Die Sn–O-Bindung ist mit 2.00 Å kürzer als die Werte für verwandte Trimethylzinnalkoxide (ca. 2.20Å).¹¹⁵

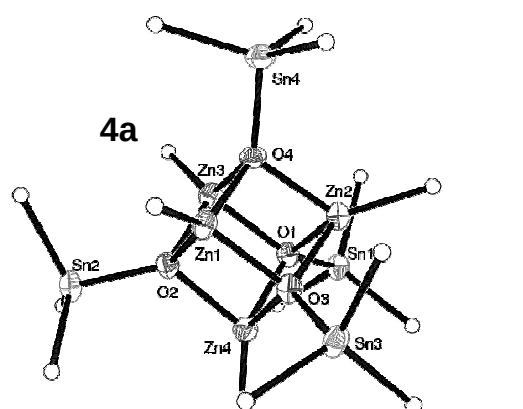
	4a	4b
		
Zn(1)-O(2)	2.042(3)	2.072(10)
Zn(1)-O(3)	2.045(3)	2.037(11)
Sn(1)-O(1)	1.997(3)	1.999(9)
Sn(2)-O(2)	2.001(3)	2.017(9)
Sn(3)-O(3)	2.006(3)	2.003(9)
Sn(4)-O(4)	2.001(3)	1.996(9)
O(4)-Zn(1)-O(3)	86.24(13)	85.9 (4)
Zn(1)-O(2)-Zn(3)	86.85(15)	86.0(15)
Sn(1)-O(1)-Zn(4)	124.52(18)	123.0(5)
Sn(2)-O(2)-Zn(3)	120.76(15)	129.4(5)
Sn(3)-O(3)-Zn(4)	127.39(17)	122.5(5)
Sn(4)-O(4)-Zn(1)	123.52(18)	122.5(5)

Abbildung 9. Molekülstrukturen und ausgewählte Abstände [Å] und Winkel[°] von **4a** und **4b**. Schwingungsellipsoide (außer C-Atome) sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen beschreibt die Struktur im Festkörper und ist nicht direkt auf die Zusammensetzung in Lösung zu übertragen. Um Rückschlüsse zwischen den Koordinationsverhältnissen in Lösung aus NMR-Messungen und den Festkörperstrukturen zu ziehen, wurden ^{119}Sn Festkörper-NMR Messungen durchgeführt. In Abbildung 10 sind die NMR Spektren in Lösung denen im Festkörper für Verbindung **4a** gegenübergestellt.

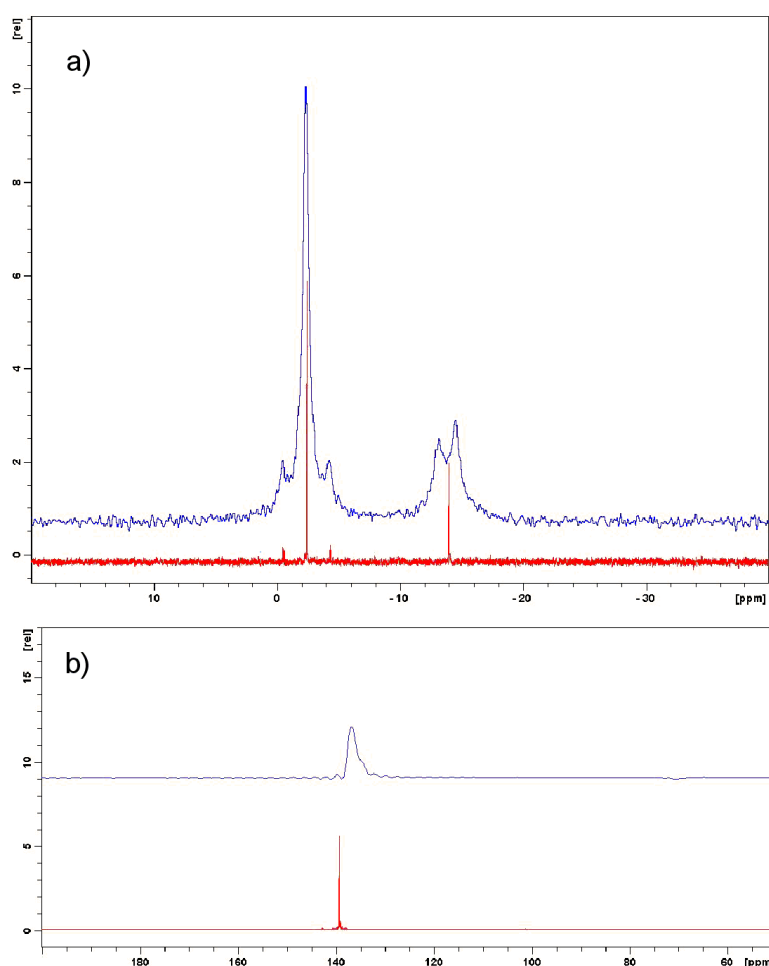
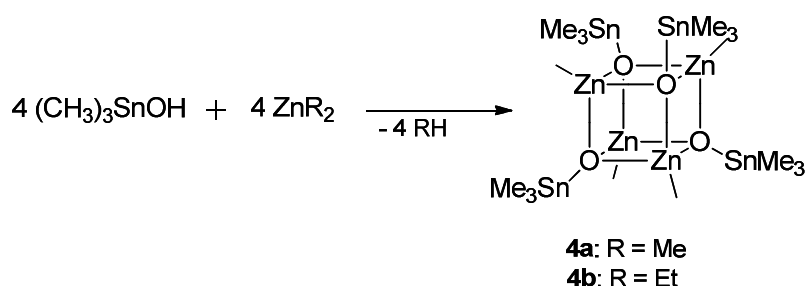


Abbildung 10. Vergleich der ^{13}C { ^1H }-NMR Spektren von **4a** in Lösung (a, C_6D_6 , rot) und im ^{13}C -Festkörper (blau); (b) ^{119}Sn { ^1H } MAS-NMR Spektrum (blau) und ^{119}Sn { ^1H }-NMR Spektrum in C_6D_6 (rot).

Sowohl im Festkörper (blau) als auch in Lösung (rot) sind im ^{13}C -NMR zwei Resonanzsignale zu erkennen. Die Signale für die Me_3Sn -Gruppen im Festkörper und in flüssiger Phase bei $\delta = -2.44$ ppm sind nahezu identisch. Auch das Signal für die Zn-Me-Gruppierung in **4a** bei -12 ppm in C_6D_6 -Lösung (rot) ist mit dem Festkörper vergleichbar. Die Resultate aus den aus ^{13}C - Fest- und Flüssig-NMR-Spektren stehen im Einklang mit den entsprechenden ^{119}Sn { ^1H }-NMR-Daten (Abbildung 10b), die einen nahezu identischen Peak

bei ca. 140 ppm aufweisen. Damit ist bewiesen, dass die kubanische Struktur der Precursoren $[\text{Me}_3\text{SnOZnMe}]_4$ auch in der Lösung erhalten bleiben. Dies ist zusätzlich durch kryoskopische Experimente gestützt.¹¹⁷ Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass die Säure-Base-Reaktion von Dimethylzink und Diethylzink mit Trimethylzinnhydroxid in THF bei 0 °C in hohen Ausbeuten (93-95 %) zu den Produkten $[\text{Me}_3\text{SnOZnMe}]_4$ (**4a**) und $[\text{Me}_3\text{SnOZnEt}]_4$ (**4b**) führte.



Schema 6. Darstellung von **4a** and **4b**

3.1.2. Thermische Zersetzung der SSPs **4a** und **4b**

Die thermische Zersetzung von **4a** und **4b** wurde durch TGA/DTG-Messungen unter trockener synthetischer Luft (20 % O₂, 80 % N₂) in einem Temperaturbereich von 20-600 °C untersucht. Da sich die Daten der thermogravimetrischen Analyse wenig unterscheiden, wird in diesem Kapitel lediglich die Thermolyse von **4a** beschrieben. Die entsprechenden Daten für **4b** befinden sich im Anhang in Abbildung A3. Der TGA/DTG-Graph von **4b** ist in Abbildung 11 dargestellt.

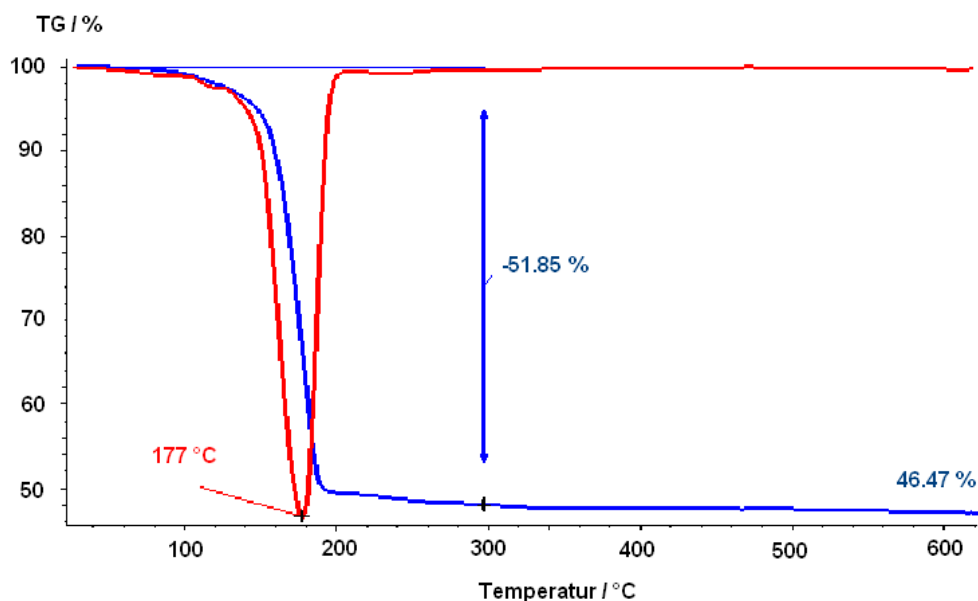


Abbildung 11. TGA/DTG-Graphen für die thermische Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5 K/min von RT auf 600 °C

Die TGA-Kurve von **4a** zeigt den hauptsächlichen Massenverlust im Temperaturbereich von 120 bis 210 °C. Mit einem Zersetzungsmaximum bei 177 °C zersetzt sich Precursor **4a** im Vergleich zu dem reinen organosubstituierten [^tBuOZnMe]₄-Kuban (242-263 °C) bei niedrigeren Temperaturen.^{118a} Die niedrige Zersetzungstemperatur ist vielversprechend für die Herstellung von neuen, halbleitenden Metalloxid-basierten dünnen Filmen auf Polymerfolien für optoelektronische Anwendungen. Die thermische Degradierung erfolgt in einem Schritt und resultiert in einem Massenverlust von 51.85 %. Ein großer Unterschied lag allerdings zwischen der berechneten (75.31%) und der erhaltenen Restmasse (46.47 %). Analog konnte dieses Zersetzungsverhalten auch bei **4b** beobachtet werden (siehe Anhang Abbildung A3). Für ein klares Verständnis des Zersetzungsmechanismus wurden TGA-IR-Messungen von **4a** unter trockener synthetischer Luft durchgeführt (mit 5 K/min von RT bis 600 °C, Abbildung 12). Bei dieser Methode handelt es um eine TGA/DTG-Messung, bei der die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit gemessen wird. Zusätzlich wurden die aus dem Material eliminierten Abgangsgruppen durch IR-Spektroskopie detektiert. Bei einer Temperatur von 155 °C konnte Me₃SnOH durch die charakteristischen Banden bei 3015 cm⁻¹ (CH_{str}), 2917 cm⁻¹ (CH_{str}), 1305 cm⁻¹ (SnO_{str}), 770 cm⁻¹ (CH_{bieg}), 529 cm⁻¹ (CSn_{bieg}) detektiert werden. Ab 170 °C wird Methan, ab 215 bis 255 °C wird kontinuierlich CO₂ (CO_{str}: 2640, CO_{bieg}: 546 cm⁻¹) und auch Methan (CH_{str}: 3000, CH_{str}: 1300 cm⁻¹) detektiert (Abbildung 12).

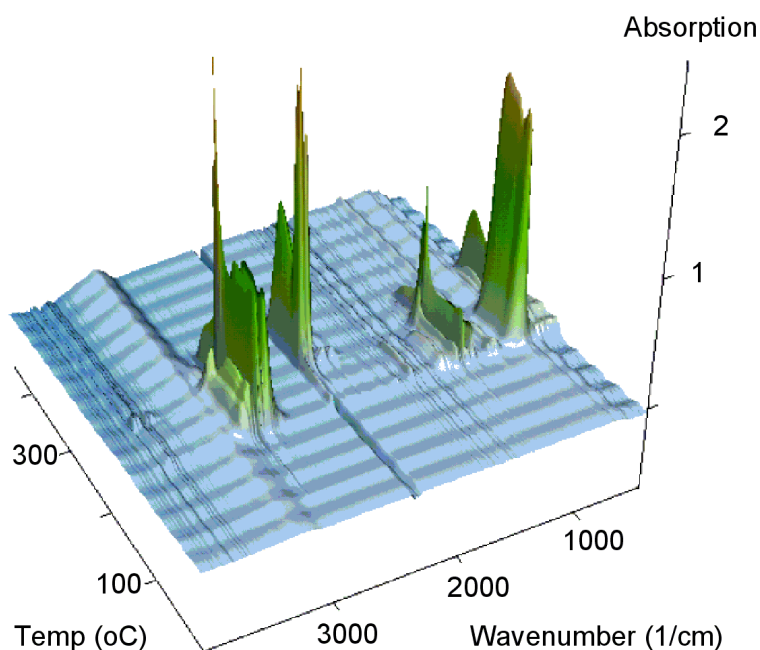


Abbildung 12. TGA-IR-Graph für die Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5 K/min von RT auf 600 °C

Der Unterschied zwischen erwarteter und resultierender Restmasse kann daher dem Verlust von Me_3SnOH zugeschrieben werden, was bereits in der Literatur bei verwandten Verbindungen festgestellt wurde.^{118b}

3.1.3. Charakterisierung der resultierenden Materialien nach thermischer Zersetzung von **4a** und **4b** bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen

Nachdem die Precursoren thermogravimetrisch zersetzt und analysiert wurden, konnte ein Einblick in die Thermolyse-Eigenschaften von **4a** und **4b** erhalten werden. Mit diesem Wissen lag der Focus nun auf der Charakterisierung der resultierenden Materialien. Dazu wurden Zersetzungen bei verschiedenen Maximaltemperaturen (30-750 °C in jeweils 50 °C-Schritten) durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Materialien sicherzustellen, wurden jeweils Wiederholungen der Zersetzungen, der Charakterisierung und Vergleiche der erhaltenen entsprechenden ZnO-basierten Materialien durchgeführt. Die Ergebnisse der Materialeigenschaften durch Zersetzung der Verbindungen **4a** und **4b** stellten sich als nahezu identisch heraus, weshalb in diesem Kapitel lediglich **4a** im Detail vorgestellt wird. Die Daten für **4b** befinden sich im Anhang in Abbildung A4. Das Screening der Degradierungsparameter und die Charakterisierung der daraus resultierenden Materialien ergaben einige charakteristische Informationen, die in diesem Kapitel erläutert werden. Ziel

war es, den beobachteten Zinnverlust durch die gezielte Variation der Zersetzungsbedingungen zu verstehen und zu kontrollieren. Zunächst wurde die Zersetzungstemperatur variiert und alle anderen Faktoren konstant gehalten, um den Einfluss auf den Sn-Gehalt im ZnO-basierten Material nach dem Tempern bei unterschiedlichen $T_{\max}$ -Werten zu ermitteln. Dazu wurde Verbindung **4a** von Raumtemperatur auf $T_{\max} = 150$ und 350 °C erhitzt (bei den Zersetzungen bei Temperaturen zwischen den genannten ergeben sich keine Auffälligkeiten). Die schwach gelben Pulver wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Letztere ergaben breite Reflexe im Pulverdiffraktogramm, was vermutlich auf einen hohen Anteil an amorphen Materialien zurückzuführen ist (Abbildung 13).

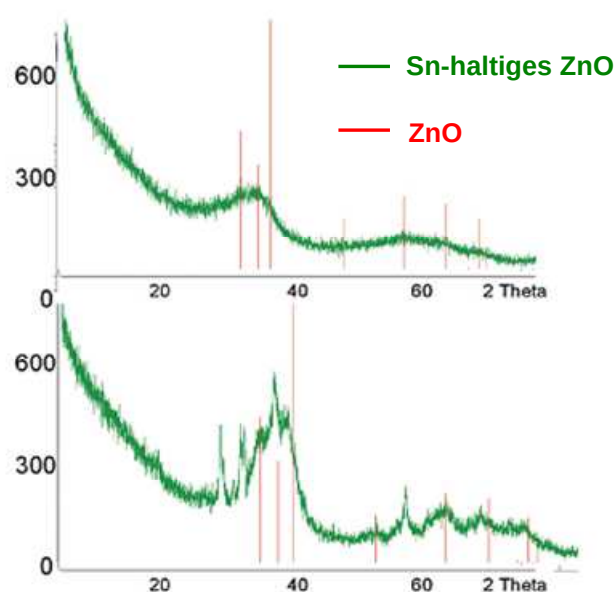


Abbildung 13. Pulverdiffraktogramm von ZnO aus der thermischen Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft (a) RT $\rightarrow$ 150°C (2h) Heizrate 5 K/min; (b) RT $\rightarrow$ 350°C (2h), Heizrate 5 K/min (ICDD PDF für ZnO 75-1526)

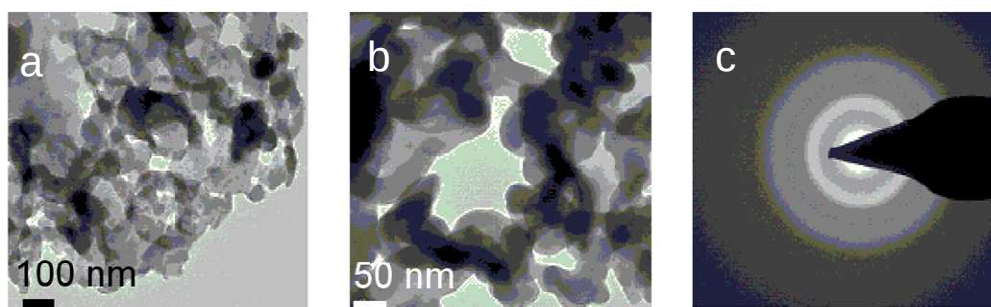


Abbildung 14. TEM-Aufnahmen (a, b) und Beugungsbild (c) von Sn-haltigem ZnO aus der thermischen Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft; RT $\rightarrow$ 150 °C (2h), Heizrate 5 K/min.

Die amorphe Struktur der Materialien aus den Pulverdiffraktogrammen spiegelt sich auch in den TEM-Aufnahmen wider. Abbildungen 14a und b zeigen die amorphen Nanopartikel sowie deren starke Agglomeration und entsprechende Beugungsaufnahmen und bestätigen den geringen kristallinen Anteil (Abbildung 14c). In EDX-Messungen (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) der Materialien auf kohlenstoffbeschichteten Kupfer-TEM-Gittern konnten die Elemente Zinn, Zink und Sauerstoff nachgewiesen werden (Abbildung 15). Der genaue Zinngehalt wurde mittels ICP-OES-Messungen (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*) bestimmt und deren Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Nach der thermischen Zersetzung von **4a** bei $T_{\max} = 150\text{ °C}$ wurde eine Zinnkonzentration von 65 Gew% festgestellt, und bei $T_{\max} = 350\text{ °C}$ ein Zinngehalt von ca. 52 Gew%. Die Ergebnisse bestätigen den flüchtigen Charakter des Precursors. Bei $T_{\max}$ von 350 °C bilden sich kristalline Anteile in den Materialien, die sich in schärferen Reflexen im Pulverdiffraktogramm zu erkennen geben (Abbildung 13). Ein analoges Verhalten zeigt auch der Precursor **4b** (im Anhang in Abbildung A4).

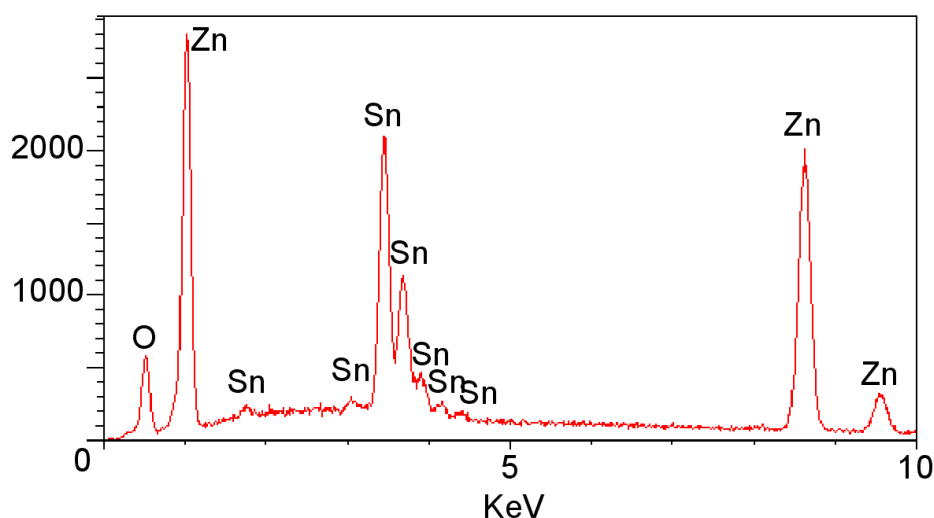


Abbildung 15. EDX-Spektrum von Sn-haltigem ZnO aus der thermischen Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft $RT \rightarrow 150\text{ °C}$ (2h), Heizrate 5 K/min .

Bei der thermischen Zersetzung bildet sich Kohlenstoffdioxid und Methan, wie schon aus den TGA-IR Daten bestätigen. Um die Reinheit der Proben zu vergleichen, wurden Elementaranalysen und IR-Messungen an allen Materialien durchgeführt. Die Kohlenstoffmengen und IR-Spektren sind im Anhang in Abbildung A5 zusammengefasst. In den IR-Spektren sind zwei charakteristische Banden zu erkennen: die Sn–O und Zn–O Streckschwingungen bei $1570\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ bzw. $3216\text{--}3640\text{ cm}^{-1}$. Eine weitere Bande bei 2850

und 3490 cm^{-1} konnte C-H und O-H- Streckschwingungen zugeordnet werden, die durch geringe organische Verunreinigungen auftreten (EA ca 0.2-0.3 Gew% Kohlenstoff). Die unterschiedliche Temperaturen T_{max} von 150 und 350 °C führen zu Materialien mit verschiedenem Sn-Gehalt und unterschiedlich kristallinen Anteilen. Zur weiteren Charakterisierung der Koordinationssphäre vom Sn wurden ^{119}Sn -MAS-NMR-Messungen durchgeführt.¹¹⁹ Abbildung 16 vergleicht die ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektren von **4a** vor der thermischen Zersetzung mit den unterschiedlichen Materialien und nach der Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen und Temperierungszeiten. Die organometallische Vorstufe **4a** zeigt ein Signal bei $\delta = 137.0\text{ ppm}$ (Abbildung 16a), das nach der Zersetzung bei 150 °C in breite Signale um $\delta = -386\text{ ppm}$ für amorphes Sn-haltiges ZnO übergeht (belegt durch Pulverdiffraktogramm, TEM- und EDX-Aufnahmen). Die thermische Zersetzung bis 350 °C liefert amorphes Sn-haltiges ZnO. Ab $T_{\text{max}} = 350\text{ °C}$ wird die Bildung von Zn_2SnO_4 im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen, was durch Festkörper-NMR Spektroskopie bestätigt werden konnte (Abbildung 16c).

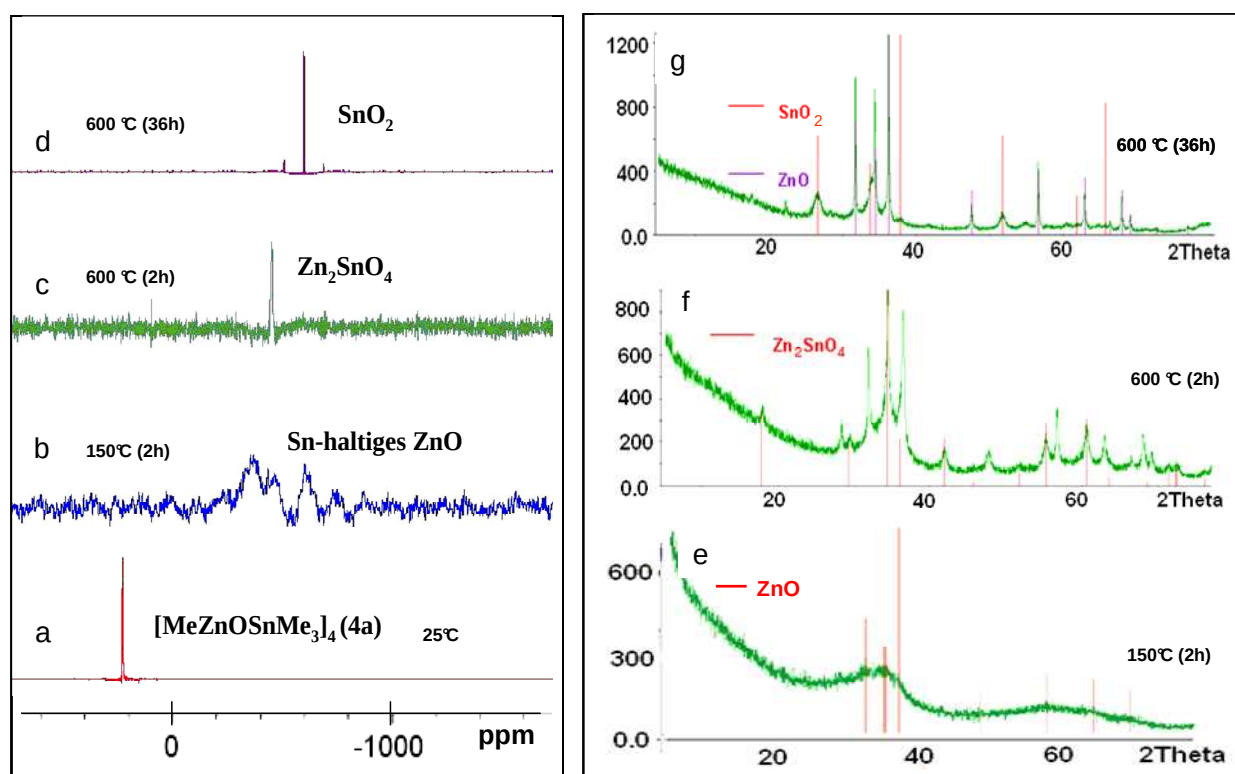


Abbildung 16. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ MAS-NMR-Spektrum und Pulverdiffraktogramme von **4a** (a), (b,e) $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ MAS-NMR-Spektrum von dem Sn-haltigem ZnO aus der thermischen Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft bei $T_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$ (2h), (c,f) $T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$ (2h), (d,e) bei $T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$ für 36 h (Heizrate überall 5 K/min).

Heizt man den Precursor **4a** auf $T_{\max} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, so erhält man kristalline Materialien. Das Hochtemperaturprodukt wurde mittels $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR untersucht (Abbildung 16c). Das Signal bei $\delta = -472\text{ ppm}$ stimmt mit literaturbekannten Stannaten überein, im Speziellen Zn_2SnO_4 ($\delta = -477.0\text{ ppm}$).¹²⁰

Die Ergebnisse aus den Festkörper-NMR-Studien sind im Einklang mit den entsprechenden Pulverdiffraktogrammen (diese sind in Abbildung 16 gegenübergestellt). Die gemessenen Reflexe können eindeutig Zn_2SnO_4 und ZnO zugeordnet werden (ICDD PDF für ZnO 75-1526 und für Zn_2SnO_4 74-2184).

Hält man die Zersetzungstemperatur konstant und verlängert lediglich die Temperierungszeit von 2 h auf 36 h, so ist eine Phasenseparation zwischen SnO_2 und ZnO zu erkennen. Dies wird im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ MAS-NMR-Spektrum deutlich (Abbildung 16d), durch ein charakteristisches Signal bei $\delta = -604.5\text{ ppm}$ für SnO_2 .¹²⁰ Das entsprechende Pulverdiffraktogramm bestätigt die Gegenwart von SnO_2 . Zusätzlich wird die Bildung von SnO_2 in den Temperierungszeit-abhängigen Pulverdiffraktogrammen im Anhang in Abbildung A6 gezeigt.

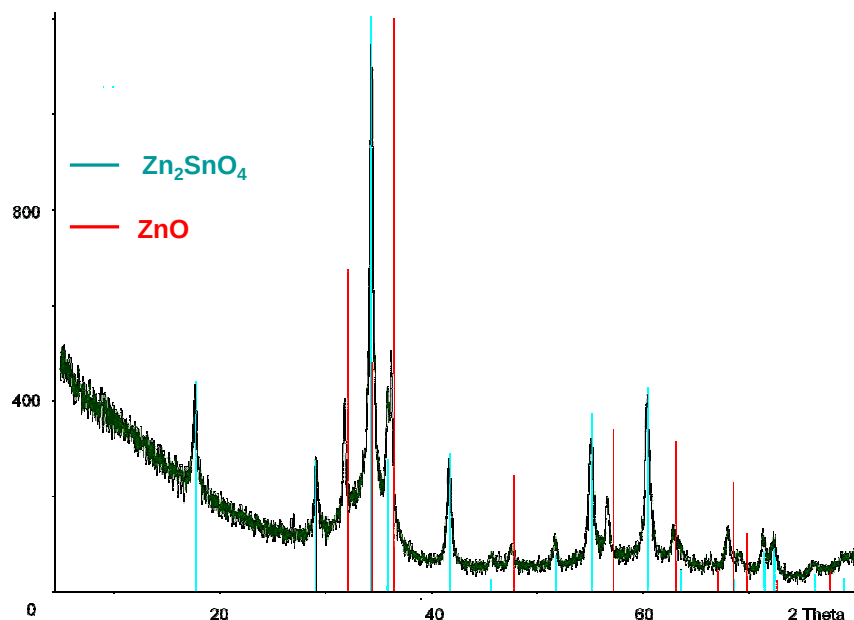


Abbildung 17. Pulverdiffraktogramm von ZnO aus der thermischen Zersetzung von **1** unter trockener synthetischer Luft (a) $\text{RT} \rightarrow 600^{\circ}\text{C}$ (2h) Heizrate 5 K/min ; [ICDD PDF für ZnO 75-1526 und für Zn_2SnO_4 74-2184].

Die Bildung von Zn_2SnO_4 bei der Hochtemperaturzersetzung von **4a** ist nicht unerwartet. Wie bereits für silylsubstituierte Precursoren des Typs **C** (Schema 2c) beschrieben, liefern unterschiedliche Zersetzungsbedingungen jeweils ZnSiO_3 (bei niedrigen Temperaturen), α - oder β - Zn_2SiO_4 und amorphes Silica (bei hohen Temperaturen). Auch die Zersetzung von molekularen Zn-Mn Vorstufen erfolgte analog in resultierenden tertiären Materialien in Abhängigkeit von der Elementzusammensetzung der metallorganischen Vorstufe (ZnMnO_3 oder Zn_2MnO_4).¹²¹ Die Bildung von ZnSnO_3 kann nicht beobachtet werden. Lediglich kristallines Zn_2SnO_4 ¹²²⁻¹²⁶ wird bei höheren Temperaturen detektiert (600°C, siehe Abbildung 17).

Die thermische Zersetzung der Precursoren **4a** und **4b** bei unterschiedlichen Temperaturen liefert Materialien mit verschiedenen Eigenschaften. Für eine detaillierte Betrachtung der Thermolyse der Precursoren ist es von Bedeutung, weitere charakteristische Parameter der Zersetzung zu variieren. Hierfür wurden Zersetzungen der Vorstufen **4a** und **4b** mit konstanter Glühtemperatur ($T = 600^\circ\text{C}$) bei variierenden Heizraten (5-30 K/min) und Temperierungszeiten (2-36 h) durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse für die thermischen Zersetzungen von **4a** werden im Folgenden gezeigt, die Resultate für **4b** sind nahezu identisch und im Anhang in Abbildung A7 zu finden.

Für jede erhaltene Materialprobe wurde die spezifische Oberfläche mittels Stickstoffadsorption bei -196°C bestimmt, über die Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET).¹²⁷ Dabei wurden die Proben 2 h bei 300°C vorbehandelt. Für die bei verschiedenen Heizraten und -zeiten zersetzten Materialien wurden jeweils die Zinnkonzentrationen mittels ICP-OES ermittelt. Die Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Je länger der Precursor bei 600°C getempert wurde, desto höher war die BET-Oberfläche des erhaltenen Materials, d.h. die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche geht mit einer Verringerung der Sn-Konzentration einher.

Der Zinnverlust des Materials steigt kontinuierlich mit zunehmender Heizrate und -dauer. Während des Heizprozesses wird im Quarzrohr ein farbloses, kristallines Sublimat gebildet, bei dem es sich um SnO_2 handelt (Pulverdiffraktogramm und XRF (*X-ray fluorescence*) im Anhang in Abbildung A8). Der höchste Anteil an Zn_2SnO_4 wurde in der Probe erhalten durch die thermische Zersetzung des Precursors **4a** unter Standardbedingungen (20 % O_2 und 80 % N_2) mit einer Heizrate von 5 K/min für 6h bei 600°C getempert. Alle Materialien zeigten eine starke Agglomerisierung der Nanopartikel in den entsprechenden REM-Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskop). Die Elementzusammensetzung und Elementverteilung wurde mittels REM-Element-Mapping-Untersuchungen ermittelt (Abbildung 18).

Tabelle 4. Übersicht ausgewählter Eigenschaften von Materialien erhalten durch die thermische Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft RT → 600°C, variable Heizrate und Temperierungszeiten (a) BET-Oberfläche (m²/g), (b) Gew% Sn gemessen durch ICP-OES.

Heizrate (K/min.)	Temperierungszeit (h)	0	2	4	6	12	24	36
5	BET-Oberfläche ^a	22.342	29.090	30.346	37.547	135.143	184.401	194.311
	Gew % Sn ^b	46.5	31.81	30.98	30.07	24.51	22.42	10.14
15	BET-Oberfläche ^a	22.342	70.571	71.473	107.06	194.401	202.354	252.026
	Gew % Sn ^b	46.5	27.21	25.83	25.12	20.05	12.23	7.18
30	BET-Oberfläche ^a	22.342	128.915	134.852	151.157	192.321	228.747	298.783
	Gew % Sn ^b	46.5	25.01	22.71	20.14	12.45	9.31	4.82

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls während der rasterelektronenmikroskopischen Analyse entsteht Röntgenstrahlung, die charakteristisch für die vom Elektronenstrahl getroffenen chemischen Elemente ist. Rastert man die Oberfläche Punkt für Punkt ab, so kann für jeden Punkt die chemische Zusammensetzung ermittelt werden. Weist man den unterschiedlichen interessierenden Elementen Farben zu, so können farbige, landkartenähnliche Verteilungsbilder der Elemente (Element-Mappings) erzeugt werden.¹²⁸ In Abbildung 18 ist die homogene Verteilung von Zinn und Zink gezeigt für die Probe getempert bei 600°C (2h) mit einer Heizrate von 5 K/min.

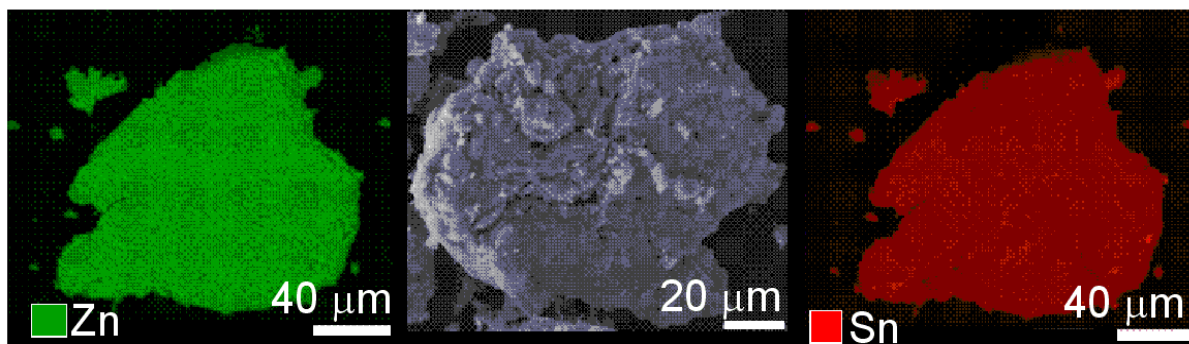


Abbildung 18. REM-Element-Mapping-Aufnahmen nach thermischen Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft RT → 600 °C (2h) mit einer Heizrate von 5 K/min

TEM-Aufnahmen lassen die Unterschiede in Struktur und Aufbau der Materialien erkennen (Abbildungen 19a-f). Während nach thermischer Behandlung bei 600 °C für 2 h kristalline Partikel und dicht organisierte, definierte Domänen zu sehen sind (Abbildungen 19a-c), erkennt man bei den 36 h lang temperierten Proben unter ansonsten gleichen Bedingungen erhöhte Porosität. Diese Ergebnisse entsprechen den Ergebnissen der BET-Messungen der unterschiedlich getemperten Proben. Grund für die erhöhte Porosität bei langen Zersetzungszeiten ist der Organozinnverlust der Materialien. Die Abgangsgruppen wirken in dem Material wie Template während des Heizprozesses, was die hohen BET-Oberflächen erklärt. Vergleichbare BET-Oberflächen sind in der Literatur realisiert worden durch den gezielten Einsatz von unterschiedlichen Templaten.¹²⁹

Nachdem festgestellt werden konnte, dass die Temperierungsdauer einen erheblichen Einfluss auf den Zinngehalt und die Morphologie im resultierenden Nanomaterial nach der Zersetzung besitzt, sollte außerdem der Einfluss der Heizrate auf die Eigenschaften des Materials untersucht werden. Dazu wurden die Heizraten variiert (5 K/min, 15 K/min, and 30 K/min). Die Proben wurden bei unterschiedlichen Heizraten jeweils 2-36 h auf 600 °C erhitzt. Diese Daten sind ebenfalls in Tabelle 4 zusammengefasst.

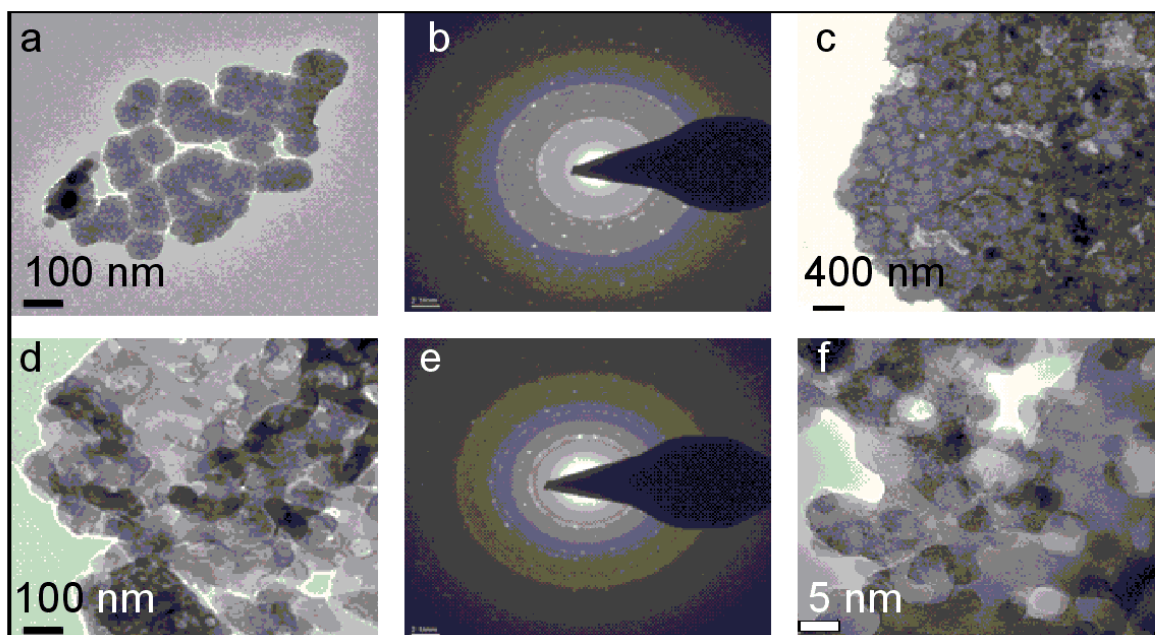


Abbildung 19. TEM-Aufnahmen (a, c, d, f) und Beugungsbilder (b, e) von den erhaltenen Materialien nach thermischer Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft, RT $\rightarrow$ 600°C (2h) (a, b, c) und (36h) (d, e, f), die Heizrate beträgt überall 5 K/min.

Die Erhöhung der Heizrate fördert die Porosität der Proben und führt zum erhöhten Zinnverlust. Deutlich zu sehen ist die enorm vergrößerte Oberfläche der resultierten Materialien nach der Zersetzung: 5 K/min führt zu einer BET-Oberfläche von 37.5 m²/g, 15 K/min dagegen führt zu einer mehr als dreifach erhöhten spezifischen Oberfläche (151.2 m²/g) (Tabelle 4). Wählt man bei der Thermolyse eine noch höhere Heizrate, wie 30 K/min, so resultiert eine BET-Oberfläche, die vergleichbar mit der aus ZnO-Materialien nach Anwendung von klassischen Templaten ist (z.B. Triblock Copolymere). Der Vorteil der Precursoren **4a** und **4b** ist somit relativ hohe BET-Oberflächen von Sn-haltigen ZnO-Materialien templatfrei zu erhalten.¹³³ Wie schon erwähnt geht mit der Erhöhung der BET-Oberfläche gleichzeitig die Erniedrigung der Sn-Konzentration einher. Dies wird deutlich, sobald man die erhaltenen Materialien analysiert, die durch 5 bzw. 15 K/min (z.B. nach 6 h Temperierung) erhalten wurden. Während die Probe mit 5 K/min zersetzt wurde und noch 30 Gew% Zinn besitzt, zeigen die mit 15 K/min zersetzten Probe nur noch 25 Gew% Sn (ICP-OES). Bei der Heizrate von 30 K/min ist nur noch ein Zinngehalt von 20 Gew% im Produkt enthalten. Nachdem also festgestellt werden konnte, dass mit hohen Heizraten die Bildung von porösen, kristallinen Materialien mit niedrigem Zinnanteil erhalten werden können, wurde die Zusammensetzung der resultierenden Materialien untersucht. In den Pulverdiffraktogrammen

(Abbildung 20) ist lediglich ZnO als kristalline Phase zu erkennen. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Sn^{4+} -Atome bei der Zersetzung homogen in das Zinkoxid-Wirtsgitter eingebaut wurden (Zinnanteil durch ICP-OES festgestellt).

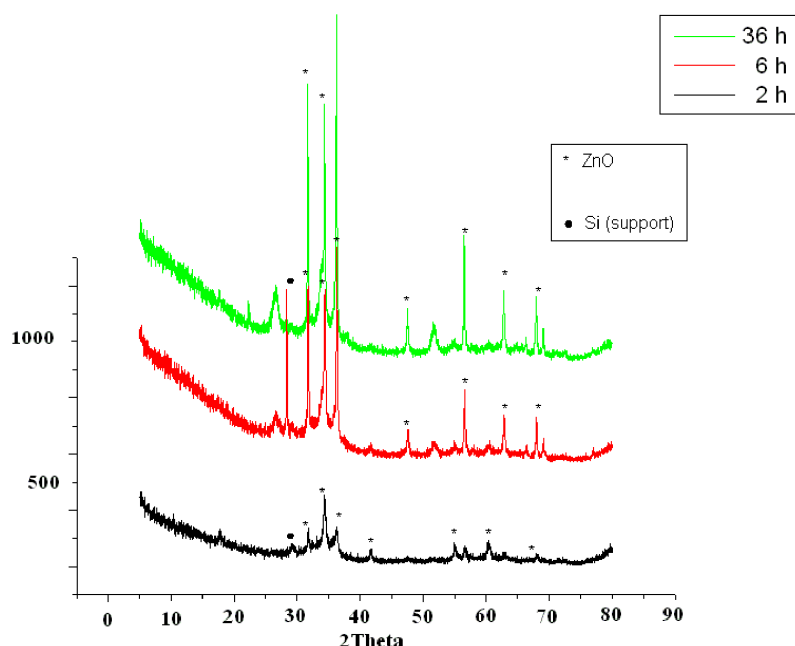


Abbildung 20. Pulverdiffraktogramme von Proben erhalten durch die thermische Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft $\text{RT} \rightarrow 600^\circ$ mit einer Heizrate 30 K/min nach 2 h, 6 h, and 36 h.

Die charakteristischen Eigenschaften können aus den TEM-Bildern entnommen werden (Abbildung 21). Es handelt sich um kleine Partikel (25-30 nm) mit nanokristallinem Charakter, wie aus der Dunkelfeldaufnahme in Abbildung 21d zu sehen ist. Darüber hinaus belegen EDX-Aufnahmen an verschiedenen Stellen des Materials die Präsenz von Zinn (in Anhang in Abbildung A9 angefügt).

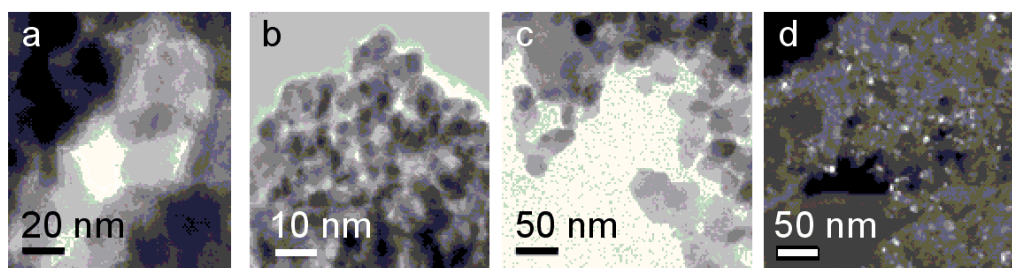
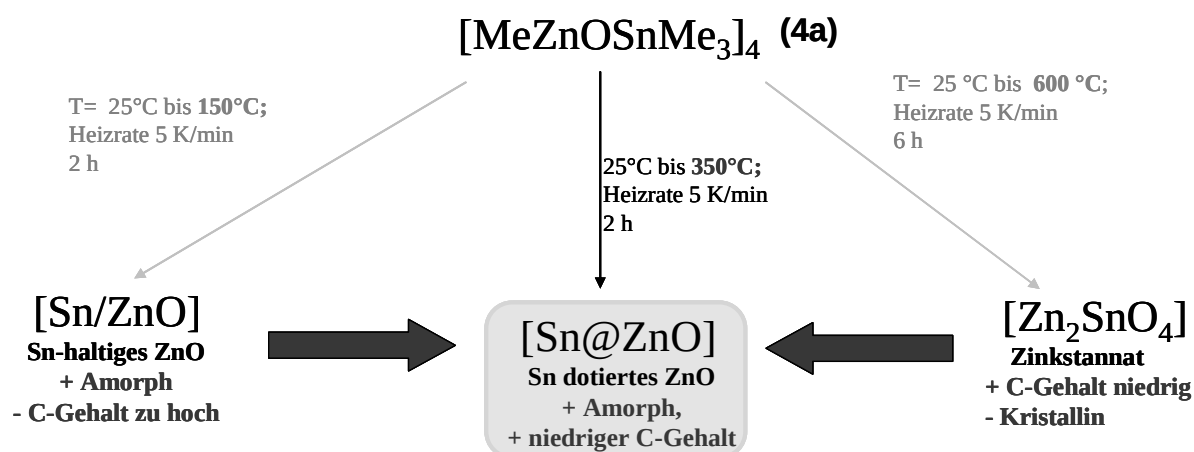


Abbildung 21. TEM-Aufnahmen (a, b, c) und eine Dunkelfeldaufnahme (für kristalline Bereiche, d) der ZnO-basierten Nanomaterialien aus der Zersetzung von **4a** unter trockener synthetischer Luft; $\text{RT} \rightarrow 600^\circ\text{C}$ (36h) mit einer Heizrate von 30 K/min.

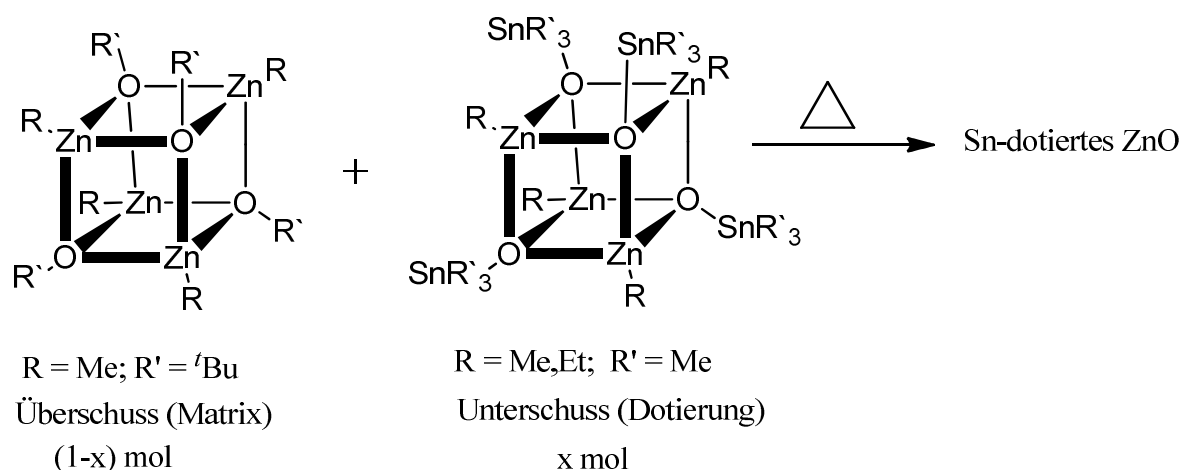
3.1.4. Anwendung von 4a und 4b für die Herstellung von TCO-Filmen

Es wurde gezeigt, dass sich die heterobimetallischen Vorstufen **4a** und **4b** zu unterschiedlichen Materialien je nach Zersetzungsbedingungen umwandeln lassen. Es können Materialien mit geringen C-Verunreinigungen dargestellt werden, wobei die Metalle Zink und Zinn gleich verteilt sind. Diese sind die Voraussetzungen für die Anwendung als dünne Filme. In diesem Kapitel werden die optoelektronischen Eigenschaften der Materialien als dünne Filme beschrieben. Vor allem der amorphe Charakter der Tieftemperaturprodukte ist von großem Interesse zur Präparation gleichförmiger, dünner Filme.^{119,120, 132} Denn Anspruch an die dünnen Filme ist stets eine homogene Struktur, die durch kristalline Domänen oder kristalline Materialien nicht gegeben ist. Bei kristallinen Materialien bilden sich Korngrenzen oder Kraterstrukturen, die den gleichmäßigen Elektronenfluss reduzieren.¹³³ Neben dem Vorteil der amorphen Natur bei niedriger Zersetzungstemperatur, ist zugleich ein Nachteil zu nennen. Bei 150°C werden nicht alle organischen Reste eliminiert und es verbleibt ein Kohlenstoffgehalt von ca. 3 Gew% in der Probe, zu hoch für Halbleiteranwendungen (maximal 0.5 Gew% C). Dagegen ist der Kohlenstoffanteil bei den Hochtemperaturmaterialien drastisch geringer (weniger als 0.3 Gew%), die Nanomaterialien sind dann aber kristallin. Experimente wurden daher bei intermediären Zersetzungsbedingungen durchgeführt (Schema 7).



Schema 7. Auswahl der thermischen Zersetzungsparameter für dünne TCO-Schichten

Zum Erhalt der Materialvorteile bei Tieftemperaturzersetzung wird die Zersetzungstemperatur bei 350 °C gewählt. Das Material ist amorph und der Kohlenstoffanteil ist erfolgreich reduziert auf 0.5 Gew% (Schema 7). In den bei 350 °C zersetzten dünnen Filmen ist ein Zinnanteil von 65 oder 52 Gew% enthalten. Die Dotiermenge ist zu hoch. Zinn ist zwar billig, aber toxisch und somit ist die drastische Reduzierung des Dotieranteils sehr wünschenswert für den Einsatz als halbleitende Funktionsmaterialien.¹³⁴ Aus diesem Grund wurde der Zinnanteil reduziert. Dies gelang durch die Mischung des Sn/Zn-Precursors **4a** mit der literaturbekannten Zn₄O₄-Vorstufe **3** [^tBuOZnMe]₄. Wobei **3** und **4a** bzw. **4b** in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt wurden (Schema 8).¹³⁵ Es wurde untersucht, wie die Zersetzung der gemischten Precursoren abläuft. Geprüft wurde ebenfalls, ob die Zersetzungstemperatur gesenkt werden kann und die Sn-Atome homogen in das erhaltene ZnO-Material eingebracht sind.



Schema 8. Herstellung von Proben mit unterschiedlichen Sn-Konzentrationen (Sn-dotiertes ZnO, Sn@ZnO) aus **4a** (Unterschuss) und **3** (Überschuss) durch thermische Zersetzung in trockener synthetischer Luft; RT → T_{max} = 150, 250 und 350 °C (2 h) mit einer Heizrate von 5 K/min.

Dünne Filme wurden hergestellt durch Spin-Coating der Precursormischungen aus **4a** bzw. **4b** und **3** in Toluol auf Silicium Wafern unter Stickstoffatmosphäre (O₂ < 1 ppm, H₂O < 6 ppm). Dabei wurden jeweils 250 µl Precursor-Toluol-Lösung auf das Substrat gegeben und mit 1000 rpm (Umdrehungen pro Minute) getrocknet. Für die Ausbildung von gleichmäßigen Filmen haben sich die angegebenen Spin-Coating-Parameter bewährt und wurden als

Standardbedingungen für jede Probe gleich durchgeführt. Somit ist die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen dünnen Filme gegeben. Nach der erfolgreichen Beschichtung der Si-Wafer, folgt die thermische Zersetzung der dünnen Filme zu halbleitenden Sn-dotierten ZnO Schichten bei Temperaturen von 150 bis 650 °C. Wie erwartet eigneten sich die Proben mit intermediären Thermolyseparametern ($T = 350$ °C für 2 h) am besten, sowohl die Filmqualität als auch die Halbleitereigenschaften betreffend. Die besten Elektronenmobilitäten erreichten die Proben mit einem Zinngehalt unter 5 Gew%, insbesondere die mit 1.5 Gew% Zinn (aus **4a** bzw. **4b**) dotierten Proben zeigten im Hinblick auf TCO-Anwendungen als dünne Filme die besten Eigenschaften.

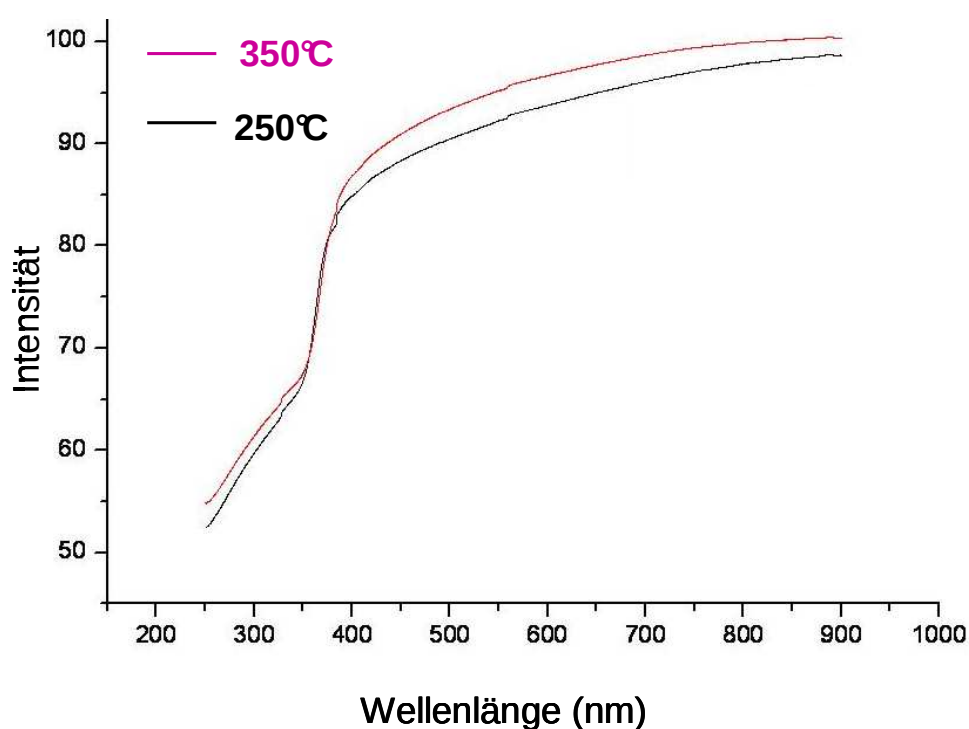


Abbildung 22. UV-vis-Spektren der transparenten halbleitenden Sn-dotierenden ZnO-Schichten (1.5 Gew% Sn), die durch Auftragung einer Toluol-Lösung aus **4a** und **3** auf eine Glasplatte mittels Spin-Coating und anschließender Zersetzung (2 h bei $T_{\text{max}} = 250$ und 350 °C) erhalten wurden.

Die Sn-dotierten ZnO-Schichten zeigten hohe Transparenzeigenschaften, wie in Abbildung 22 zu sehen ist. In den UV-vis-Spektren von Sn-dotierten ZnO-Schichten (1.5 Gew% Sn bei $T_{\text{max}} = 250$ und 350 °C) in Abbildung 22 ist eine Transparenz von > 90 % zu entnehmen. Die dünnen Filme wurden mittels Ellipsometrie auf 30-50 nm Dicke bestimmt (mit unterschiedlichen Sn-Konzentrationen von 0.5 bis 5 Gew% Zinn).

Die elektrische Effizienz der hergestellten dünnen Sn-dotierten ZnO-Filme wurde untersucht. Die FET-Substrate (*Field –Effect-Transistor*) bestanden aus n-dotiertem Silicium, das mit einer 230-250 nm dicken SiO₂-Isolatorschicht (*gate dielectric layer*) ausgestattet war. Auf der aufgetragenen ITO-Zwischenschicht (*channel*) wurden Gold-Elektroden als *source* und *drain* angebracht. Abbildung 23 zeigt den *Drain*-Strom als Funktion der *Drain*-Spannung (I_D - V_D -Charakteristik) bei unterschiedlichen *Gate*-Spannungen (V_G) für FETs.

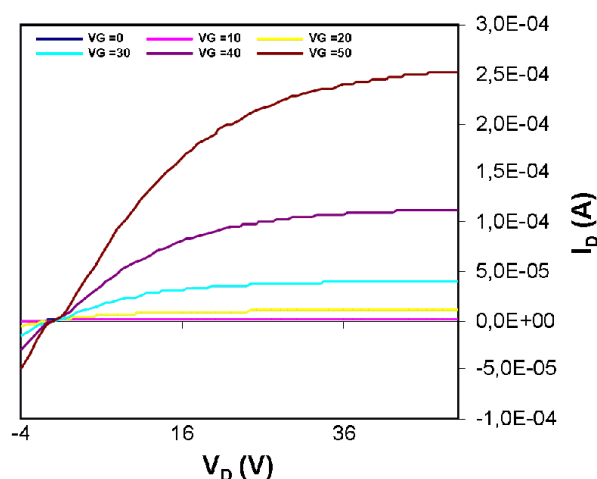


Abbildung 23. *Drain*-Strom vs *Drain*-Source-Spannung (I_D - V_D)-Output-Charakteristika des TCO-Schichten hergestellten Sn-dotierten ZnO- Schichten auf Si-Wafern aus **4a** (1.5 Gew% Sn) und **3** [*t*BuOZnMe]₄; RT → 350 °C.

Die TCO-Schichten-Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die besten Ergebnisse wurden für Proben erhalten, die bei 350 °C kalziniert und ein Sn-Gehalt von 1.5 Gew% aufweisen (entsprechend 1.8×10^{-4} mol (**4a**) und 1.3×10^{-3} mol (**3**)).

Tabelle 5. Elektrische Effizienz der TFTs hergestellt aus **4a** (1.5 Gew%) und **3** bei 350°C.

Temperatur (°C)	μ_{FET} (cm ² /Vs)	I_{on} (A)	$I_{\text{on/off}}$ (A)
350	1.0×10^{-1}	3×10^{-4}	1.0×10^4
350	1.0×10^{-2}	2×10^{-5}	1.0×10^3
350	3.5×10^{-2}	2×10^{-5}	1.0×10^3

Filme, die unter 350 °C hergestellt wurden, waren wegen einer unvollständigen Ausbildung des Metalloxid-Netzwerks nicht homogen. Dies ist eindrucksvoll in den REM-Aufnahmen von den hergestellten dünnen Schichten in Abbildung 24 zu sehen, die bei den Temperaturen $T_{\text{max}} = 150, 250$ und 350 °C kalziniert wurden. Es ist zu erkennen, wie aus einem Agglomeratenverband mit erhöhter Temperatur mit spröder Oberfläche eine amorphe, homogene Filmmorphologie erhalten werden konnte (bei 350 °C, Abbildung 24c). Jedoch bei höheren Temperaturen (> 350 °C) war die Rissbildung ein großes Problem für die Entstehung von gleichmäßigen Filmen mit guten elektrischen Eigenschaften, da die Filmmorphologie zunehmend kristallin und brüchig wird.

Die besten Werte für die Elektronenmobilität konnte erhalten werden mit $\mu = 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einem *On-Off*-Verhältnis von 10^4 (Tabelle 5) für die TCO-Schichten aus **4a** (1.5 Gew%) und **3** bei 350°C.

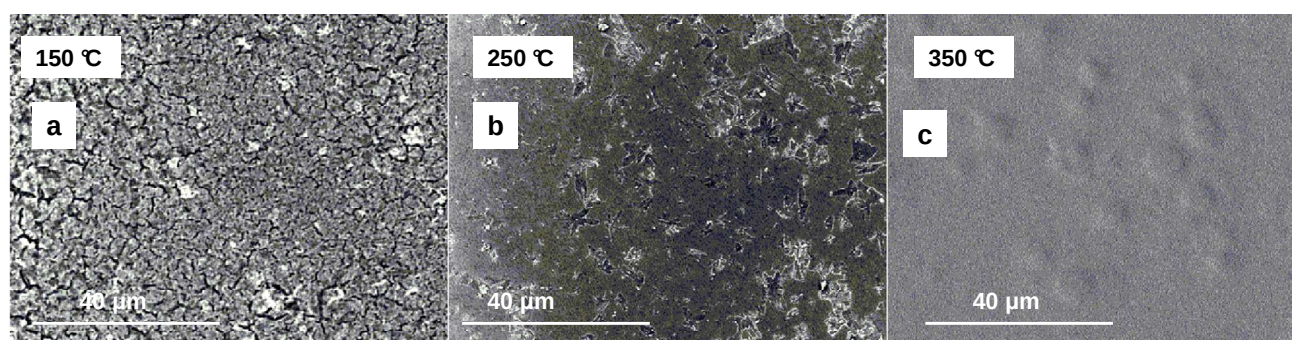


Abbildung 24. REM-Aufnahmen der hergestellten dünnen Filme von Sn-dotierten ZnO auf Si-Wafern aus **4a** (1.5 Gew% Sn) und **3** [$^t\text{BuOZnMe}$]₄; RT → T_{max} .

In der Literatur wurde bereits ein amorphes Sn-dotiertes ZnO mit besseren Elektronenbeweglichkeiten (als TCO-Schichten; $\mu = 0.7$ bis $14 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) und einem besseren *On-Off*-Verhältnis (10^6) beschrieben. Jedoch wurden diese Resultate bei sehr viel höheren Temperaturen erhalten ($> 500^\circ\text{C}$) mit einem signifikant höherem Zinnanteil (10-50 Gew%), wobei die Reproduzierbarkeit problematisch ist.¹³⁶

Die dünnen Filme wurden mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Bemerkenswerterweise können im Pulverdiffraktogramm in Abbildung 25 alle gemessenen Reflexe Zinkoxid zugeordnet werden (ICDD PDF für ZnO 75-1526). Es ist keine Bildung von kristallinem SnO₂ oder einer anderen zinnhaltigen Phase zu beobachten. Mittels ICP-OES konnte der Sn-Gehalt im Material bestimmt werden. Durch die sehr ähnlichen ionischen

Radien von Sn^{4+} (0.071 nm) und Zn^{2+} (0.074 nm),⁴⁶ liegt nahe, dass Sn^{4+} die Zn^{2+} Zentren im ZnO-Wirtsgitter partiell ersetzen.¹³⁷

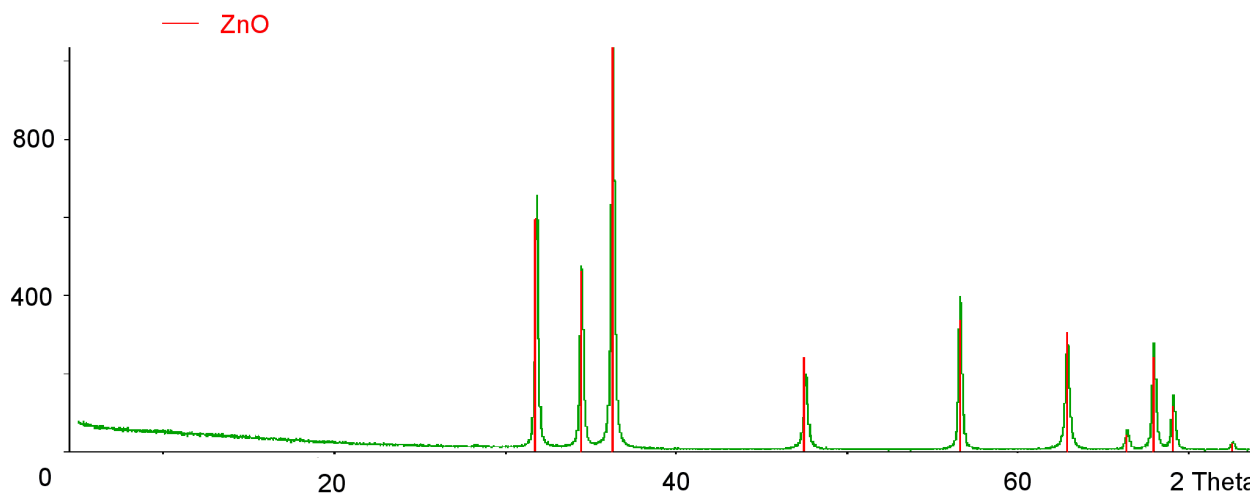


Abbildung 25. Pulverdiffraktogramm der hergestellten dünnen Filme von Sn-dotierten ZnO auf Si-Wafern aus **4a** (1.5 Gew% Sn) und **3** [$^t\text{BuOZnMe}$]₄; RT → 350 °C [ICDD PDF für ZnO 75-1526].

Die Herstellung von Sn-dotierten ZnO auf Si-Wafern aus **4a** (1.5 Gew% Sn) und **3** bei intermediären Bedingungen (350 °C für 2h) stellt eine einfache Präparationsmethode für amorphe ZnO-basierte Filme mit hoher Elektronenbeweglichkeit ohne Korngrenzen, Risse oder sonstiger morphologischer Störfaktoren dar.^{47,48} Es wurden alle Versuche auch mit Precursor **4b** durchgeführt. Die Materialien resultierend aus **4a** und **4b** unterscheiden sich nicht nach Kalzinierung (siehe Anhang). Die SSPs **4a** und **4b** eignen sich für die unkomplizierte Herstellung von löslichen Precursoren und die Herstellung von dünnen Schichten mit vielversprechender elektrischer Effizienz.

3.2. Einfluss der Liganden in heterobimetallischen Sn/Zn- SSPs auf resultierende Materialien: Synthese, Charakterisierung, thermische Zersetzung und Anwendung für Dünnschichttransistoren

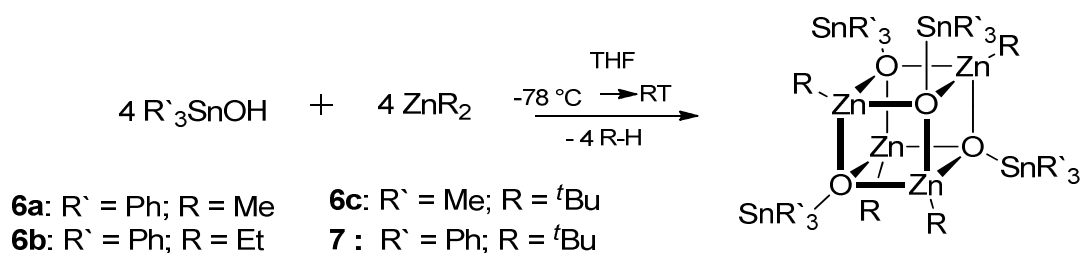
3.2.1. Synthese und Charakterisierung von Triphenylzinn-substituierten Zn_4O_4 -Kubanen **6a-c** und **7**

Im Kapitel 3.1.1. ist die erfolgreiche Synthese der ersten Alkylzinn-stannoxy-Kubane mit der Zusammensetzung $[\text{Me}_3\text{SnOZnR}]_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) und deren Einsatz als SSPs für die Herstellung von Sn-dotierten ZnO-Materialien beschrieben. Die Limitierung dieser metallorganischen Vorstufen besteht im Verlust an Zinn, der durch die Wahl von geeigneten Temperierungsparametern eingeschränkt werden konnte.¹³⁸

In der nächsten Generation wurden metallorganische Sn/Zn-Vorläufer mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen am Zinn synthetisiert, deren thermische Zersetzung der Vorstufen studiert und die resultierenden Materialien auf ihre Materialeigenschaften hin untersucht.

Zusätzlich wurde der sterische Anspruch der organischen Reste am Zinn-Atom variiert $[\text{Me}_3\text{SnOZnR}]_4$ ($\text{R} = \text{tBu}$ für **6c**). Analog der Synthese von **4a** und **4b** wurden die heterobimetallischen Precursoren **6a**, **6b** und **6c** und **7** in einer Säure-Base-Reaktion hergestellt. Verbindungen **6a** und **6b** sind luft- und hydrolyseempfindlich und in polaren und unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. Nach Lösen in Toluol und Lagerung bei -20°C konnte **6a** als farblose Kristalle in sehr guten Ausbeuten (70-82 %) erhalten werden. Die Verbindungen **6a** und **6b** wurden mittels multinuklearer NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Die Synthese und Charakterisierung von Alkylzinn-triphenylstannoxy-Verbindungen des Typs $[\text{Ph}_3\text{SnOZnR}]_4$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**6a**), Et (**6b**), tBu (**6c**)) werden im Folgenden detailliert beschrieben (Schema 9).



Schema 9. Synthese von **6a**, **6b**, **6c** und **7**.

Die Dialkylzink-Verbindungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, konnten durch gängige metallorganische Reaktionen hergestellt werden: ZnMe_2 (**2a**) wurde über eine Grignard-Zwischenstufe (MeMgCl), Di-*tert*-butylzink (**2b**) über eine Transmetallierungsreaktion aus wasserfreiem ZnCl_2 und zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium erhalten.¹⁴⁰

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren von **6a**, **6b**, **6c** und **7** sind in Tabelle 6 zusammengefasst und gegenübergestellt. Die Phenyl-Verbindungen **6a**, **6b** und **7** zeigen ähnliche NMR-Resonanzen. Alle besitzen die Ph_3Sn -Gruppe und sind somit direkt miteinander vergleichbar. Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen sind charakteristisch tieffeldverschoben bei zunehmendem sterischen Anspruch der organischen Reste an den jeweiligen Zn-Atomen. Das Triphenylzinnhydroxid dagegen weist eine chemische Verschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von $\delta = 81.55$ ppm auf,¹⁴¹ für **6a** (Zn-Me) $\delta = -61.74$ ppm, **6b** (Zn-Et) $\delta = -49.74$ ppm and **7** ($\text{Zn-}^t\text{Bu}$) $\delta = -42.26$ ppm). Die ^{119}Sn -chemische Verschiebung von $\delta = 143.41$ ppm für **6c** ist nicht direkt mit den phenyl-substituierten Precursoren vergleichbar, sondern mit den Alkylzink-SSPs **4a** und **4b**. Betrachtet man das ^{119}Sn -NMR-Signal für **6c** bei $\delta = 143.41$ ppm, so liegt das im nahezu gleichen charakteristischen Feld wie **4a** ($\delta = 139.28$ ppm, Zn-Me) und **4b** ($\delta = 137.13$ ppm, Zn-Et).¹³⁸ Darüber hinaus ist ein interessanter Trend in den erhaltenen $|^2J(^{13}\text{C} \text{ } ^{117/119}\text{Sn})|$ Kopplungskonstanten in **6a**, **6b** und **7** zu erkennen. Eine Verringerung der Kopplungskonstanten mit wachsendem sterischen Anspruch an den Zn-Atomen ist zu bemerken.

Die Trimethyl-substituierte Zn_4O_4 -Struktur (**6c**) weicht in der Tabelle 6 von den Daten der Phenyl-Verbindungen ab. Die Vergleichbarkeit zu **4a** und **4b** [Me_3SnOZnR]₄ (R = Me, Et), ist nicht nur bezüglich der ^{119}Sn -NMR-Resonanzsignale gegeben, sondern auch die charakteristischen Kopplungskonstanten sind sehr ähnlich (Tabelle 6).¹³⁸ Das MS(EI)-

Massenspektrum von **6a**, **6b**, **6c** und **7** ergibt Molekülfragmente mit typischem Sn_4 -Isotopenmuster, die den tetrameren Molekülfragmenten entsprechen.

Tabelle 6. Charakteristische NMR Daten für das Zn-R Inkrement (R= Me, Et, $t\text{Bu}$) der Verbindungen **6a**, **6b**, **6c** und **7**

Precursor	$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (ppm)	$ J(^{13}\text{C} \ ^{117/119}\text{Sn}) $ (Hz)	$^1\text{H}^a / ^{13}\text{C}^b$ (ppm) Zn-R
$[\text{Ph}_3\text{SnOZnMe}]$ (6a)	-61.74	48.15 / 50.30	-0.78 ^a / -1.24 ^b
$[\text{Ph}_3\text{SnOZnEt}]$ (6b)	-49.74	37.85 / 35.15	$\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_3$: ^a 0.82 / 1.15 $\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3}$: ^b 0.73 / 13.20
$[\text{Me}_3\text{SnOZn}^t\text{Bu}]$ (6c)	143.41	180.18 / 192.46	$\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$: 1.26 ^a / 21.09 ^b $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$: 34.10 ^b
$[\text{Ph}_3\text{SnOZn}^t\text{Bu}]$ (7)	-42.26	24.73 / 29.34	-0.78 / 0.32
Ph_3SnOH (5)	-81.55	21.90 / 26.64	-
Me_3SnOH (1)	105.70	190.45 / 203.85	-

Für eine kristallographische Analyse geeigneten Einkristalle von Precursor **6a** und **6c** wurden durch langsames Abkühlen einer Toluollösung auf -20 °C gewonnen (Abbildung 26). Ausgewählte Abstände und Winkel von **6a** sind in Abbildung 26c zusammengefasst. Im leicht verzerrten Zn_4O_4 -Cluster sind die Zn–O–Zn Winkel etwas kleiner als 90°(86-87°). Die Zn–O Abstände liegen im Bereich der charakteristischen Bindungslängen für endocyclische Zn–O-Bindungen.^{142, 143} Dabei sind die Zn–O-Bindungen etwas kürzer als die in **4a** und **4b** berichteten 2.07 – 2.10 Å.¹³⁸⁻¹⁴⁴

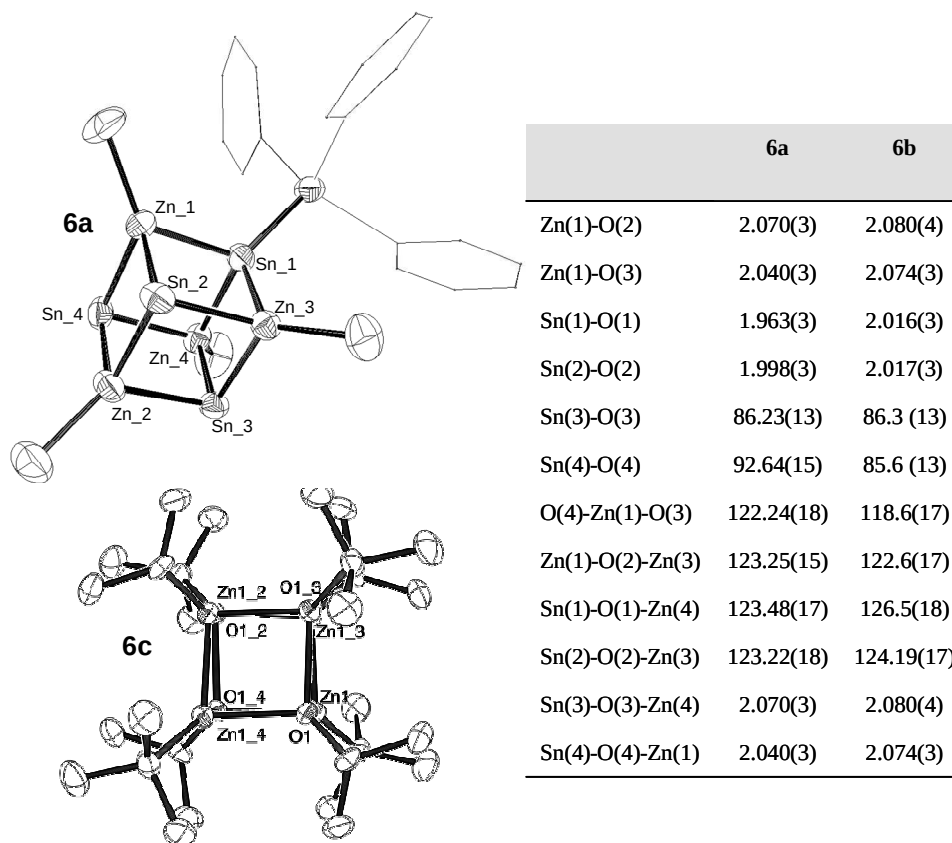


Abbildung 26. Molekülstrukturen sowie ausgewählte Abstände [Å] und Winkel[°] von **6a** und **6c**. Schwingungsellipsoide (außer C-Atome) sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet (zusätzliche Daten im Anhang in Tabelle A3 und A4).

Die Verbindung $[\text{Me}_3\text{SnOZn}^t\text{Bu}]_4$ **6c** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Aba2*, während **6a** in der triklinen Raumgruppe *P-1* vorliegt. Die Molekülstrukturen von **6a** und **6c** sind in Abbildung 26 gezeigt und die wichtigsten Bindungsinformationen zusammengefasst. Bemerkenswerterweise sind lediglich die Sn(2)-O(2)-Zn(3) und Sn(2)-O(2)-Zn(3) Winkel kleiner, vermutlich wegen dem erhöhten sterischen Anspruch an den Zinkatomen. Kryoskopische Experimente bestätigten die tetramere Struktur auch in Lösung (Benzol).

3.2.2. Thermische Zersetzung der SSPs 6a-c und 7

Zunächst sollten die Eigenschaften der Precursoren **6a**, **6b**, **6c** und **7** während der thermischen Zersetzung untersucht werden. TGA/DTG-Kurven von **6a**, **6b**, **6c** und **7** wurden in trockener synthetischer Luft (20% O₂, 80% N₂) unter Standardbedingungen von Raumtemperatur bis auf 600 °C aufgenommen (Heizrate 5 K/min von 25 to 600°C). Der Massenverlust wurde während des Heizprozesses detektiert. In Abbildung 27 ist der TGA/DTG-Graph von Precursor **6a** gezeigt. Das Zersetzungsmaximum liegt bei 183 °C und der Hauptmassenverlust ist in dem Temperaturbereich zwischen 183 und 251 °C. Erwähnenswert sind die ähnlichen Eigenschaften zu dem reinen organosubstituierten Zn₄O₄-Kuban **3** [^tBuOZnMe]₄ (242-263°C).¹⁴⁵ Von den Zersetzungseigenschaften her sind daher die Phenylzinn-substituierten SSPs geeignete Precursoren. Die thermogravimetrische Analyse von **6b** ergibt ein Zersetzungsmaximum bei 265°C, **7** dagegen bei 262 °C. Alle TGA-Daten sind im Anhang in Abbildung A10 angefügt.

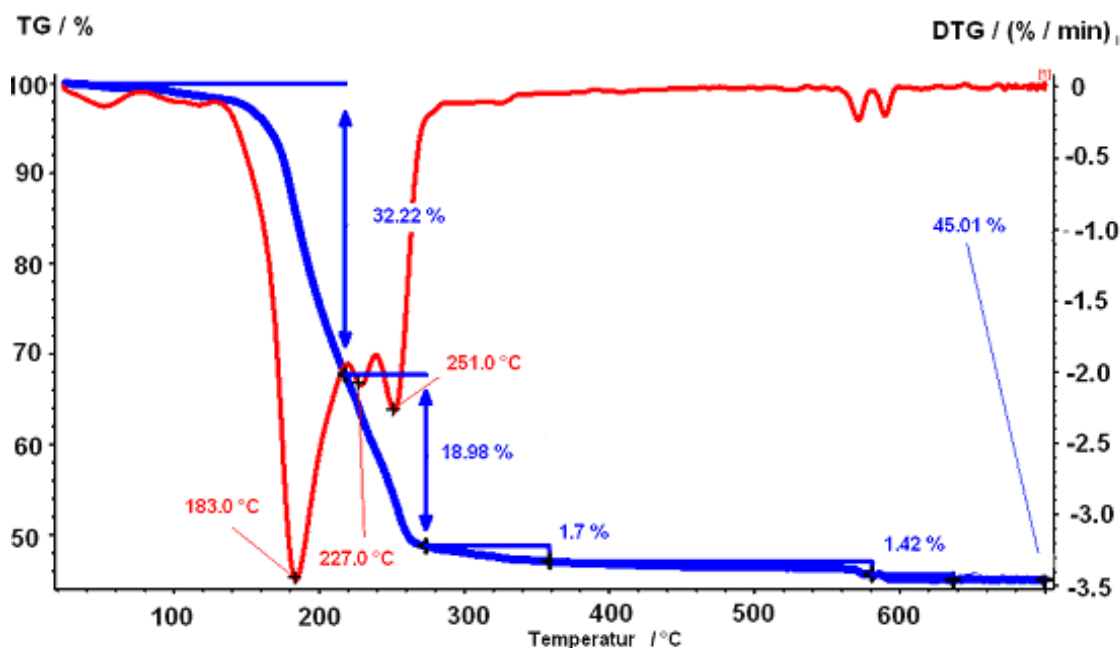


Abbildung 27. TGA/DTG-Graphen für die thermische Zersetzung von **6a** unter trockener synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5 K/min von RT auf 600 °C.

Dagegen sieht man in Abbildung 28 eine vergleichsweise niedrige Zersetzungstemperatur für den SSP **6c** (145.3 °C). Die Verbindung zersetzt sich in einem Schritt unter der Eliminierung von flüchtigen Organozinnguppen. Wie bei der TGA/DTG-Analyse von **4a** und **4b** besteht ein großer Unterschied zwischen der berechneten (66.18%) und der erhaltenen Restmasse

(55.12 %). Der Grund ist, wie schon bei SSPs **4a** und **4b** beobachtet, die Flüchtigkeit der Me_3Sn -Gruppe.

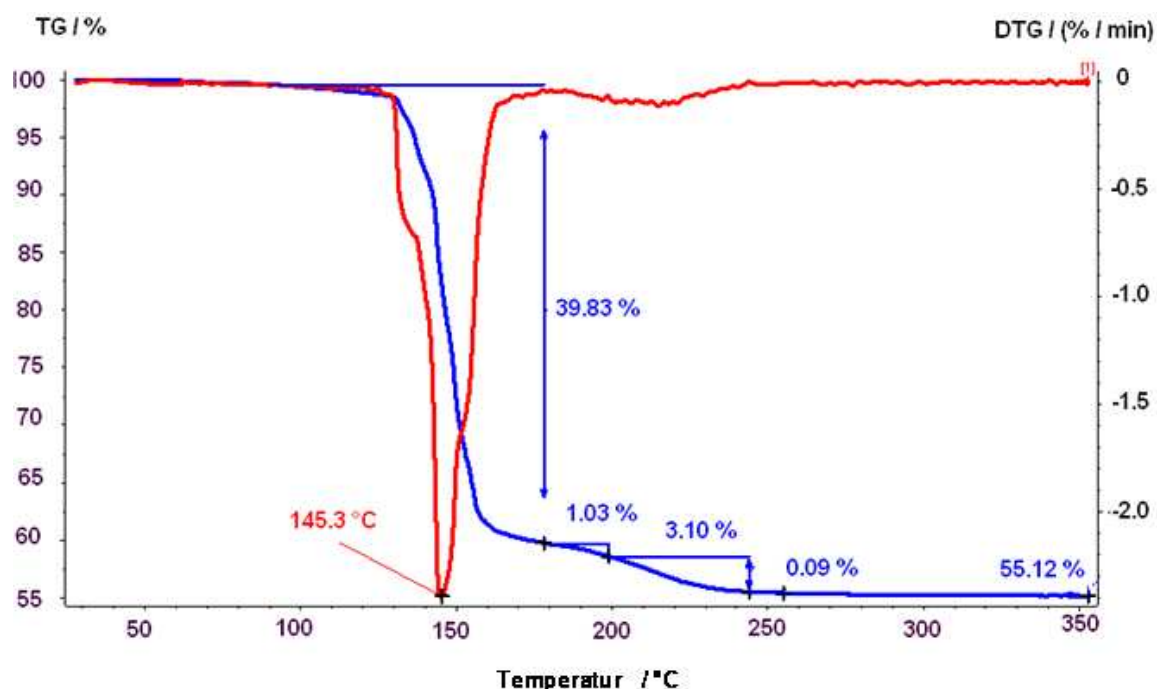


Abbildung 28. TGA/DTG-Graphen für die thermische Zersetzung von **6c** unter trockener synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5 K/min von RT auf 350 °C

3.2.3. Charakterisierung der Materialien nach thermischer Zersetzung der Precursoren **6a-c** und **7**

Der metastabile Charakter von **6a** und die vergleichsweise niedrige Degradierungstemperatur machen **6a** zu einem vielversprechenden Kandidaten für die Präparation von ZnO-basierten Halbleitermaterialien und dünnen Filmen. Verbindungen **6a**, **6b** und **7** ähneln sich in den resultierenden Materialien nach der Zersetzung. Deshalb wird in diesem Kapitel exemplarisch die Zersetzung und Charakterisierung von $[\text{Ph}_3\text{SnOZnMe}]_4$ **6a** und $[\text{Me}_3\text{SnOZn}^t\text{Bu}]_4$ **6c** beschrieben, um die charakteristischen Eigenschaften der gesamten Versuchsreihe darzulegen.

In Abbildung 29 sind die Pulverdiffraktogramme von **6a** nach thermischer Zersetzung bei 600 °C (2h, Heizrate 5 K/min) mit unterschiedlichen Temperierungszeiten (2 h, 6 h, and 36 h) gezeigt. Alle gemessenen Reflexe können Zn_2SnO_4 (ICDD PDF für Zn_2SnO_4 74-2184) zugeordnet werden, und der Zinkstannat-Anteil erhöht sich mit der Kalzinierungsdauer.

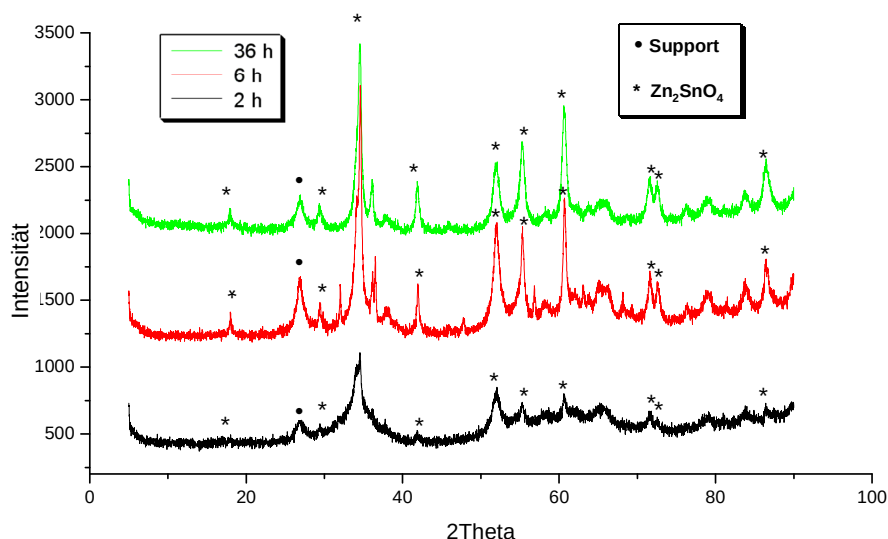


Abbildung 29. Pulverdiffraktogramm erhalten aus der thermischen Zersetzung von **6a** unter trockener synthetischer Luft RT → 600 °C (2h) Heizrate 5 K/min; nach 2 h, 6 h, and 36 h.

Wird die Heizrate auf 30 K/min bei gleichzeitiger Konstanzhaltung aller anderer Zersetzungsparameter (20% O₂, 80% N₂; von 25- 600°C) erhöht, ist nach 36 h die Bildung von SnO₂ zu beobachten. SnO₂ konnte im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden (siehe Anhang), sowie über ¹¹⁹Sn {¹H} MAS-NMR-Spektroskopie (Abbildung 30) gezeigt werden. Während nach 2h als einziges Resonanzsignal das von Zn₂SnO₄ zu beobachten war ($\delta = -472$ ppm), ist nach 36 h eine chemische Verschiebung von $\delta = -605$ ppm für SnO₂ zu beobachten.¹⁴⁶

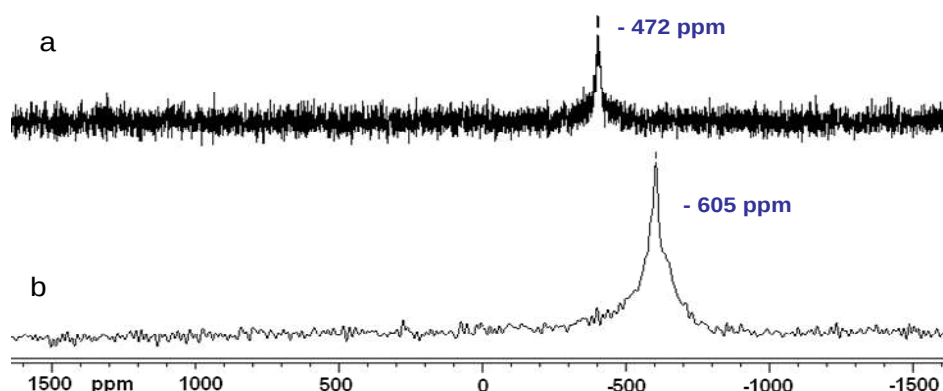


Abbildung 30. (a) ¹¹⁹Sn{¹H} MAS-NMR-Spektrum aus den Zersetzungsprodukten erhalten aus der Degradierung von **6a** unter trockener synthetischer Luft bei T_{max} = 600 °C (2h mit 30 K/min) entspricht Zn₂SnO₄ und (b) T_{max} = 600°C für 36 h (30 K/min) entspricht SnO₂.

Nach jeder thermischen Zersetzung wurden der Zinn- und Kohlenstoffgehalt durch ICP-OES und Elementaranalyse ermittelt, diese Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Um den Einfluss zwischen Kalzinierungszeit und Sn- bzw. C-Gehalt zu ermitteln, wurden unterschiedliche Zersetzungbedingungen getestet. Wie bei der Thermolyse von **6c** ist der flüchtige Charakter der Me_3Sn -Gruppe zu erkennen. Somit lässt sich die abnehmende Sn-Konzentration bei gleichzeitigem Sinken der Kohlenstoff-Anteile in den Materialien des eingesetzten Precursors **6c** bei langen Heizzeiten erklären (5 K/min). **6a** und **6b** mit sterischen Phenylgruppen an den Zinnatomen zeigten ein weniger flüchtiges Verhalten. Somit ergaben sich aus den Precursoren **6a** und **6b** ZnO-basierte Nanomaterialien mit konstanten Zinnkonzentrationen (Tabelle 7). Demzufolge sind (**6a**, **6b** und **7**) gute molekulare Precursoren für die kontrollierte Herstellung von Zn_2SnO_4 (Abbildung 29).

Tabelle 7. Kohlenstoffgehalt (Gew%, Elementaranalyse) und Sn-Konzentration (Gew %, ICP-OES) von den Materialien nach Zersetzung von **6a** und **6c** unter trockener synthetischer Luft RT $\rightarrow$ 600°C (Heizrate 5K/min) mit unterschiedlichen Temperierungszeiten.

SSP	Temperierungszeit (h)	0	2	4	6	12	24	36
6a	Kohlenstoff Gehalt (Gew%) ^a	50.9	1.2	1.0	0.8	0.5	0.4	0.3
	Gew % Sn ^b	26.6	26.3	26.3	26.3	26.2	26.2	26.2
6c	Kohlenstoff Gehalt (Gew%) ^a	27.8	0.5	0.3	0.1	0.05	0.05	0.05
	Gew % Sn ^b	39.3	38.5	37.1	35.7	32.0	29.9	27.2

Außer durch PXRD-Untersuchungen konnte Zn_2SnO_4 auch im Festkörper-NMR-Spektrum festgestellt werden. Aus dem $^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ MAS-NMR-Spektrum in Abbildung 30 war zu entnehmen, dass, sobald man **6a** unter trockener synthetischer Luft bei $T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$ (für 2 h mit 30 K/min) zersetzt, Zn_2SnO_4 gebildet wurde. Kalziniert man dagegen bei $T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$ für 36 h (30 K/min), wurde SnO_2 (Kassiterit, Zinnstein) erhalten. Es kommt also zu einer Phasenseparation bei hohen Heizraten und langen Temperierungszeiten (Bildung von ZnO und SnO_2 , gezeigt im Anhang in Abbildung A11). Wie schon erwähnt bieten SSPs **6a** und **6b** konstanten Sn-Gehalt während der Zersetzung, auf Grund der unflüchtigen Phenylzinngruppen. Aus Tabelle 7 ergibt sich darüber hinaus eine erhöhte C-Konzentration nach Kalzinierung. Die sterischen anspruchsvollen Phenylgruppen führen trotz Thermolyse bei 600°C zu einem Kohlenstoffanteil über 1 Gew% in den resultierenden Proben. Erst nach 36 h Temperierungszeit bei 600°C konnte der C-Anteil auf 0.3 Gew% gesenkt werden. Kohlenstoffverunreinigungen unter 0.5 Gew% sind jedoch für Halbleiteranwendung in dünnen Filmen nötig. Allerdings ist der Energie- und Zeitaufwand mit 36 h zu hoch. TEM-Aufnahmen (Abbildung 31) von den ZnO -basierten Nanomaterialien nach der thermischen Behandlung der Precursoren **6a**, **6b**, **6c** und **7** unter trockener synthetischer Luft zeigten keinen signifikanten Unterschied. Für das Material aus **6a** getempert bei 600°C für 2 h konnte eine starke Agglomerisierung beobachtet werden (Abbildung 31). Die durchschnittliche Partikelgröße von 8-10 nm ist aus den TEM-Bildern zu entnehmen und stimmt mit den PXRD-Daten überein.

Zusätzlich wurden EDX-Untersuchungen der resultierenden Materialien durchgeführt. Dabei wurden bei unterschiedlichen Zersetzungsmethoden der Precursoren **6a**, **6b**, **6c** und **7** Zinn, Zink und Sauerstoff in den Nanomaterialien nachgewiesen (siehe Anhang in Abbildung A12). Die Reinheit der Proben wurde mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht und festgestellt (siehe Anhang). Im IR-Spektrum sind zwei charakteristische Banden zu erkennen: Sn–O und Zn–O Streckschwingungen bei $1570\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ bzw. $3212\text{--}3640\text{ cm}^{-1}$. Ein Hinweis für das Vorhandensein von OH-Gruppen oder Carbonaten konnte nicht gefunden werden.

Die REM-Element-Mapping-Aufnahmen (Abbildung 32) bestätigten die homogene Verteilung von Zinn und Zink in den Proben nach Zersetzung von **6a** ($25\text{--}600^\circ\text{C}$, 2 h, 5 K/min). Die Homogenität der Proben erhalten aus **6a**, **6b**, **6c** und **7** wurde ebenfalls detailliert und umfassend mittels REM-Element-Mapping und ICP-OES-Untersuchungen festgestellt.

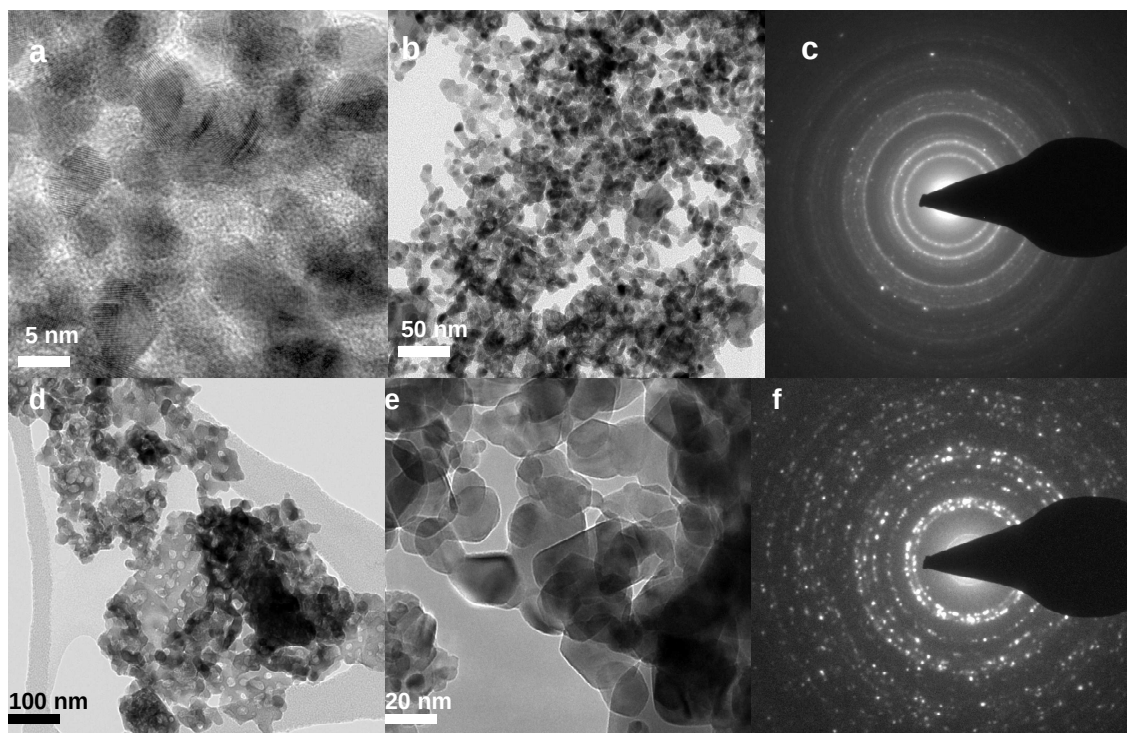


Abbildung 31. (a, b) TEM-Aufnahmen und (c) Beugungsbild der Probe nach Zersetzung von **6a** (RT $\rightarrow$ 600 °C, 2h, 5 K/min, (d, e) ZnO-basierte Materialien nach Zersetzung von **6c** (RT $\rightarrow$ 600 °C, 2h, 5 K/min), (f) das dazugehörige Beugungsbild.

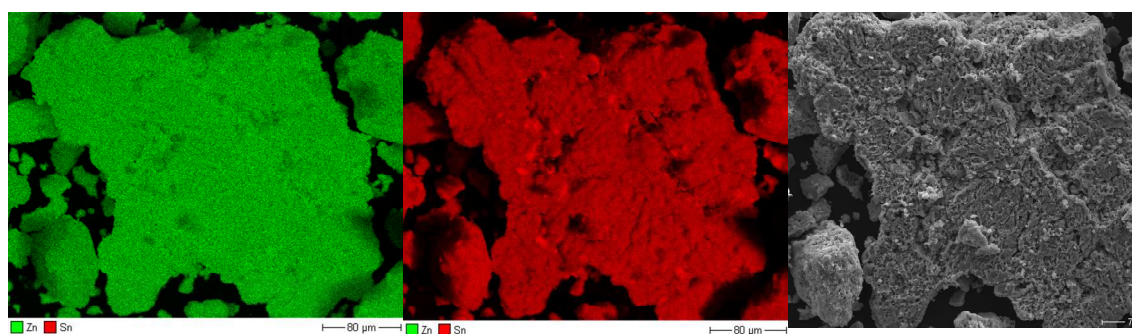


Abbildung 32. REM-Element-Mapping-Aufnahmen von einer Sn-haltigen ZnO-Probe, erhalten durch die Zersetzung von **6a** (RT $\rightarrow$ 600°C, 2h, Heizrate 5 K/min)

3.2.4. Anwendung von 6-7 für die Herstellung von TCO-Filmen

Um Sn-dotiertes Zinkoxid mit definierten Sn-Konzentrationen aus den beschriebenen Precursoren herzustellen, wurden die SSPs **6a**, **6b**, **6c** und **7** (0.5-5 Gew% Sn) als Additiv mit **3** [^tBuOZnMe]₄ gemischt. SSP **3** diente als Matrix und der Zinnanteil konnte so gezielt kontrolliert werden.²⁰

Dünne Filme wurden durch Spin-Coating der SSPs **6a**, **6b**, **6c** und **7** mit **3** in Toluol auf Silicium Wafern unter Stickstoffatmosphäre (O₂ < 1 ppm, H₂O < 6 ppm) hergestellt. Dabei wurden 250 µl Lösung aus (**6a-c** bzw. **7** und **3**) auf das Substrat gegeben und mit 1000 rpm getrocknet. Die kristalline Zusammensetzung der dünnen Filme wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Es waren lediglich Reflexe für ZnO zu erkennen. Es ist keine Phasenseparation zu erkennen und die Sn-Atome sind gut in das ZnO-Gitter integriert (Abbildung 33).

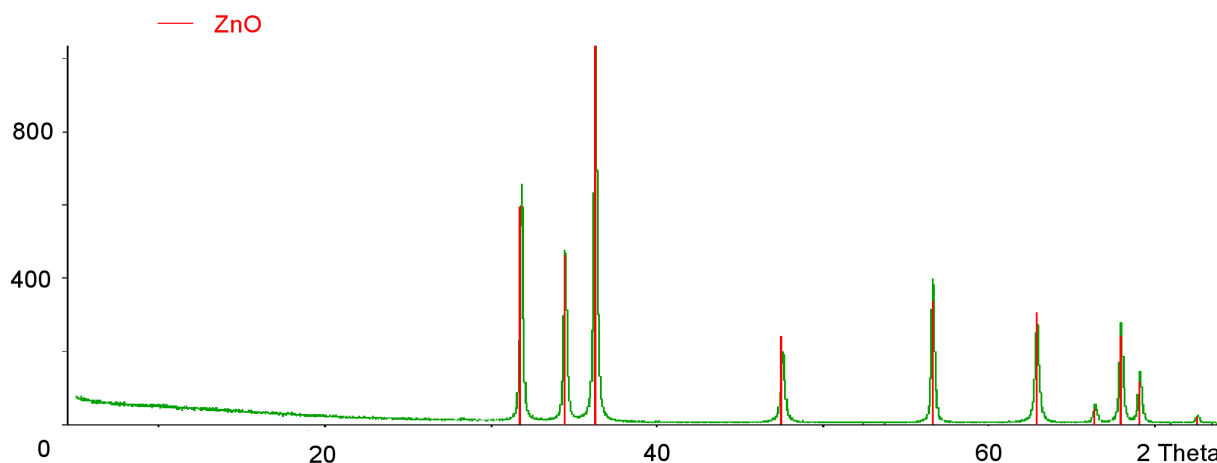


Abbildung 33. Pulverdiffraktogramm der hergestellten dünnen Filme von Sn-dotiertem ZnO auf Si-Wafern, hergestellt aus **6a** (1.5 Gew% Sn) und **3** [^tBuOZnMe]₄; RT → 350 °C [ICDD PDF für ZnO 75-1526].

Die Sn-dotierten ZnO-Schichten besitzen hohe optische Transparenz, was in Abbildung 34 zu sehen ist. Die Sn-dotierten ZnO-Schichten (1.5 Gew% Sn, entsprechend 1.8×10^{-4} mol (**6a**) und 1.3×10^{-3} mol(**3**)) weisen nach thermischer Zersetzung bei $T_{\text{max}} = 350$ °C eine Transparenz von über 70 % auf. Die dünnen Filme mit unterschiedlichen Sn-Konzentrationen von 0.5 bis 5 Gew% Zinn sind 40-70 nm dick (ermittelt mittels Ellipsometrie).

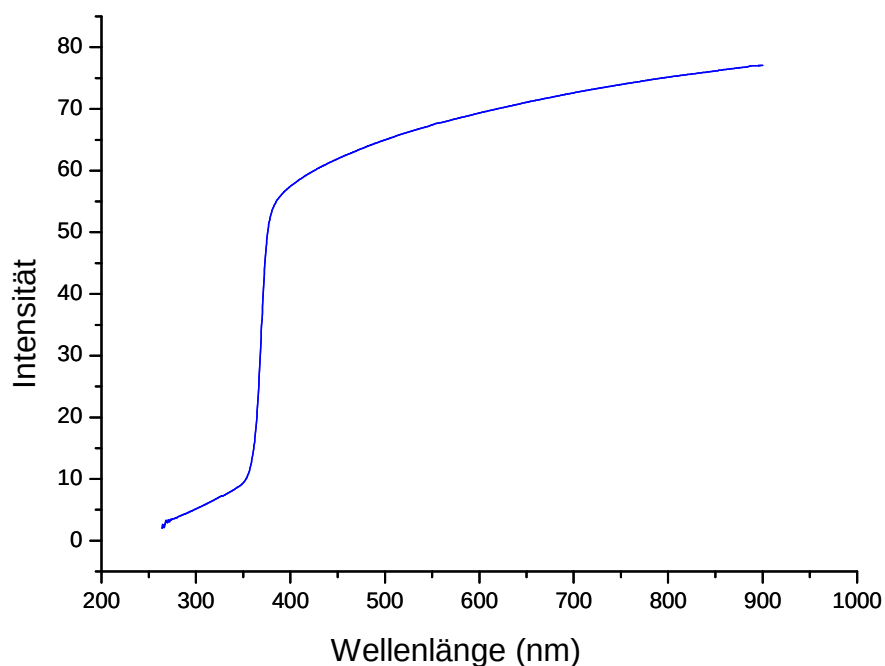


Abbildung 34. UV-vis-Spektrum von der Sn-dotierenden ZnO-Schicht (1.5 Gew% Sn), die durch Auftragung einer Toluol-Lösung auf eine Glasplatte mittels Spin-Coating und anschließender Zersetzung (2 h bei $T_{\max}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$) erhalten wurde.

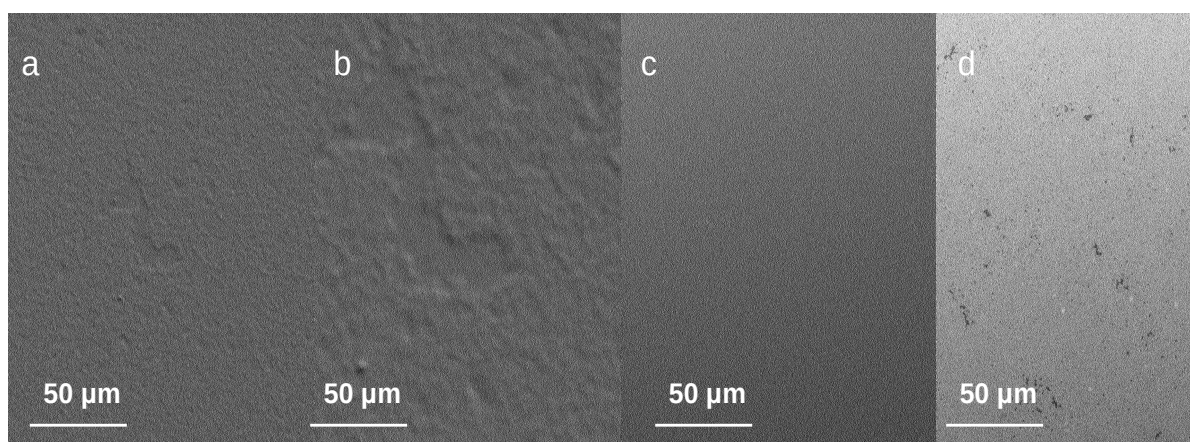


Abbildung 35. REM-Aufnahmen der hergestellten dünnen Filme von Sn-dotiertem ZnO auf Si-Wafern, aus **6a** (a), **6b** (b), **6c** (c), **7** (d) (1.5 Gew% Sn) und **3** [$t\text{BuOZnMe}$]₄; RT → $T_{\max}=350^{\circ}\text{C}$, 2h) hergestellt.

REM- und AFM- Aufnahmen (Atomkraftmikroskop) der dünnen Filme zeigten ihre Homogenität und führten nach thermischen Behandlung zu kompakten Sn-dotierten ZnO-Schichten mit flacher Morphologie. Wie die REM-Aufnahmen zeigten, sind die Filme amorph und ihre hohe optische Transparenz in Abbildung 33-36 zu sehen.

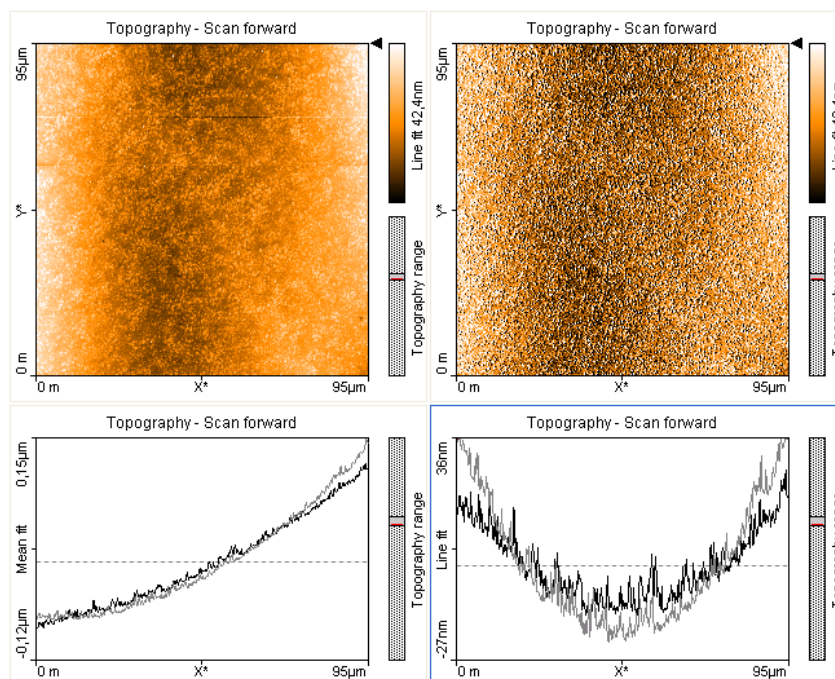


Abbildung 36. AFM-Aufnahmen der dünnen Filme von Sn-dotierten ZnO auf Si-Wafern aus **6a** (1.5 Gew% Sn) und $[^t\text{BuOZnMe}]_4$; RT $\rightarrow$ $T_{\text{max}} = 350^\circ\text{C}$, 2h)

Die dünnen Filme, die nach der Kalzinierung der aufgetragenen Schichten erhalten wurden, zeigten hervorragende Haftung auf den Si-Substraten. Aus den AFM-Aufnahmen ist die gute Filmqualität mit flacher Topologie ersichtlich. Die elektronische Effizienz der dünnen Sn-dotierten ZnO-Filme wurde untersucht und in Tabelle 8 zusammengefasst.

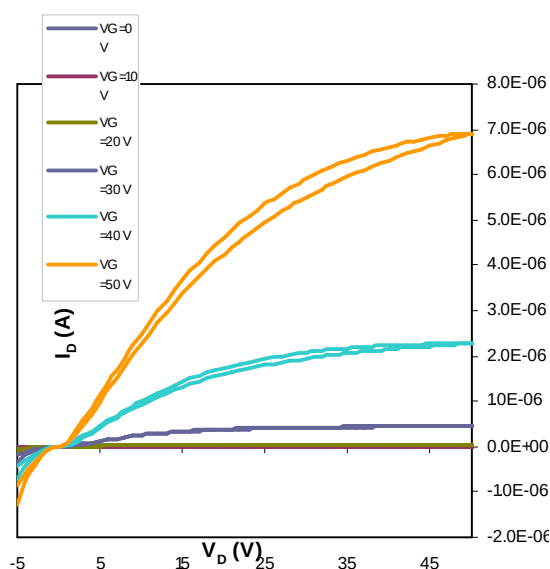


Abbildung 37. Drain-Strom vs Drain-Source-Spannung (I_D - V_D)-Output-Charakteristika Sn-dotierten ZnO auf Si-Wafern aus **6a** (1.5 Gew% Sn) und **3** $[^t\text{BuOZnMe}]_4$; RT $\rightarrow$ 350°C .

Die Sn-dotierten Dünnschichttransistoren, die bei 350 °C hergestellt wurden, zeigten die besten FET-Charakteristika. Filme, die bei Temperaturen unter 350 °C hergestellt wurden, waren nicht homogen. Die besten Werte ergaben eine Elektronenmobilität von $\mu = 0.016 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und ein *On-Off*-Verhältnis von 10^5 (Tabelle 8). Eine Erhöhung der Temperatur (> 350 °C) führte zu keiner Verbesserung der Filmqualität (Abbildung 37). Die elektrischen Eigenschaften der Materialien, die von den Phenylzinn-SSPs **6a**, **6b** und **7** erhalten werden konnten, sind schlechter als die, die aus den Methylzinn-SSPs **4a**, **4b** und **6c** zugänglich waren. Die Halbleitereigenschaften der dünnen Filme aus unterschiedlichen SSPs sind in Tabelle 8 gegenübergestellt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass heterobimetallischen Sn/Zn SSPs mit höherem sterischen Anspruch sowohl am Zinn (**6a**, **6b** und **7**) als auch am Zink (**6c**) erfolgreich synthetisiert werden konnten. Um die Einflüsse der organischen Reste auf die resultierenden Materialeigenschaften nach der Zersetzung zu prüfen, wurden alle Verbindungen unter diversen Zersetzungsbedingungen zersetzt und miteinander verglichen.

Tabelle 8 . Elektrische Effizienz der TFTs aus den unterschiedlichen Precursoren **4a**, **6a** und **6c** (1.5 Gew%) und **3** bei 350°C.

Precursor+3 (1.5 Gew% Sn)	Temperatur (°C)	$\mu_{\text{FET}} (\text{cm}^2/\text{Vs})$	$I_{\text{on}} (\text{A})$	$I_{\text{on/off}} (\text{A})$
4a	350	1.0×10^{-1}	3×10^{-4}	1.0×10^4
6a	350	1.6×10^{-2}	3×10^{-5}	1.0×10^5
6c	350	1.0×10^{-1}	1×10^{-5}	1.0×10^3

Der Einsatz der SSPs **6a**, **6b** und **7** mit sterischen Phenylgruppen am Zinnatom führte nicht zu Verlusten an Zinn, wie dies bei den (Alkyl)methylzinn-substituierten-Zink-Clustern **4a** und **4b** zu beobachten war. Nach der thermischen Zersetzung der Verbindungen ist noch ein relativ hoher C-Gehalt vorhanden und die Reduzierung der C-Verunreinigungen erforderte relativ langes Kalzinieren (36 h) bei 600 °C. Dies war für alle phenylsubstituierte SSPs der

Fall (**6a**, **6b** und **7**). Schließlich wurden dünne Filme von Sn-dotierten ZnO-Materialien gefertigt durch Spin-Coating auf Si-Wafern. Die resultierenden Filme waren nach thermischer Behandlung ((1.5 Gew% Sn) und **3** [^tBuOZnMe]₄; RT → 350 °C, 2 h) homogen und besaßen eine kompakte Morphologie. Die elektronische Effizienz der Phenyl-SSPs ($\mu = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, mit einem *On-Off*-Verhältnis von 1.0×10^3) ist geringer, als die der Methyl-Verbindungen, was auf den erhöhten C-Anteil in den Proben zurückzuführen ist. Die Filme aus Precursor **6c** zeigen gute Elektronenbeweglichkeiten von $\mu = 1.0 \times 10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und *On-Off*-Verhältnisse (1.0×10^4) bei 1.5 Gew% Sn-Dotierung (entsprechend $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (**6c**) und $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (**3**)) und sind vergleichbar mit denen erhalten aus **4a** und **4b**. Der Gedanke liegt nahe, dass Phenyl ein ungünstiger Substituent ist. Viel geeigneter erscheint ein Cyclohexylzinn-, *tert*-Butylzinn-Isopropylzinn-Precursor. Begünstigt durch β -H-Eliminierung in der Gasphase könnte die Eliminierung der organischen Reste bei niedrigeren Temperaturen vollständig und definiert ablaufen.¹⁴⁷ Jedoch führte die Umsetzung von den jeweiligen Trialkylzinnhydroxiden mit den entsprechenden Dialkylzinn-Spezies **2a** und **2b** zu undefinierten, polymeren Zinn-Clustern.

3.3. Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Zweikomponenten Sn-dotierten ZnO-Materialien als Dünnschichttransistoren

3.3.1. Dotierte Metalloxidpartikel in Kolloiden

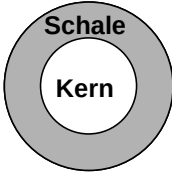
Die Herstellung von monodispersen, leitfähigen Sn-dotierten ZnO Filmen mit definiertem Zinngehalt bei niedrigen Prozesstemperaturen ($T < 200\text{ °C}$) ist das zentrale Ziel dieser Arbeit. In den vorangehenden Kapiteln wurde das SSP-Konzept zur Darstellung definierter Sn-dotierter ZnO-Materialien beschrieben und zur Herstellung von dünnen Schichten angewandt. In diesem Kapitel wird die Entwicklung von Sn-dotierten ZnO-Nanopartikeln beschrieben. Die milde Umwandlung von leicht handhabbaren Precursoren an der Luft zu Oxidmaterialien wird angestrebt. Weiterhin lassen sich aus den hergestellten ZnO-basierten Nanopartikeln kolloidale Dispersionen herstellen, die wie eine Tinte oder Farbe bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck zu dünnen Schichten verarbeitet werden könnten. In der Zweikomponenten-Methode werden jeweils zwei verschiedene Komponentenvorstufen eingesetzt, um nach der Zersetzung die gewünschten metalloxidische Nanopartikel zu erhalten.

Inspiziert von den Arbeiten über die Herstellung von kobaltdotierte ZnO-Nanokristallen¹⁴⁸ mit Sensorik-Eigenschaften, sollte geprüft werden, ob die Methodik und Präparation auf das Halbleitersystem Zinn und Zink übertragen werden kann. Dabei interessiere ich mich im Rahmen dieser Arbeit für das Sn-dotierte ZnO durch die Hydrolyse und Kondensation von Zinkacetat, Zinnacetat und Tetramethylammoniumhydroxid in verschiedenen Lösungsmitteln. Bei der Zweikomponenten-Methode werden zwei Präparationsmethoden („Dotierungsstrategien“) verfolgt, die sogenannte interne (**A**) und die externe Dotierung (**B**). Bei der internen Dotierung werden gleichzeitig die Vorstufen zu den gewünschten Metalloxiden zersetzt, während es sich bei der externen Dotierung um die konsequente Synthese von Kern-Schale-Nanopartikeln handelt. Tabelle 9 zeigt einen allgemeinen Überblick über die unterschiedlichen Dotierungsmethoden (**A** und **B**) und ihre Charakteristika.

3.3.2. Synthese von dotierten Zweikomponentensystemen (Sn-dotiertes ZnO)

Die Tabelle 9 gibt eine allgemeine Übersicht über die verwendeten Dotierungsmethoden für Zweikomponentensysteme. Im darauffolgenden Kapitel wird jede Präparationsmethode, die entsprechenden Charakterisierungen der resultierenden Nanopartikel, und die Anwendungen als dünne TCO-Schichten im Detail besprochen.

Tabelle 9. Allgemeiner Überblick und Vergleich der internen Dotierung (Methode A) und externen Dotierung (Methode B)

Zweikomponenten-Methoden für dotierte ZnO-Materialien			
	Interne Dotierung (Methode A)	Externe Dotierung (Methode B)	Aufgabenstellung und Schwierigkeiten
Prinzip / Synthese	Konzertierte Zugabe der Reaktanden	Stufenweise Präparation (zwei Reaktionen nacheinander)	Literaturbeispiel ¹⁴⁸ Co-Dotierung von ZnO als Grundlage dieser Studien
Theoretische Struktur	Mischoxidbildung 	Kern-Schale-Struktur 	Problem bei A : Bildung verschiedener Mischoxidphasen; Problem bei B : Inhomogenität, unkontrolliertes Wachstum von Partikeln (polydispers)
Charakterisierung der Nanopartikel	Zusammensetzung (PXR, D, EA, ICP-OES, EDX); Partikelbildung/ Partikelgröße (DLS, TEM)	Zusammensetzung (PXR, D, EA, ICP-OES, EDX) Partikelreifung des Kerns; Schalenwachstum; Wachstumsparameter (DLS, TEM)	Problem bei A : Dynamik des Systems verstehen; Problem bei B : Wachstumsparameter einstellen
Morphologie und Aufbau der Nanopartikel	Form, Größe und homogene Verteilung der Metalle	Identifizierung der Kern-Schale-Struktur	Problem bei A : Homogene Verteilung, ein Produkt; Problem bei B : Beweis Kern- Schale-Struktur
Zielanwendung als dünne TCO- Schichten	Aus kolloidalen Lösungen homogene dünne TCO- Filme herstellen	Kern-Schale- Nanopartikelfilme als Dünnschichttransistoren	Problem: Schichtmorphologie; homogene Schichten aus Nanopartikel

Die interne Dotierung (Präparationsmethode A)

Bei der internen Dotierung werden die zwei Komponentenvorstufen im vorliegenden Fall die Acetate (Zinn(II)- und Zink(II)acetat), gleichzeitig in DMSO, Isopraonol, Ethanol oder n-Butanol gelöst und mit der entsprechenden Menge (bis zu 4 eq.) der Base (Tetramethylammoniumhydroxid, $\text{NMe}_4^+\text{OH}^-$) umgesetzt (siehe Abbildungen 38).

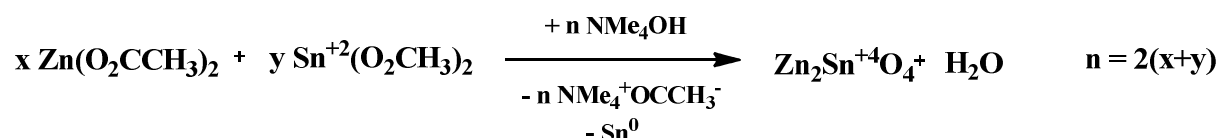


Abbildung 38. Herstellung von Nanopartikeln **8** nach interner Dotierung (Methode A). Dabei entsteht je nach Nucleationsverhalten und Dynamik des Systems (Thermodynamik und Kinetik) ein Mischoxid.

Die externe Dotierung (Präparationsmethode B)

Bei der externen Dotierung (Präparationsmethode B) wurden zunächst die entsprechenden Kern-Nanokristalle in situ gebildet (hier ZnO für **9a** gezeigt in Abbildung 39) Im ersten Schritt wird dabei Zinkacetat im gewünschten Lösungsmittel (z.B. DMSO, Isopropanol, Ethanol oder THF) gelöst und bei Raumtemperatur mit der entsprechenden Menge der Base (NMe_4OH) versetzt. Über einen Zeitraum von 2 h bis 24 h reifen die ZnO-Nanopartikel (Abbildung 39). Dabei ist die Reaktionsdauer neben dem eingesetzten Lösungsmittel ein einflussreicher Parameter für die Eigenschaften der Nanopartikel (z.B. Größe).

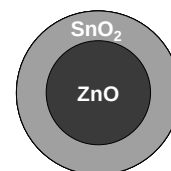
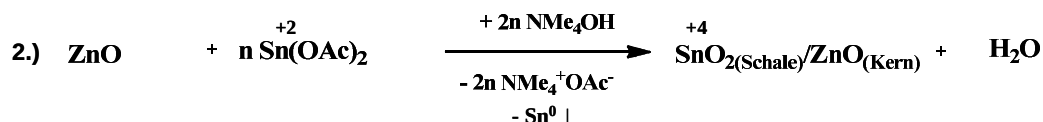
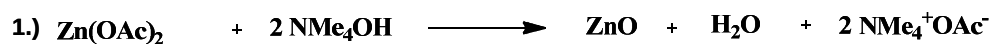


Abbildung 39. (1) Präparation des ZnO-Kerns für **9a** und (2) Präparation der SnO_2 -Schale (**9a**) (Methode B)

Anschließend wird portionsweise Zinnacetat ($\text{Sn}(\text{OAc})_2$) dazu gegeben und wieder mit einer entsprechenden Menge Base versetzt, sodass eine gleichmäßige Abscheidung von Zinnoxid (SnO_2) auf den Zinkoxidpartikeln stattfinden kann (Abbildung 39).

Im Allgemeinen stellt die beschriebene Synthese eine sehr milde Präparationsmethode für die Darstellung von Zn/Sn-Oxidmaterialien dar. Es handelt sich um einen konsekutiven Abscheidungsmechanismus, wobei die ZnO-Partikel den Kern darstellen und die darauf abgeschiedene Schicht die SnO_2 -Schale bildet (**9a**). Die Synthese des inversen Materials mit SnO_2 -Kern und ZnO-Schale (**9b**), erfolgte analog zu **9a**. Wie schon erwähnt bildet **9a** stabilere Kolloide in allen verwendeten Lösungsmitteln (Dimethylsulfoxid, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol). Im Fall von **9b**, entstehen größere Partikel. Eine Agglomeration erfolgt selbst in DMSO innerhalb von 2-3 h und es bilden sich Niederschläge.

Kolloidale Lösungen– Lösungsmiteileigenschaften und Partikelgröße der erhaltenen Kolloide **8**, **9a** und **9b**

Die Präparationen von Zn/Sn-Oxidmaterialien **8**, **9a** und **9b** sind wie bereits beschrieben einfach durchzuführen. Durch Lichtstreuung (Tyndall Effekt) mit Laserbestrahlung können die Nanopartikel in Lösung nachgewiesen werden (für **8,9a** und **9b**, gezeigt für **9a** in Abbildung 40).

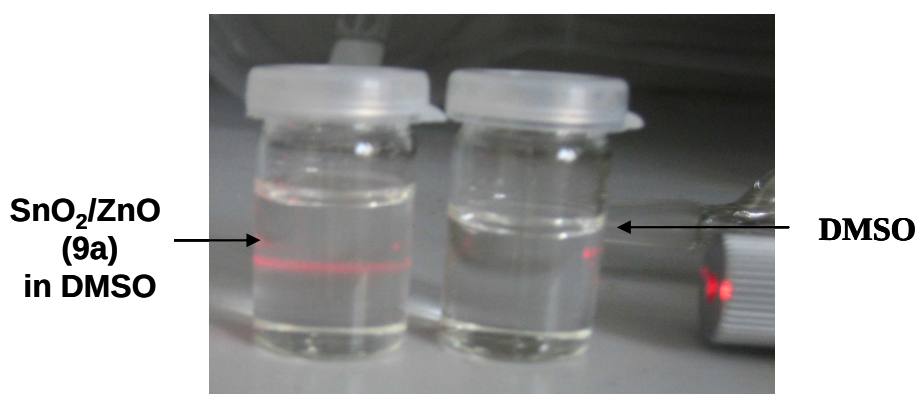


Abbildung 40. Tyndall-Effekt an **9a** Nanopartikeln erhalten in DMSO RT, 2h (Partikelgröße ~ 10 nm)

Es wurden verschiedene Parameter wie die Natur des Lösungsmittels, Reifungszeit, Sn- und Zn-Konzentration sowie Temperatur variiert und ca. 100 Materialien erhalten. In den nächsten Abschnitten werden die wichtigsten Resultate des umfassenden Screenings beschrieben. Jede Probe wurde dabei mehrfach unter gleichen Bedingungen hergestellt und entsprechend

charakterisiert, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Von den kolloidalen Lösungen wird vorausgesetzt, dass sie stabil sind. Stabilität bedeutet in diesem Fall das Verhindern einer weiteren Agglomeration und daraus resultierende Niederschlagsbildung. So spielt, wie in Schema 10 gezeigt, auch die Partikelgröße eine wichtige Rolle. Für die Präparation von dünnen Filmen mit Halbleitereigenschaften ist die Kontrolle der Partikelgröße nötig und die homogene Verteilung der Partikel in der Dispersion. Im Folgenden wird der Zusammenhang aus Stabilität der Kolloide (**8**, **9a** und **9b**) und Partikelgrößen erläutert. Auf die resultierenden dünnen Filme wird schließlich im Kapitel 3.3.4. eingegangen. Auffällig ist die sich ergebende, sehr unterschiedliche Partikelgrößenverteilung bei der Variation des Lösungsmittels. Getestet wurden DMSO, IPA, EtOH, *n*BuOH und THF als Lösungsmittel für die Kolloide **8**, **9a** und **9b**. DMSO ist das Lösungsmittel mit der größten stabilisierenden Funktion.¹⁴⁸ Die Synthese der Kolloide war allerdings auch mit anderen Lösungsmitteln wie EtOH, IPA, *n*-BuOH und THF möglich. Diese stabilisierten die Kolloide jedoch weniger. In DMSO zeigten die Kolloide auch nach monatelanger Lagerung keine Niederschlagsbildung. Die Partikelgröße in Verbindung **8** kann lediglich über die Umgebungstemperatur bei der Zugabe der Edukte gesteuert werden (Abbildung 41b). Dagegen ist bei **9a** und **9b** ein zeitabhängiges Partikelwachstum schon bei Raumtemperatur feststellbar. In Abbildung 41c ist für das Kern-Wachstum in **9a** beispielhaft in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt. In DMSO werden bei der konsekutiven Methode (**B**) die kleinsten Partikel erhalten, in *n*-Butanol die größten (Abbildung 41c). Die Partikel in EtOH und IPA dagegen sind mittelgroß im Vergleich und verhältnismäßig stabil (Tabelle 10). Das Schalen-Wachstum ist bei Raumtemperatur zeitabhängig zu beobachten (Abbildung 41d).

In DMSO werden abhängig von der Reifezeit stets die kleinsten Partikel erhalten (Abbildung 41). Bei der Präparation von **8** dagegen wurde nur ein geringer Lösungsmittelleffekt festgestellt (Abbildung 41a).

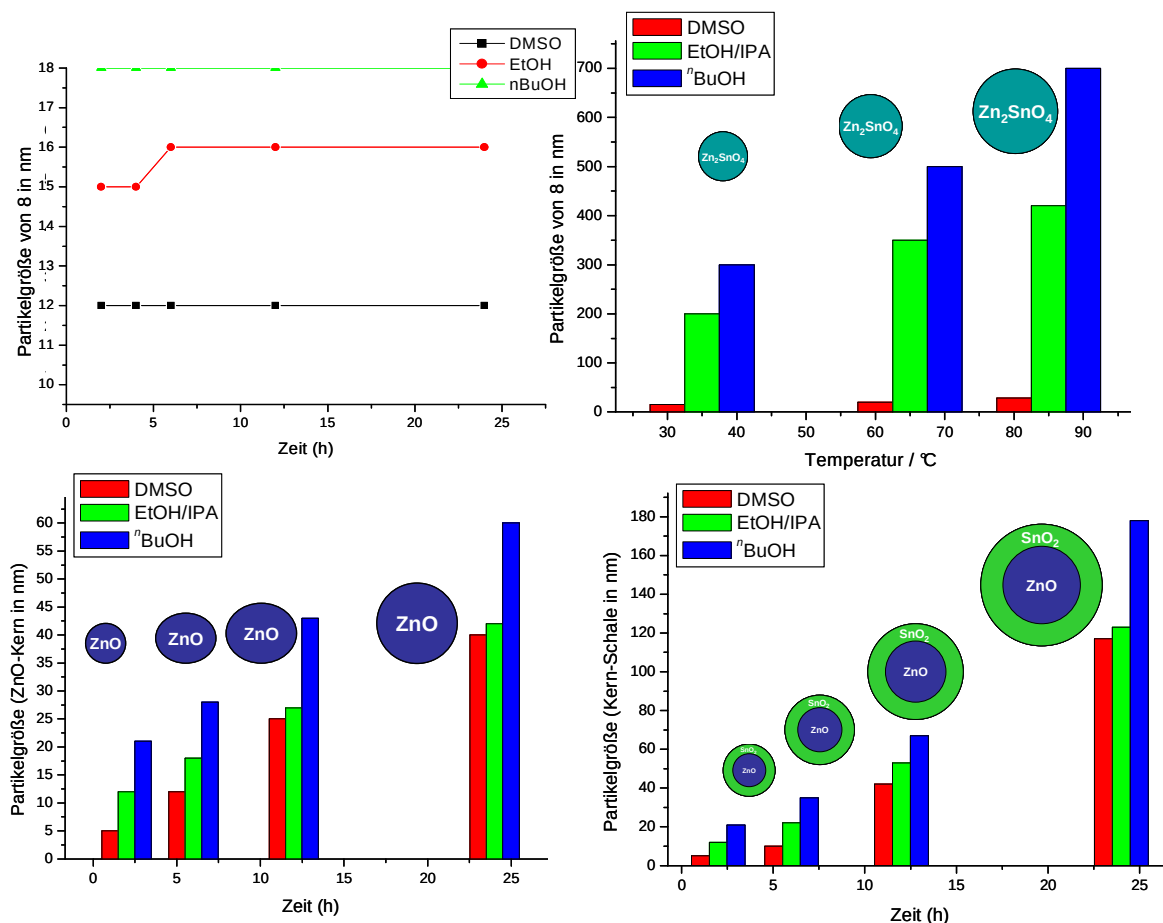


Abbildung 41. Effekt unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Partikelgrößenverteilung für **8** bei (a) RT, (b) Erhitzen (30-90 °C) und für **9a** und **9b** für Kern- und Schalenwachstum (ermittelt durch DLS-Untersuchungen).

Zur besseren Übersicht sind die Befunde in Bezug auf Eigenschaften wie Stabilität der Kolloide und die Fähigkeit dünne Filme auszubilden auf herkömmlichen Substraten (Si-Wafer) in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10. Zusammenfassung der Partikelgrößenverteilung, Stabilität und Qualität der dünnen Partikelfilme hier gezeigt für den ZnO-Kern (**9a**).

Lösungsmittel	Partikelgröße	Stabilität	Filmqualität
DMSO	~ 5 nm	mehrere Monate	sehr schlecht
EtOH / IPA	~ 11 nm	mehrere Tage	sehr gut
nBuOH	~ 20 nm	einige Stunden	gut

Die Kolloide in DMSO zeigen eine erhebliche Langzeitstabilität. Jedoch ist DMSO aufgrund seines hohen Siedepunkts und seiner hohen Polarität schlecht geeignet als Lösungsmittel für die Anwendung als dünne Filme durch Spin-Coating-Beschichtung. DMSO besitzt eine höhere Dichte als Wasser¹⁵⁰ ($1,10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und erschwert durch den stark polaren Charakter die erwünschte gleichmäßige Filmbildung beim Rotieren während des Spin-Coatings (Details im Kapitel 3.3.4.). Auch alternatives Dip-Coating ergab keine homogenen Filme. Die Benetzung und Haftung auf dem Substrat ist unregelmäßig und die Morphologie der erhaltenen dünnen Schichten somit inhomogen und ungeeignet für die geplante Anwendung. Die in *n*-BuOH hergestellten Partikel ergeben zwar homogene Filme aus großen Partikeln (ab 20 nm), jedoch bringt das Lösungsmittel zusätzlich C-Verunreinigungen in das System und die erwünschte Bildung einer amorphen Filmstruktur blieb aus. Die beste Schichtmorphologie wurde aus mittelgroßen Partikeln mit guter Haftung aus EtOH und IPA erhalten. Nanopartikel in IPA und EtOH hergestellt sind gleich groß und ergeben sehr homogene, glatte Nanopartikelfilme (Abbildung 42, Kapitel 3.3.4.). In THF dagegen konnten nur sehr inhomogene Filme erhalten werden und die Partikelgrößenverteilung in Lösung ist sehr breit. Den Schichteigenschaften der dünnen Nanopartikelfilme ist ein eigenes Kapitel gewidmet (Kapitel 3.3.4.). An dieser Stelle sind die allgemeinen Parameter nur erwähnt, um die Wahl der Lösungsmittel besser einordnen und verstehen zu können.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich in EtOH und IPA eine mittlere Partikelgrößenverteilung (von 11 nm bis 60 nm) und Stabilität von ca. 2 Monaten ergibt. Die aus EtOH und IPA hergestellten Nanopartikelfilme zeigten sehr gute, amorphe Filmqualität.

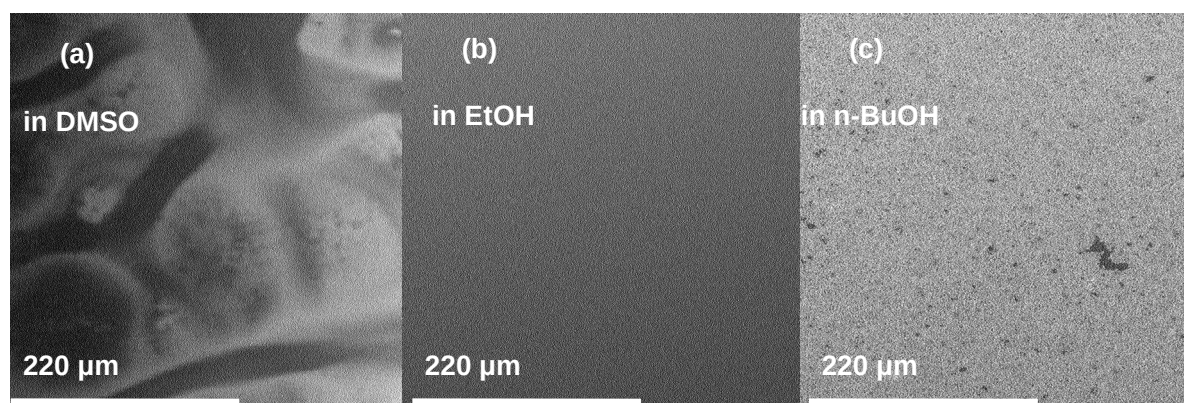


Abbildung 42. REM-Aufnahmen von dünnen Schichten aus den Kolloiden **9a** auf Si-Wafern (entsprechende REM-Bilder zu **8** und **9b** befinden sich im Anhang).

3.3.3. Charakterisierung von Zweikomponenten Sn-dotierten ZnO-Materialien

Um die entstandenen Nanopartikel zu charakterisieren, wurden gängige Methoden zur Festkörperanalyse wie die Elektronenmikroskopie und Röntgenbeugung verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit, wurde weiterhin der Schwerpunkt auf Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Dynamische Lichtstreuung (DLS), Transmissionsspektroskopie (UV-vis), Photolumineszenz (PL) und auch Rasterelektronenmikroskopie (REM-Element-Mapping) gelegt. Die zwei unterschiedlichen Dotiermethoden wurden zunächst miteinander bezüglich der resultierenden Partikel verglichen, sowie die Herstellung von dünnen Nanopartikelfilmen wurde untersucht. Die Zwei-Komponenten-Methoden werden schließlich dem SSP-Konzept gegenübergestellt. Dabei werden die Methoden, die hergestellten Partikel und Materialien und die dünnen TCO-Filme verglichen. Dies ist wichtig, um Vor- und Nachteile der Methoden herausarbeiten zu können.

Charakterisierung von 8

Die chemische Zusammensetzung der kristallinen Nanomaterialien nach interner Dotierung wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Die gemessenen Reflexe von **8** können eindeutig Zn_2SnO_4 (ICDD für Zn_2SnO_4 74-2184; Abbildung 43) zugeordnet werden.

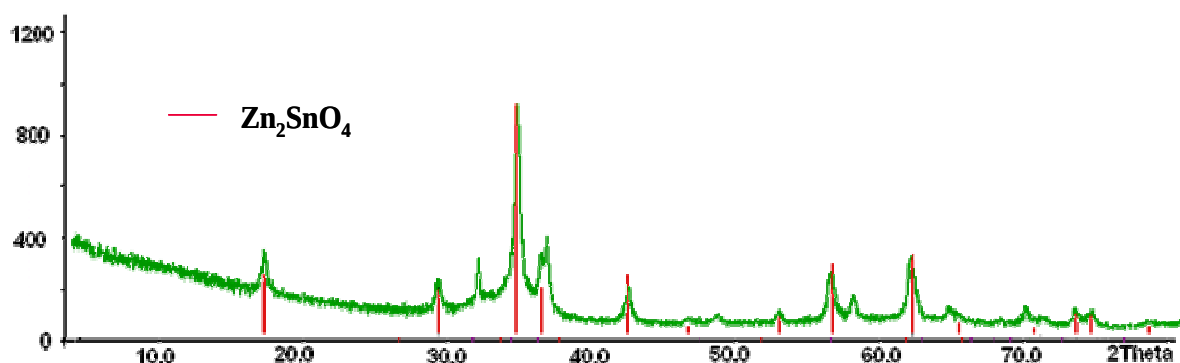


Abbildung 43. Pulverdiffraktogramm der Probe (**8**) erhalten in Isopropanol, zentrifugiert, gewaschen mit Hexan, RT $\rightarrow$ 100°C (2h), (ICDD für Zn_2SnO_4 74-2184).

Eine mögliche Abhängigkeit zwischen Sn-Konzentration und dem Partikelwachstum wurde durch die Variation der Zinnacetat-Konzentration untersucht. Es zeigte sich im DLS-

Experiment, dass sich die Partikelgrößenverteilung bei RT unverändert blieb. Zn_2SnO_4 erschien dabei als einzige kristalline, anorganische Oxid-Phase (Abbildung 43 und im Anhang in Abbildung A13-15). TEM-Aufnahmen, PXRD- und ICP-OES-Messungen zeigten zusätzlich, dass bei erhöhter Konzentration von Zinnacetat so viel Zn_2SnO_4 gebildet wird, bis das vorhandene Zinkacetat in Lösung abreagiert hat. Der Überschuss von Zinnacetat bleibt unverbraucht in Lösung.

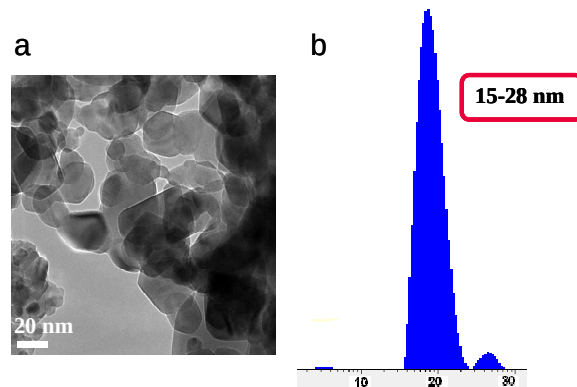


Abbildung 44. (a) TEM-Aufnahmen von **8** erhalten in IPA, zentrifugiert und gewaschen mit Hexan, RT $\rightarrow$ 100°C (2h) und (b) Partikelgrößenverteilung im DLS-Experiment in kolloidaler Lösung in IPA.

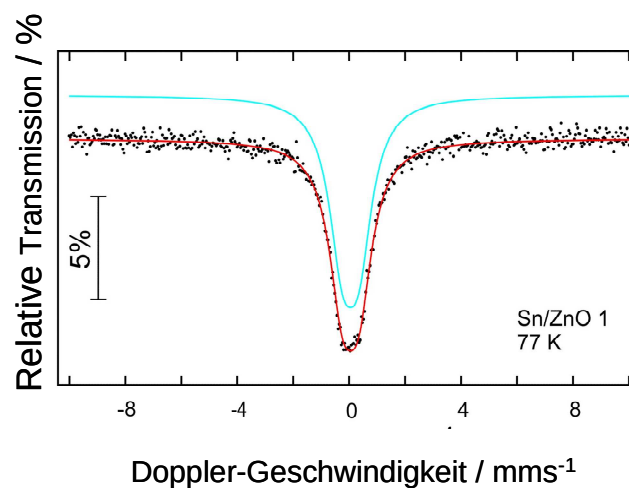


Abbildung 45. Mössbauer-Spektrum von den Proben **8** (^{119}Sn -Quadropole Splitting (QS) (Zn_2SnO_4) = 0.129 mms⁻¹)^{150a}.

Zur Ermittlung der Oxidationsstufe des Zinns wurden Mössbauer Messungen durchgeführt. Obwohl Sn(II)-Acetat als einzige zinnhaltige Vorstufe eingesetzt wurde, konnte ausschließlich Sn(IV) in den Nanopartikeln von **8** im Mössbauer-Spektrum (Abbildung 45) nachgewiesen werden. Während der Reaktion in wässriger Lösung (H_2O als weiteres Kondensationsprodukt) kommt es zu einer Disproportionierung des eingesetzten Sn(II) zu Sn(IV) und elementarem Zinn, das als dunkler Niederschlag abfiltriert wurde ($0.45\text{ }\mu\text{m}$ Filterporendurchmesser: bei einer max. Partikelgröße 60 nm ; $2\text{ }\mu\text{m}$ Filterporendurchmesser bei einer max. Partikelgröße von $1\text{ }\mu\text{m}$). Elementares Zinn konnte im Pulverdiffraktogramm des Niederschlages nachgewiesen werden (ICDD für Sn^0 19-1365 mit $2\theta = 34.8$ und 37.3 im Anhang in Abbildung A15).

Charakterisierung von SnO_2/ZnO -Kern-Schale-Partikeln (**9a**) und inversen ZnO/SnO_2 -Partikeln (**9b**)

Die Nanopartikel **9a** und **9b** wurden jeweils aus ihren kolloidalen Lösungen zentrifugiert, mehrmals mit Hexan gewaschen, bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und anschließend auf ihre chemische Zusammensetzung hin analysiert. Das resultierende Pulverdiffraktogramm der SnO_2 (Schale)/ ZnO (Kern)-Materialien in **9a** ist in Abbildung 46 gezeigt. Entsprechende Daten für **9b** (DLS, PXRD und TEM-Aufnahmen) befinden sich im Anhang in Abbildung A15. Die konsekutive, externe Dotierung (**B**) führt zu Partikeln, die sowohl Reflexe für ZnO (Reflexen $2\theta = 33, 35$) als auch für SnO_2 (blau in Abbildung 7, mit den zugehörigen Reflexen $2\theta = 25, 60, 63, 65$) aufweisen. Beide Oxide sind in den Materialproben von **9a** und **9b** enthalten.

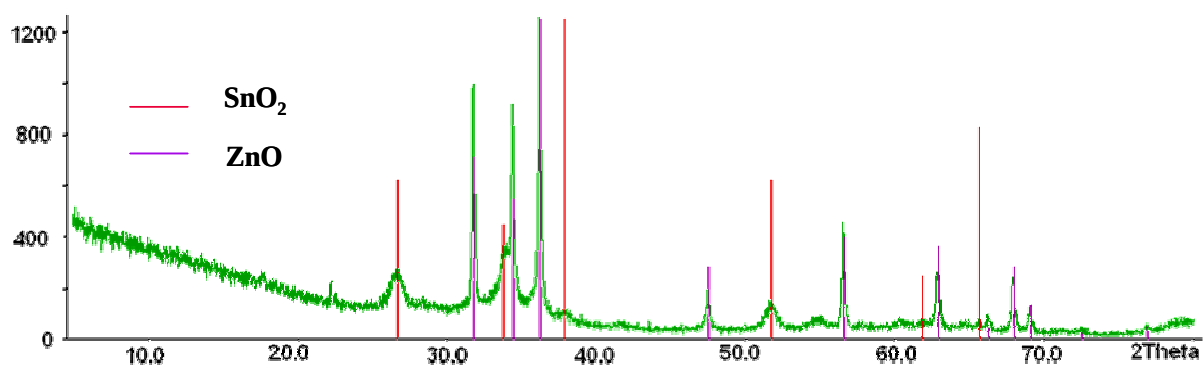


Abbildung 46. Pulverdiffraktogramm von **9a** erhalten in IPA, zentrifugiert und gewaschen mit Hexan, $\text{RT} \rightarrow 100^\circ\text{C}$ (2h), (ICDD PDF für ZnO 75-1526 und für SnO_2 41-1445).

Untersucht man das Schalen-SnO₂-Wachstum auf einem ZnO-Kern, so beobachtet man einen interessanten Trend. Im DLS-Experiment ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Zinnkonzentration (erhöhte Zinnacetat-Konzentration) in **9a** auch die Partikelgröße einheitlich wächst. Besonders gut lässt sich dieses Phänomen in Abbildung 47 entnehmen.

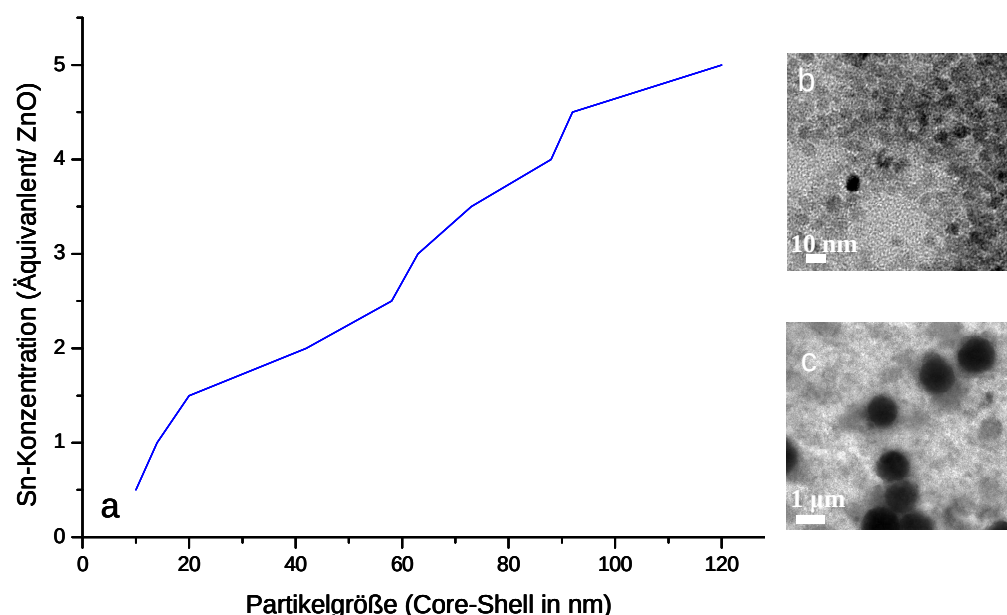


Abbildung 47. (a) Partikelgrößenverteilung im DLS-Experiment von **9a** mit erhöhter Sn-Konzentration; (b, c) TEM-Aufnahmen von den Partikeln in IPA (2 h für b), zentrifugiert, gewaschen mit Hexan, RT → 100°C (2h) und in n-BuOH hergestellt, zentrifugiert, gewaschen mit Hexan, RT → 100°C (36 h für c).

Die TEM-Bilder in Abbildung 47 (b und c) und auch die im Anhang in Abbildung A15 zugefügten Daten (TEM- und DLS- Untersuchungen) zeigen den direkten Einfluss der Sn-Konzentration auf die Größe der Partikel **9a**. Erwähnenswert ist, dass es sich stets um eine homogene Vergrößerung der Partikel handelte. Sehr geringe Dotiermengen (ab 0.5 % Sn) führten bereits zu einer spektroskopischen Veränderung, wie Abbildung 48 deutlich macht. Die ZnO-basierten Materialien zeigten ein Absorptionsmaximum bei ca. 525 nm für die Sauerstoff-Defektstellen, dessen Intensität mit einer erhöhten Anzahl von Defektstellen korreliert werden kann. Die Defektstellen werden durch den Einbau von Sn⁴⁺ in das ZnO-Wirtsgitter hervorgerufen. Ein weiteres Signal bei 382 nm zeigt den Excitonen-Übergang und die damit verbundene Bandlücke des Systems.^{150b}

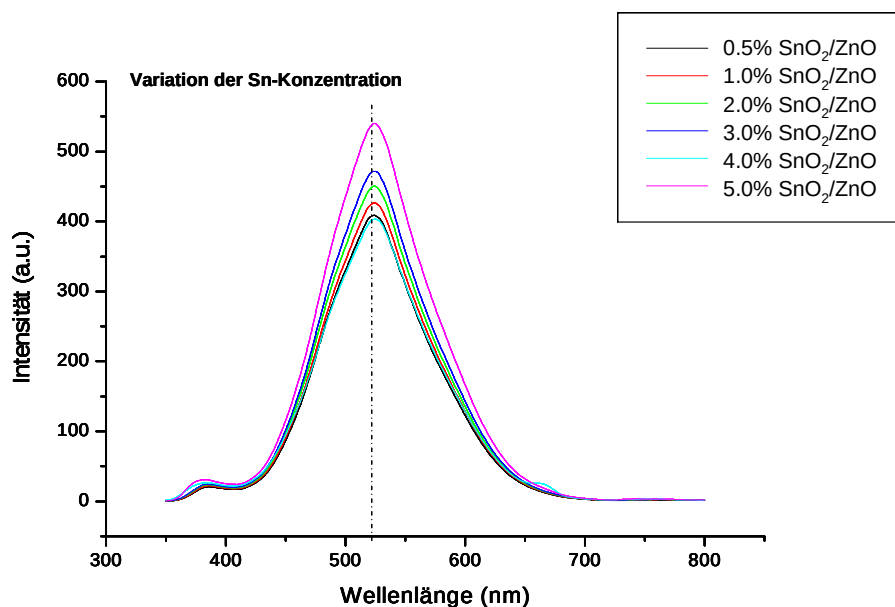


Abbildung 48. Photolumineszenz-Spektren von **9a** mit unterschiedlicher Sn-Konzentration in IPA (2 h), zentrifugiert, gewaschen mit Hexan, RT → 100°C (2h)

Die Oxidationsstufe des Zinns wurde durch Mössbauer-Spektrometrie ermittelt. Wie bei **8** wurde lediglich Sn⁴⁺-Kerne gefunden (Abbildung 49). Dies stützt die Ergebnisse aus Pulverdiffraktogramm (SnO₂, Abbildung 46).

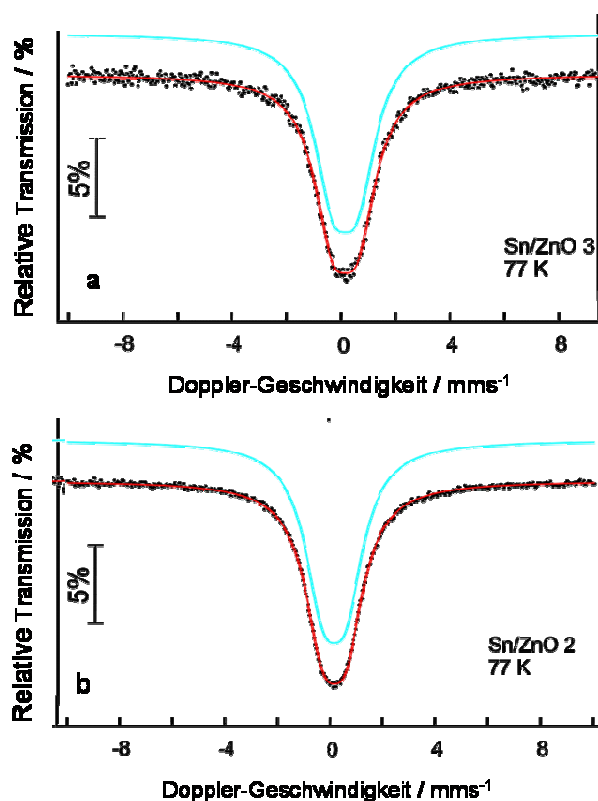


Abbildung 49. Mössbauer-Spektrum **9a** (a) und **9b** (b)

Um zu prüfen, ob der Luftsauerstoff einen Einfluss auf die Bildung von SnO_2 hat, wurde die Präparation der Kolloide **9a** und **9b** ebenfalls unter Stickstoff durchgeführt und die resultierenden Mössbauer-Daten entsprechen einer Sn^{4+} -Verbindung. In alkoholischer Lösung mit Anteilen von Wasser kommt es also zu einer Oxidation der anfänglich eingesetzten Sn^{2+} -Spezies. Es findet eine Disproportionierung statt, sodass aus dem ursprünglichen Sn^{2+} , Sn^{4+} und elementares Zinn entstehen, das als bräunlicher Niederschlag abfiltriert werden (Filerporen $0.45\ \mu\text{m}$, max. Partikelgröße $60\ \text{nm}$; $2\ \mu\text{m}$, max. Partikelgröße $1\ \mu\text{m}$). Elementares Zinn konnte im Pulverdiffraktogramm des Niederschlages nachgewiesen werden (ICDD für Sn^0 19-1365 mit $2\theta = 34.8$ und 37.3 im Anhang in Abbildung A15).

Morphologie der erhaltenen Nanopartikel **8**, **9a** und **9b**

Die Morphologie der Sn/Zn-Oxidpartikel **8**, **9a** und **9b** wurde auf Struktur, Aufbau und Größe der Partikel untersucht.

Morphologie der intern Sn-dotierten ZnO-Partikel (8)

Das Pulverdiffraktogramm, die Mössbauer- und die Festkörper-NMR-Spektren belegten, dass Zinkstannat als einziges zinnhaltiges Mischoxid entstanden ist. Die Partikelgröße im Fall der internen Dotierung ist nicht über die Reaktionszeit bei Raumtemperatur steuerbar, sondern nur durch Variation der Temperatur bei der Hydrolyse. Die Partikel **8**, die aus dem Mischoxid aufgebaut sind, wurden hinsichtlich der Verteilung von Zinn und Zink untersucht. Zur besseren Charakterisierung wurden große Partikel in IPA bei 85 °C (2 h) hergestellt ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) gezüchtet. Der Querschnitt wurde über FIB („fokussierter Ionenstrahl“) untersucht. Mithilfe des FIB-Geräts kann man neben der Abbildung von Objekten ähnlich einem Rasterelektronenmikroskop auch die Oberfläche durch das kontrollierte Abtragen von Oberflächenschichten charakterisieren. An Stelle der Elektronen werden Ionen, meist Gallium, als „abtragender“ Strahl genutzt. Die Ga-Ionen werden typischerweise mit Spannungen von 5-50 kV beschleunigt und erreichen Stromstärken von etwa 2 pA-20 nA (näheres zur FIB ist dem Anhang in Abbildung A16 zu entnehmen).¹⁵¹ Wie beschrieben wurden einige Partikel „aufgeschnitten“ und ihre Komposition mittels EDX festgestellt. Dies ist in Abbildung 50 für einen Partikel beispielhaft gezeigt.

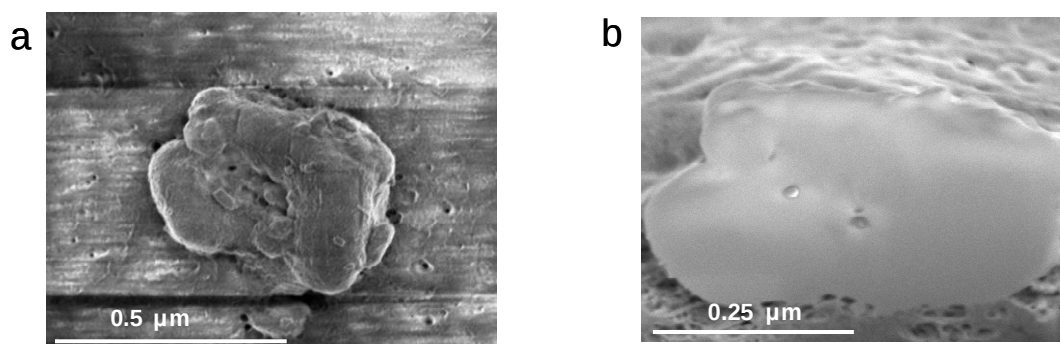


Abbildung 50. (a) REM-Aufnahme von **8** wurde erhalten aus IPA (2 h, 85 °C), zentrifugiert, gewaschen mit Hexan, RT $\rightarrow$ 100°C (2h); (b) Partikelquerschnitt nach der Abtragung durch den Ga-Ionenstrahl (FIB-Experiment).

Aus Abbildung 50b, kann man noch keine einheitliche Zusammensetzung ableiten. Dies wird erst mittels EDX-Messungen am verschiedenen Stellen der Proben deutlich. Jeweils an drei Positionen ist die in Abbildung 51 ermittelte Zusammensetzung ermittelt worden (Sn zu Zn im erwarteten Verhältnis Zn:Sn von 2:1).

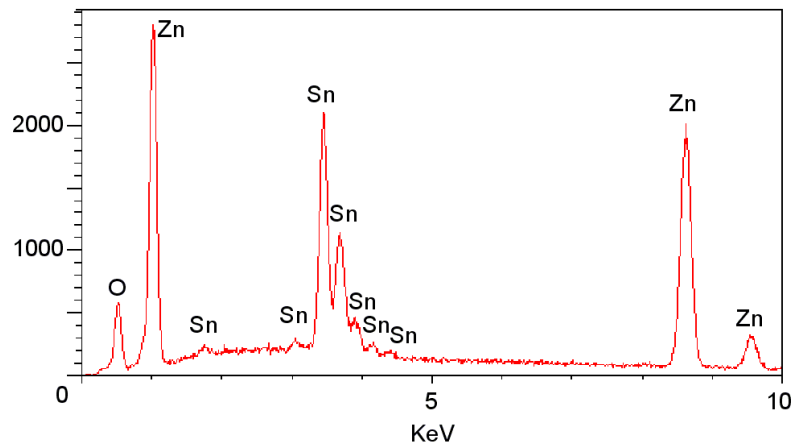


Abbildung 51. EDX-Aufnahme von **8**

Die Elementzusammensetzung einzelner Partikel ist homogen. Es wurde zudem über einen großen Probenabschnitt geprüft, ob das Material eine gleichmäßige Verteilung der Metalle aufweist. Dafür wurde **8** aus kolloidaler Lösung aus IPA auf Si-Wafern aufgetragen und ein REM-Element-Mapping durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass Sn und Zn homogen über die Probe verteilt sind. Das entspricht den Erwartungen und beweist die gleichmäßige Umwandlung der Acetat-Vorstufen zu Zn_2SnO_4 .

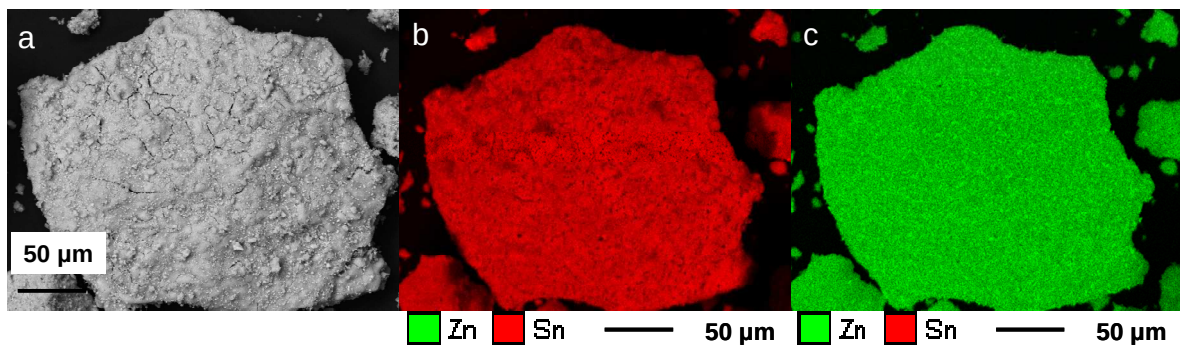


Abbildung 52. REM-Mapping-Aufnahme von **8**

Morphologie der Partikel 9a und 9b

Die TEM-Aufnahmen von den hergestellten ZnO-Kern-Partikeln, zeigten eine vergleichsweise hohe Monodispersität von 5 nm (Abbildung 53).

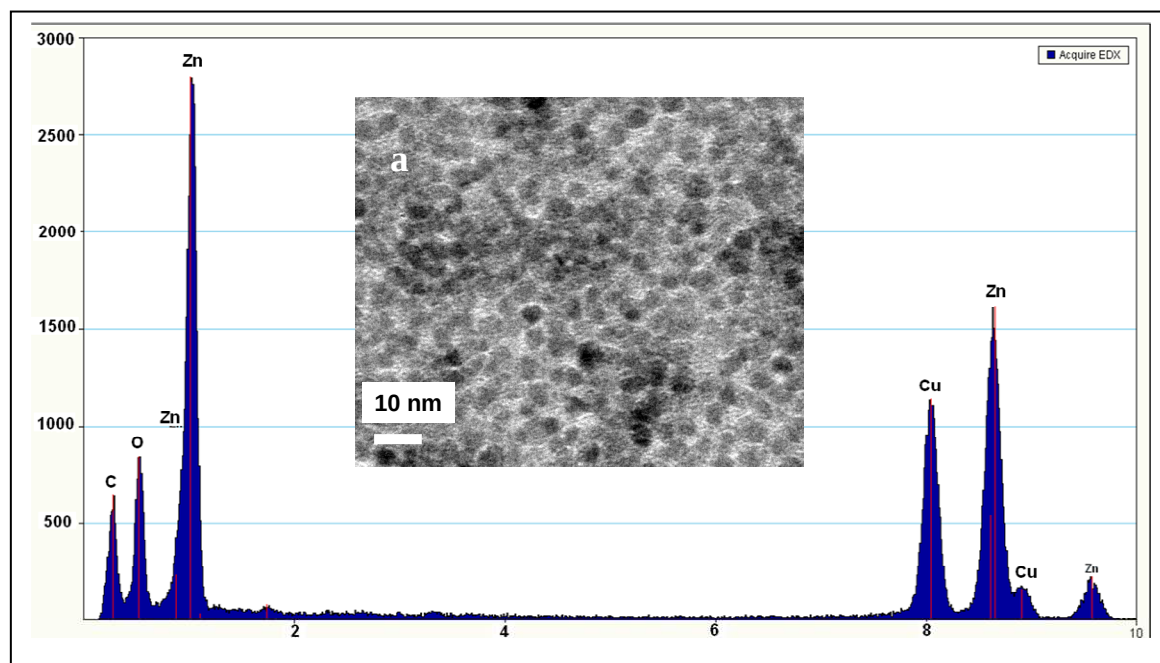


Abbildung 53. (a) TEM-Aufnahmen von den ZnO-Kern-Partikeln erhalten in DMSO (2 h), zentrifugiert, gewaschen mit Hexan, RT $\rightarrow$ 100°C ($\sim$ 5 nm); (b) EDX-Spektrum von der gleichen Partikeln ($\sim$ 5 nm).

Diese wurden erhalten aus der beschriebenen Hydrolyse von Zinkacetat mit Tetramethylammoniumhydroxid in DMSO. Im EDX-Spektrum (Abbildung 53b) waren ausschließlich Signale für Zink und Sauerstoff-Atome vorhanden (Kupfer, Silicium und Kohlestoff sind durch den Träger hervorgerufen). Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wurde die Größe der kolloidalen Partikel in Lösung bestimmt. Die durch Bestrahlung der Partikel mit einem Laserstrahl hervorgerufene Interferenz führt zu kleinen Fluktuationen in der Streuintensität, da sich die Abstände der Streuzentren zueinander durch die Brownsche Molekularbewegung ständig ändern.

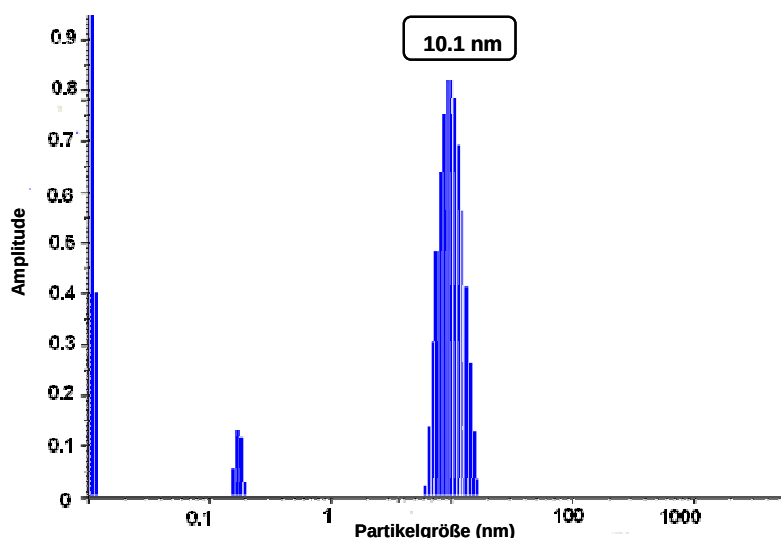


Abbildung 54. Größenverteilung von den Partikeln **9a** erhalten in DMSO (2 h), (~ 5 nm)

Analysiert man diese Fluktuationen hinsichtlich der Zeitskala, so erhält man Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen in Lösung bewegen. Schließlich lassen sich über den ermittelten Diffusionskoeffizient mittels der Stokes-Einstein-Beziehung die Partikelgrößen ableiten. Während für ZnO-Partikel die Größenverteilung um 5 nm liegt (Abbildung 54), lässt sich für Kern-Schale-Partikel **9a** eine Größenverteilung um 10 nm beobachten (Abbildung 54 und 55). Dabei ist die Größenverteilung von **9a** monodispers, wie auch aus den TEM-Aufnahmen zu entnehmen ist (Abbildung 57a). Die Ermittlung Kern-Schale-Struktur erwies sich als schwierig, dies kann unterschiedliche Ursachen haben. Die vermutete Kern-Schale-Struktur ist nicht aus den TEM-Bildern direkt zu beweisen, da verfahrensbedingt die Nanopartikel auf einem dünnen amorphen Trägerfilm liegen und somit die Fähigkeit des TEMs, kleinste Strukturen aufzulösen, abnimmt. Materialkontraste sind in diesen Dimensionen kaum mehr zu beobachten und überlagern sich mit denen des amorphen Films. Hinzu kommen Delokalisationseffekte (Focussierungsschärfe, Ungenauigkeit), die bei nicht Cs-korrigierten Mikroskopen (Fehlerkorrektur) 1 – 2 nm betragen können. Aufgrund dessen und im Rahmen der Auflösung war es bisher somit nicht möglich, aus den kleinen Partikeln (10 nm) **9a** und **9b** über TEM-Untersuchungen die Partikelmorphologie exakt zu ermitteln.

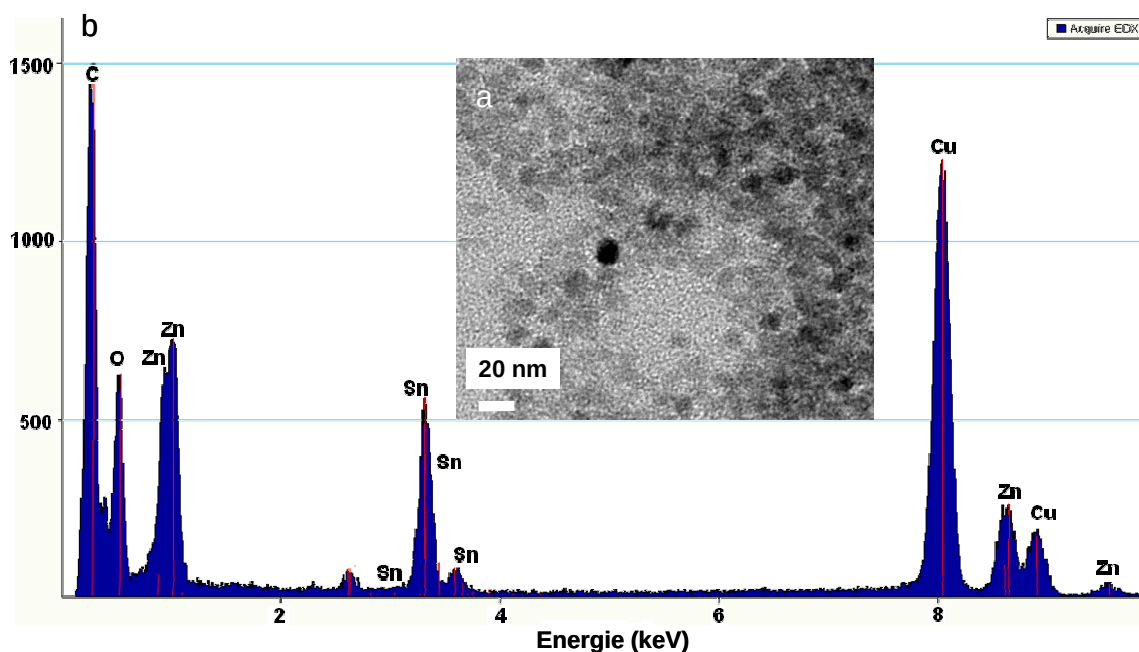


Abbildung 55. (a) TEM-Aufnahme von den SnO_2/ZnO -Partikeln **9a** (~ 10 nm); (b) EDX-Spektrum von den ZnO-Kern-Partikeln erhalten in DMSO (2 h), zentrifugiert, gewaschen mit Hexan, RT $\rightarrow$ 100°C.

Auch das EDX-Spektrum (Abbildung 55b) der Sn-dotierten ZnO –Partikel zeigt Zinn, Zink und Sauerstoff als detektierte Elemente in den Proben (außer Cu und C vom Trägermaterial). Zur Überprüfung der homogenen Verteilung innerhalb der Proben wurden REM-Element-Mapping-Aufnahmen durchgeführt. In Abbildung 56 kann man erkennen, dass die Elementvorkommen aus Zinn (rot) und Zink (grün) in Partikeln **9a** gleich verteilt sind. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass die Partikel, da sie gleichgroß sind, eine Kern-Schale-Struktur besitzen und deshalb beide Elemente gleich verteilt nachzuweisen sind. Die angewendete Beschleunigungsspannung von 20keV detektierte Kern und Hülle der Partikel.

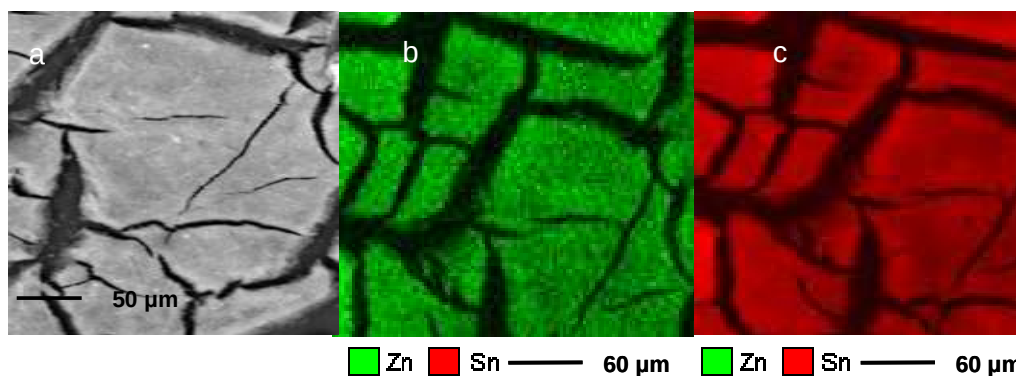


Abbildung 56. (a) REM-Mapping-Bilder von SnO_2/ZnO -Partikeln **9a**, (b) Verteilung von Zn (grün), (c) Verteilung von Sn (rot).

Um die Partikelmorphologie von **9a** weiter zu untersuchen, wurden REM-Bilder aufgenommen. Dazu wurden Partikel **9a** (ca 1 μm , mittels DLS festgestellt) hergestellt in IPA (36 h), anschließend zentrifugiert, gewaschen und redispersiert in Hexan.

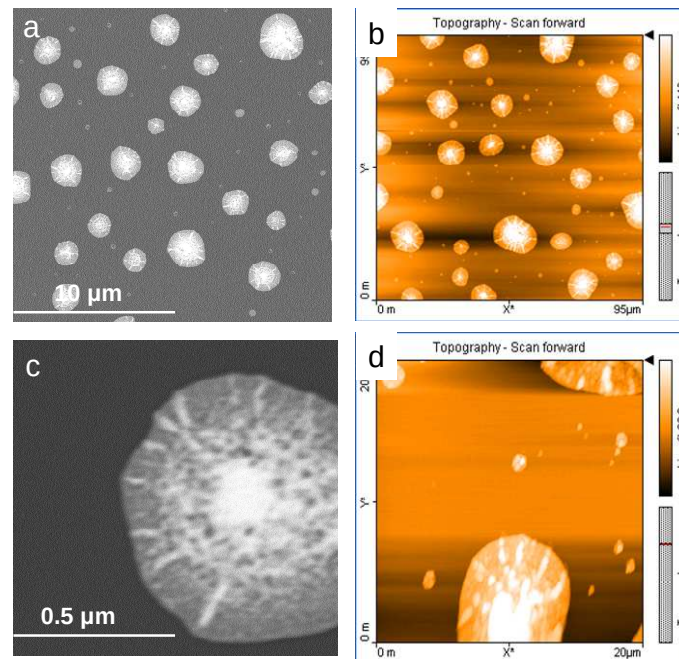


Abbildung 57. (a,c) REM -Bilder und AFM.Aufnahmen (b, d) von **9a** erhalten in IPA (36 h, ~ 1 μm , Auftragung einer Hexan-Suspension der Partikel **9a** auf Si-Wafern durch Spin-Coating und anschließende Trocknung (RT $\rightarrow$ 100°C, 2h),

Die geringe Löslichkeit und Filmbildungseigenschaften der Partikel **9a** in Hexan führte bei der Auftragung auf Si-Wafern durch Spin-Coating zu Inselbildung von ca. 1 μm (Abbildungen 57a und 57c). Auffällig ist eine Unterscheidung der Helligkeit. Der Kern erscheint heller in den REM-Aufnahmen. Zusätzlich ziehen sich durch die gesamten Partikel helle, wie Spannungslinien erscheinende Verästelungen. Aus den AFM-Aufnahmen konnte schließlich entnommen werden, dass es sich bei der angenommenen Phasenunterscheidung um Oberflächeneffekte handelt. So ist in Abbildungen 57b und 57d lediglich die Morphologie der Partikel wiedergegeben.

Auch REM-Mapping-Messungen der einzelnen aufgetragenen Partikel auf Si-Wafern ergab keine eindeutige Kern-Schale-Struktur. Bei Element-Mapping-Untersuchungen benötigt man eine Beschleunigungsspannung von 15 keV. Jedoch bei solch hohen Energien ist die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in die agglomerisierten Partikel von der Größenordnung

1µm zu hoch und verhindert somit die Charakterisierung der Nanopartikelsubstruktur und Detektion unterschiedlicher Elementvorkommen innerhalb eines Nanopartikels. Das Problem ist die zu hohe Eindringtiefe des Elektronenstrahls beim REM-Mapping an ganzen Partikeln, so dass es nicht möglich war, ein tatsächliches Abbild der Nanopartikelmorphologie in der Hüllen- und Kernregion wiederzugeben.¹⁵²

Mit diesem Wissen wurde bewusst die angelegte Beschleunigungsspannung auf die untersuchten Partikelinseln variiert (1µm). Es ist bekannt, dass je höher der gewählte Primärelektronenstrahl ist, desto höher ist auch die daraus entstehende Eindringtiefe (siehe Abbildung 58a). Es wurde zusätzlich eine sogenannte Monte Carlo Simulation für die Partikel **9a** durchgeführt. Die Monte Carlo Simulation ist ein numerisches Verfahren, um stochastische physikalische Vorgänge zu beschreiben, die nicht analytisch lösbar sind. Frau Iryna Driehorst aus der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI, der Technischen Universität Berlin) hat diese Simulation durchgeführt.

In der Rasterelektronenmikroskopie wird die Monte Carlo Methode verwendet, um die Diffusion von Elektronen im Festkörper sowie die Anregung und Emission von Sekundärelektronen zu simulieren. Dazu wurden einzelne Elektronen-Trajektorien im Festkörper schrittweise berechnet, also jeweils von Streupunkt zu Streupunkt. Die Streuwinkel und die Weglänge zwischen den Streupunkten wurden mit Zufallszahlengeneratoren aus bekannten Wahrscheinlichkeitsverteilungen bestimmt, daher auch der Name Monte Carlo. Der Unterschied in der Eindringtiefe in Partikel **9a** wird deutlich, wenn man sich Abbildung 58b und c betrachtet. Während bei einem Beschleunigungsstrahl von 5 kV nur ca. 220 nm Eindringtiefe in **9a** Partikel erreicht werden konnten, waren es bei 15 kV ca. 1260 nm.

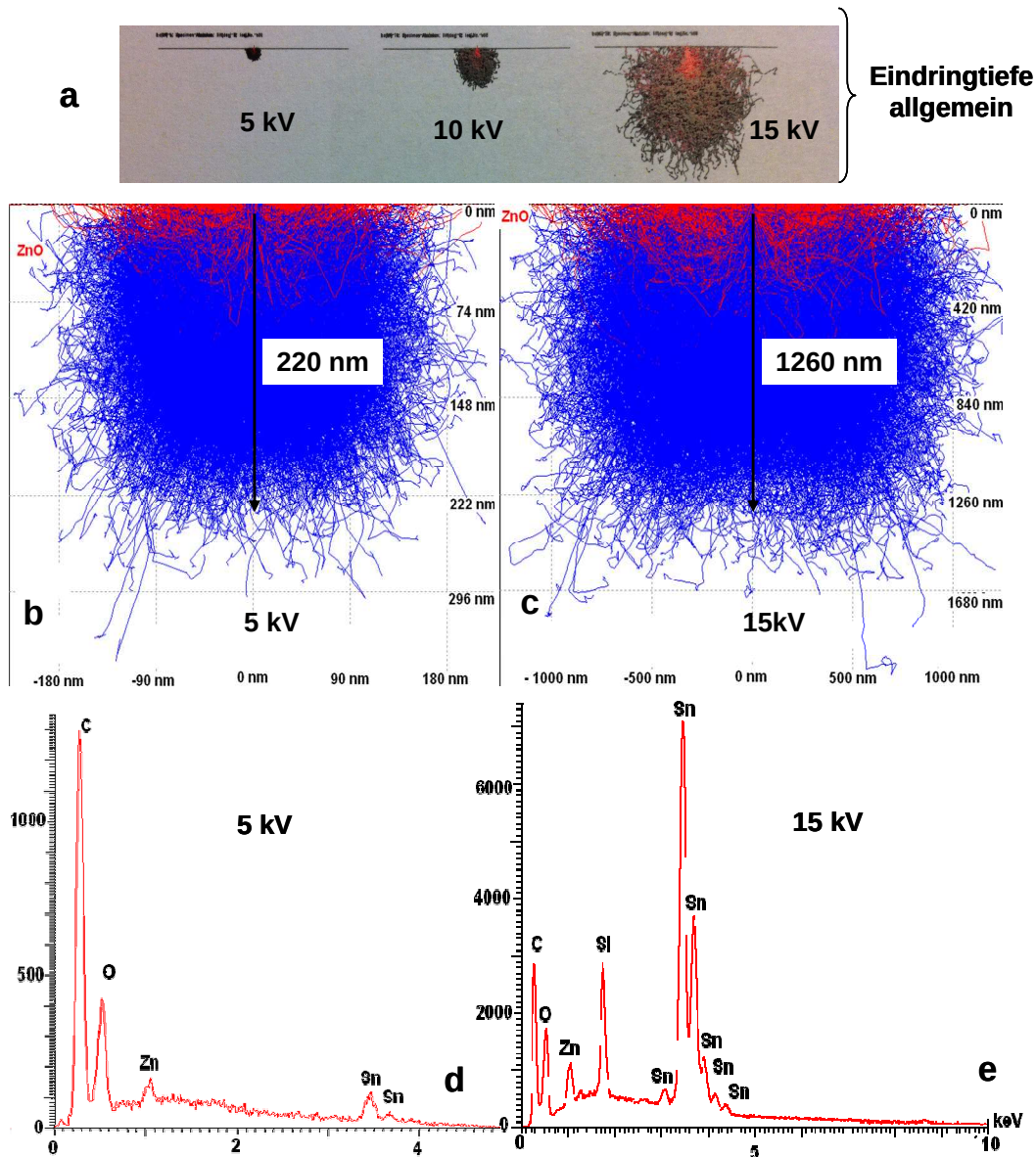


Abbildung 58. (a) Eindringtiefe bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen 5, 10 und 15 keV (b, c) Monte Carlo Simulation der Eindringtiefe bei **9a** mit unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen (b = 5 keV, c = 10 keV) und (d, e) erhaltene Zn- und Sn-Gehalte (im EDX-Spektrum).

Durch die Variation der angelegten Beschleunigungsspannungen war es möglich, Oberflächen- als auch Tiefeninformation über die Partikel zu erlangen. Höhere Primärelektronenspannung (15kV) ergaben demnach im EDX-Spektrum eine erhöhte Kern-Metall-Konzentration (Zn für **9a**, Vgl. Abbildung 58d, e). Die entsprechenden Simulation für **9b** befinden sich im Anhang in Abbildung A17 und zeigt den gleichen Trend.

Die resultierenden Ergebnisse aus den Experimenten mit variabler Beschleunigungsspannung auf Partikel **9a** und **9b** sind in Abbildung 59 tabellarisch zusammengefasst. Bei höheren Beschleunigungsspannungen wurde jeweils bei **9a** mehr Zn und bei **9b** mehr Sn (Abbildung 59c und 59d) gefunden.

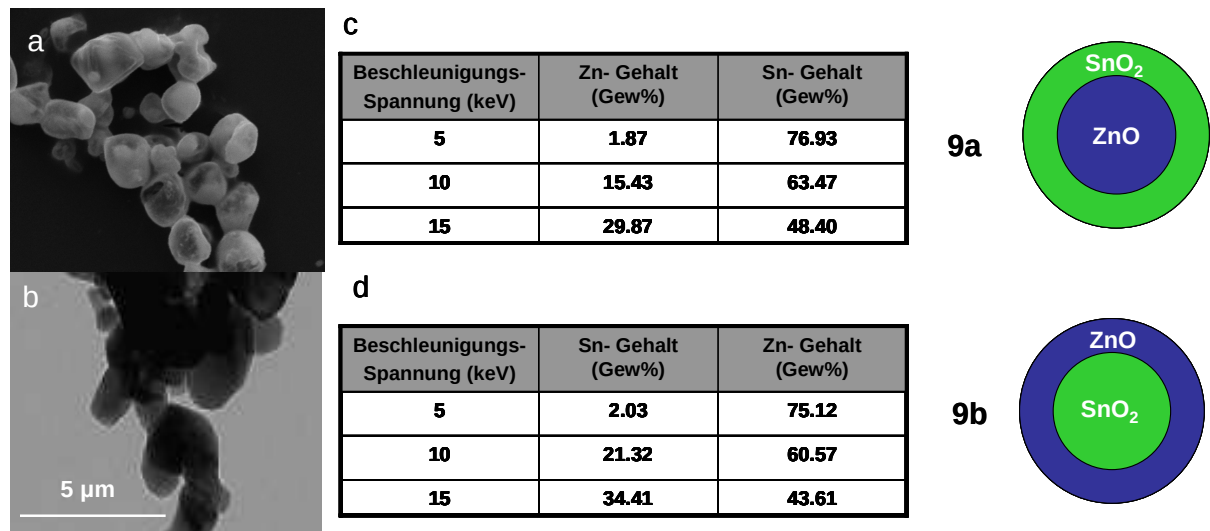


Abbildung 59. (a,b) REM -Bilder von **9a** und **9b**, erhalten durch die Auftragung einer Hexan-Suspension auf Si-Wafern mittels Spin-Coating und anschließender Trocknung RT → 100°C (2h); (c,d) Tabelle mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen und Eindringtiefe mit entsprechenden Zn- und Sn-Konzentrationen (im EDX).

Aus der Korrelation zwischen der angelegten Beschleunigungsspannung und der damit einhergehenden Eindringtiefe in die Partikel von **9a** und **9b** wurde eine erhöhte Kern-Metall-Konzentration gefunden. Die Variation der Beschleunigungsspannung und damit die ermittelte unterschiedliche Tiefeninformation der Partikel (**9a**: Zn und **9b**: Sn) stützen das Vorliegen von Kern-Schale-Nanopartikeln. Die gesamte Partikelzusammensetzung durch bildgebende Verfahren zu bestimmen war bisher nicht möglich. Erst durch das „Aufschneiden“ oder kontrolliertes Ätzen der Partikel ließen sich eine Partikelzusammensetzung gemäß Kern- und Schalen Aufbau bestimmen. Versuche, die Partikel selektiv nach literaturbekannten Methoden zu ätzen, schlugen fehl.¹⁵³ Dabei sollte die hohe Löslichkeit von ZnO in Säure (HCl) im Gegensatz zu SnO₂ genutzt werden. Aus **9a** soll das Kern-Material (ZnO) herausgelöst werden. Daraus sollten schließlich Hohlraumkugeln entstehen. Doch zu beobachten war lediglich die unkontrollierte Auflösung der Gesamtstruktur (DLS-, EDX- Messungen und TEM-Bilder sind im Anhang in Abbildung A18

zu finden). Ebenfalls wurden die Partikel **9a** und **9b** in Epoxidharz eingebettet und nach Austrocknung der Matrix in nanometerdicke Scheiben geschnitten. Diese Querschnitte sollten mittels REM-Mapping und EDX-Untersuchungen Rückschlüsse über die Partikelzusammensetzung schließen lassen. Doch beim Auftreffen des Elektronenstrahls im REM-Gerät wurde die nanometerdicke Oxidschicht brüchig, spröde und löste sich aus dem Epoxidverband heraus.

Ein kontrolliertes Aufschneiden der Partikel **8** wurde bereits beschrieben. Die FIB-Untersuchungen von **9a** sind in Abbildung 60 gezeigt. Die Pt-Schicht wird kurz vor der Bestrahlung mit Gallium-Ionen in-situ im Gerät aufgetragen. Sie dient als Schutzschicht gegen störende Leitungseffekte und verhindert Splitterung beim Schneiden der Nanostrukturen durch den Ionenstrahl und sorgt so für einen sauberen Querschnitt mit gut erkennbarem Kontrast.¹⁵⁴

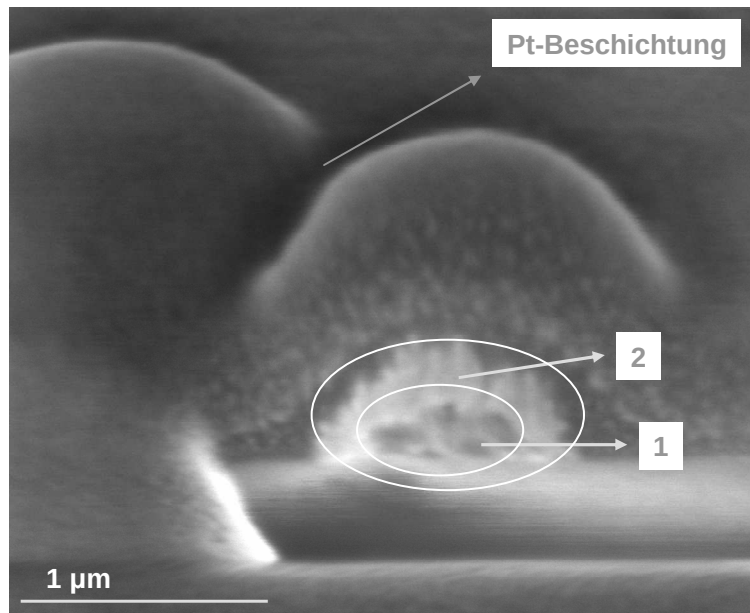


Abbildung 60. REM-Aufnahme (FIB-Experiment) von **9a** mit einer aufgedampften Pt-Schutzschicht (~20 nm).

Im Querschnitt des mit dem Ionenstrahl geschnittenen Partikels sieht man eine unterschiedliche Strukturierung (1 und 2 in Abbildung 60). An den Regionen 1 (Kern) und 2 (Hülle) wurden EDX-Untersuchungen durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen (Abbildung 61a und 61b).

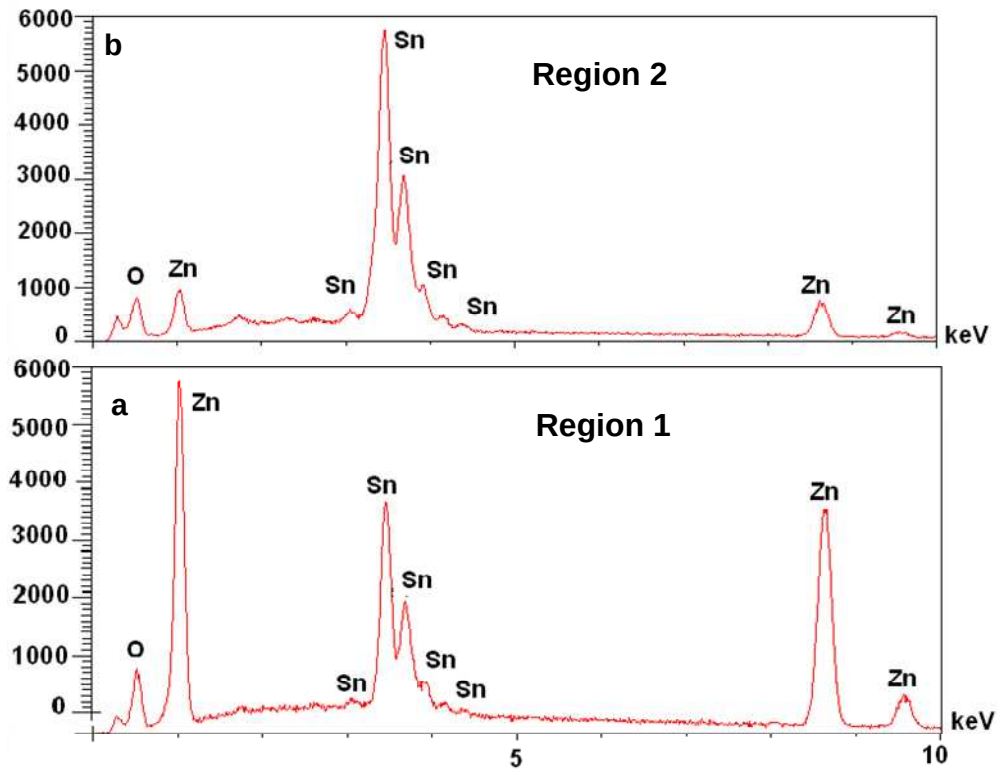


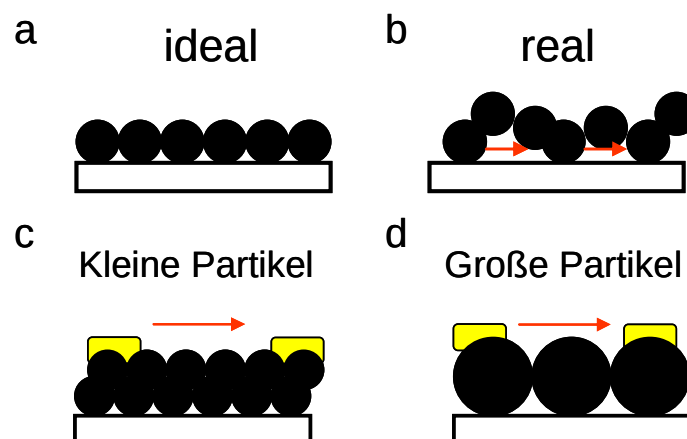
Abbildung 61. EDX-Aufnahme zu dem FIB-Experiment von Partikeln **9a**: (a) an Region 1 (Kern); (b) an Region 1 (Schale).

Es ist zu erkennen, dass in Region 1 viel weniger Sn besitzt (Abbildung 61a). Das bedeutet der Kern (Region 1) von **9a** besteht aus Zn. Im Vergleich dazu ist die Schale (Region 2) von **9a** Sn-reich. Beide Befunde stützen, dass es sich bei **9a** um Kern-Schale-Partikel handelt. Die entsprechenden Resultate für **9b** befinden sich im Anhang in Abbildung A19.

3.3.4. Anwendung von Zweikomponenten Materialien 8, 9a und 9b als dünne TCO-Partikelfilme

Schichtmorphologie und Stabilisierung von Kolloiden

Dünne Schichten aus Zweikomponentensystemen werden durch Sol-Gel-Verfahren, nasschemische Methoden,¹⁵⁵ sowie über thermisches Verdampfen hergestellt. Neueste Entwicklungen befassen sich mit der Druckarbeit von Zinkoxid zur kostengünstigen Produktion von elektronischen Bauteilen im großen Maßstab. Dabei stellen Beschichtungsprozesse von entsprechenden Transistoren mit Kolloiden eine günstige und einfache Alternative zu den eingesetzten Beschichtungsverfahren dar. Die Eigenschaften von Schichten, die durch Flüssigphasen-Prozesse aufgebracht wurden, hängen von der Viskosität der Lösung und stark von Wechselwirkung der Lösung mit der Substratoberfläche ab. Speziell die Polarität der Lösungsmittel und der Substratoberfläche spielt eine große Rolle beim Benetzungs- und Haftungsverhalten. Im Allgemeinen ist die Herstellung von homogenen, geschlossenen Schichten aus kolloidalen Metalloxidnanopartikeln schwierig. Ideale Schichtmorphologie und reale Agglomerisierung der Partikel sind in Schema 10 gegenübergestellt.



Schema 10. (a, b) Allgemeine Problematik der Schichtmorphologie aus Kolloiden (Rauheit) und (c, d) optimale Schichtmorphologie aus Partikeln (Grenzflächen).

Der Ladungsträgertransport im realen Beispiel ist durch die roten Pfeile gekennzeichnet und sichtlich erschwert durch die ungleichmäßige Partikelverteilung sowie -größe auf dem

Substrat. Schichten aus kleinen Partikeln besitzen geringe Rauigkeit und ermöglichen einen besseren elektrischen Transport durch viele Partikelgrenzen.¹⁵⁶

Auf SiO₂-Oberflächen wurden mittels Spin-Coating Schichten aus den ZnO-basierten Kolloiden (**8**, **9a** und **9b**) hergestellt. Wie schon erwähnt gibt es bei der Präparation der dünnen Filme viele Parameter zu berücksichtigen und zu optimieren. Die Morphologie und elektrische Effizienz einer nanopartikulären Schicht, wie sie in diesem Kapitel von Bedeutung ist, wird über die Eigenschaften der Packungsdichte und Rauigkeit beschrieben. Ein entscheidender Prozessparameter, um die elektrische Effizienz der nanopartikulären Sn/Zn-Oxidmaterialien zu beeinflussen, ist der Einsatz eines Stabilisators. Stabilisatoren werden in erster Linie eingesetzt, um das Metalloxid in einem Lösungs- bzw. Dispergiermittel zu stabilisieren (kein Niederschlag) und nach entfernen des Dispersionsmittels die mechanischen Eigenschaften der dünnen Schicht zu verbessern. Man unterscheidet zwei Formen von Stabilisierung von Kolloiden, die sterische und die elektronische Stabilisierung, die im Folgenden erläutert werden. Zur sterischen Stabilisierung finden in der Kolloidchemie neben Polymeren und Tensiden auch Zeolithe, Phosphane oder Donor-Solventien Verwendung.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ Die Kolloidkerne werden dabei durch sterisch anspruchsvolle Schutzhüllenmoleküle separiert. Die Annäherung zweier geschützter Partikel wird unterbunden (Abbildung 62).

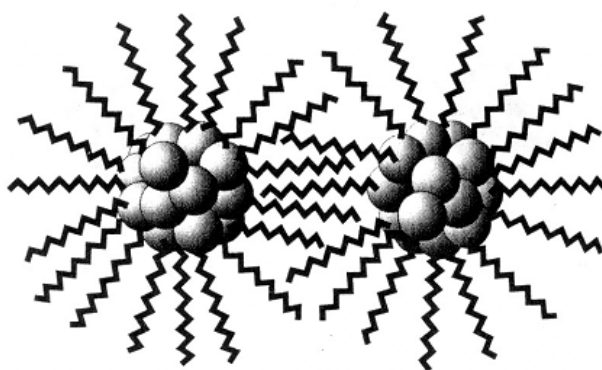


Abbildung 62. Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung von Kolloiden.¹⁶³

Durch die Adsorption von Ionen auf der Oberfläche der Partikel bilden sich elektrische Doppelschichten aus. Die resultierende Coulombabstoßung zweier solcher Partikel verhindert das Zusammenwachsen der Partikelkerne (Abbildung 63). Neben Ionen können auch Donormoleküle, wie Phosphine, Amine,¹⁶⁰ einfache Lösungsmittelmoleküle wie Tetrahydrofuran¹⁶¹ oder Propylencarbonat¹⁶² eine elektrostatische Stabilisierung begünstigen. Dies erfolgt durch die Absättigung der koordinativ ungesättigten Oberflächenatome.

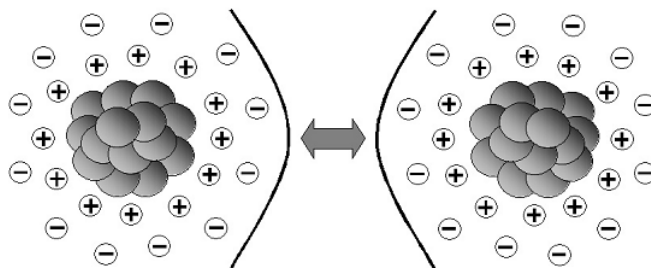


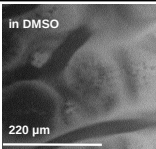
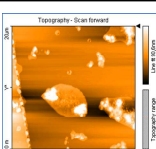
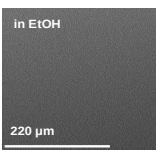
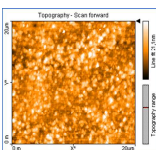
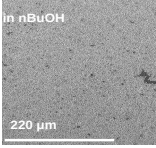
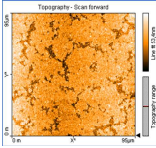
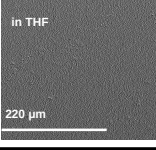
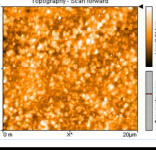
Abbildung 63. Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung von Kolloiden.¹⁶³

Anwendung von 8, 9a und 9b für die Herstellung von dünnen TCO-Partikelfilmen

Dünne Filme wurden durch Spin-Coating der Proben in verschiedenen Lösungsmitteln auf Silicium Wafer unter Stickstoffatmosphäre ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 6$ ppm) hergestellt. Dabei wurden jeweils 250 μ l der Lösung auf das Substrat gegeben und mit 1000 rpm trocken geschleudert. Nach der Beschichtung der Si-Wafer, folgte die thermische Zersetzung der dünnen Filme zum halbleitenden Sn-dotiertem ZnO Schichten. Es wurde die Zersetzungstemperatur variiert von 100 bis 600 °C.

Es wurde bereits die Testung einer Reihe von Lösungsmitteln berichtet. IPA und EtOH ergaben die besten Resultate in Hinblick auf die Schichtmorphologie und Rauigkeit. In Tabelle 11 sind die verwendeten Lösungsmittel mit Charakterisierung der dünnen Filme für **9a** zusammengefasst. Die Tendenzen für **8** und **9b** sind mit denen von **9a** vergleichbar und sind im Anhang in Tabelle A4 und A5 aufgeführt. Wie bereits beschrieben, ist der Einsatz von Stabilisatoren bei der Präparation von Kolloiden und dünner, anorganischer Schichten aus Nanopartikeln ein wichtiger Optimierungsparameter. Es wurde ein umfassendes Screening vorgenommen von Stabilisatoren mit unterschiedlichem sterischen Anspruch, wie z.B. Octylamin und 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]säure, sowie elektronischer Stabilisatoren getestet. An dieser Stelle werden die wichtigsten Erkenntnisse aufgezeigt, die restlichen Daten befinden sich zur Einsicht im Anhang in Tabelle A5.

Tabelle 11. REM und AFM-Bilder von **9a** erhalten in verschiedenen Dispergiermitteln (RT → 100°C (2h)).

Dispergiermittel	REM-Aufnahmen	AFM-Aufnahmen	Schichtmorphologie
DMSO			ungleichmäßig
IPA/EtOH			Homogene, glatte Schicht
<i>n</i> BuOH			Nanokristalline Partikel, Homogenität nicht gegeben
THF			Homogene, gute Schichtqualität

Die Stabilisatorkonzentration wurde in der Dispersion zwischen 0 und 30 Mol% im Verhältnis zum vorhandenen Metalloxidprecursor variiert. Mit den so erhaltenen Dispersionen wurden dünne Schichten hergestellt, die auf ihre Schichtmorphologie und elektrische Effizienz untersucht wurden. Es wurde festgestellt, dass alle sterischen Stabilisatoren zwar gute Schichtqualitäten ergaben, aber die elektrischen Eigenschaften verschlechterten sich sehr. Interessanterweise ist ebenfalls festzustellen, dass durch elektrostatische Stabilisierung durch Verwendung von THF als Donorlösungsmittel, nicht nur die Schichtqualität sehr homogen wird, sondern auch die Halbleitereigenschaften die besten sind, die erhalten werden konnten. Die höchsten elektrischen Effizienzen der Dünnschichttransistoren von **8**, **9a** und **9b** sind in Tabelle 12 zusammengefasst. **9a** zeigte mit 1 % Sn temperiert bei 350 °C die besten Halbleitereigenschaften.

Tabelle 12. Elektrische Effizienz der TFTs hergestellt aus Nanopartikeln **8**, **9a** und **9b** bei 350°C.

Probe (1 Gew% Sn)	Temperatur (°C)	$\mu_{\text{FET}} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$	$I_{\text{on}} \text{ (A)}$	$I_{\text{on/off}} \text{ (A)}$
8	350	1.0×10^{-5}	3×10^{-4}	1.0×10^4
9a	350	1.6×10^{-2}	3×10^{-3}	1.0×10^5
9b	350	1.0×10^{-3}	2×10^{-4}	1.0×10^3

Die Sn-Konzentration in der Probe **9a** spielt eine wichtige Rolle (Tabelle 13). Die aufgelisteten elektrischen Eigenschaften sind die besten, die erhalten werden konnten. Die Proben mit weniger als 1 Gew% Sn-Gehalt zeigen eine schlechtere elektrische Effizienz von $\mu = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit ein *On-Off*-Verhältnis von nur 1.0×10^{-2} (siehe Anhang in Tabelle A6). Weiterhin weisen die Schichten eine Transparenz über 70 % auf, wie aus Abbildung 64 entnommen werden kann.

Tabelle 13. Elektrische Effizienz der TFTs hergestellt aus **9a** mit unterschiedlichem Sn Gew% bei 350°C.

Sn-Gehalt (Gew %)	Temperatur (°C)	$\mu_{\text{FET}} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$	$I_{\text{on}} \text{ (A)}$	$I_{\text{on/off}} \text{ (A)}$
1	350	1.0×10^{-2}	3×10^{-4}	1.0×10^5
5	350	1.6×10^{-3}	3×10^{-5}	1.0×10^5
10	350	1.0×10^{-4}	1×10^{-5}	1.0×10^5

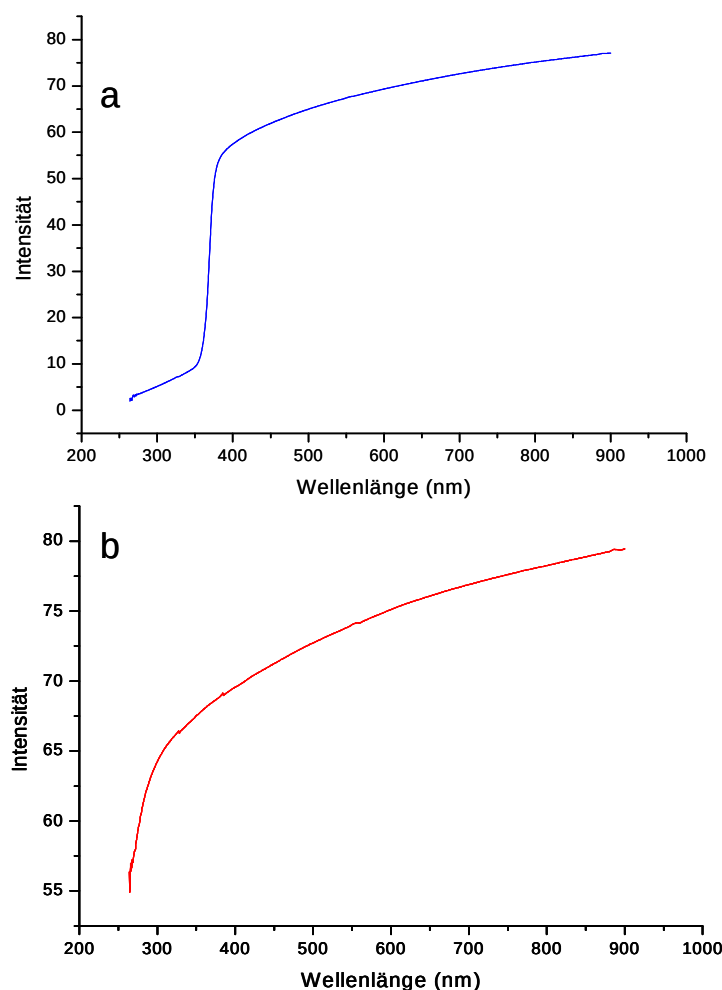


Abbildung 64. UV-vis-Spektren der transparenten halbleitenden Partikelfilme von (a) **9a** und (b) **8** (IPA, RT $\rightarrow$ 100°C , 2h).

Zusammenfassung und Fazit von Zweikomponenten-Materialien (8**, **9a** und **9b**) für die Herstellung von dünnen TCO-Nanopartikelfilmen**

Vergleicht man die elektrischen Eigenschaften von **8**, **9a** und **9b** mit den dünnen Schichten aus den berichteten SSPs **4a-7**, so schneiden die Zweikomponentensysteme schlechter ab. Es sind viel mehr Parameter die zusätzlich wirken. Eine große Herausforderung besteht schon in der Präparation von homogenen, geschlossenen Schichten. Im Fall von SSPs wird während des Heizprozesses ein homogenes Netzwerk gebildet. Die Schwierigkeit geeignete Dispergiermittel, Beschichtungs- und Temperierungsparameter zu finden, bedarf vieler Experimente und entsprechender Auswertung. Dennoch ist es gelungen, Zn/Sn-Oxidmaterialien aus zwei handelsüblichen Precursoren herzustellen, in Lösung stabil zu

halten und gleichmäßige, oxidische Partikelschichten zu erhalten. Diese Schichten weisen eine Transparenz über 70 % auf, wie aus Abbildung 64 entnommen werden kann.

Zwei verschiedene Wege zur Dotierung wurden durchgeführt: Die interne (**8**) und externe Dotierung (**9a** und **9b**). Es ergab sich eine Reihe von unterschiedlichen, interessanten Eigenschaften dieser Materialien. Die kristallinen Partikel **8** sind einheitlich Zinkstannat und wurden durch verschiedene Methoden nachgewiesen. Durch DLS und TEM-Aufnahmen ließ sich feststellen, dass die durch konsequente Synthese präparierten Kern-Schale Partikel (**9a** und **9b**) allmählich wachsen können (ZnO-Kern waren ~ 5 nm groß, während sie nach abgeschlossener Präparation Kern-Schale einheitlich auf ~ 10 nm wachsen). Im EDX-Spektrum ließ sich zusätzlich erkennen, dass Sn als Element zusätzlich detektiert wurde und durch REM-Element-Mapping konnte gezeigt werden, dass es eine homogene Verteilung der Elemente Zn und Sn erzielt wurde. Beschichtungsexperimente ergaben, dass Filmbildung auf verschiedene Substrate sehr gute, geschlossene, homogene Filme erhalten werden konnten. Dünne Schichten aus **9a** zeigen eine Elektronenbeweglichkeit von $\mu = 1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit ein *On-Off*-Verhältnis von 1.0×10^5 . Dünne Schichten dagegen aus **9b** bestanden stets aus größeren Partikeln, waren in Lösung instabiler, zeigten im Vergleich schlechtere Schichtbildungseigenschaften und niedrigere Elektronenmobilität ($\mu = 1.0 \times 10^{-3}$, *On-Off*-Verhältnis von nur 1.0×10^3).

3.4. Synthese, Charakterisierung, thermische und hydrolytische Zersetzung von metastabilen SSPs zu ZnO-basierten Materialien und Anwendung für Dünnschichttransistoren

3.4.1. Alternative Herstellungsverfahren für die Synthese von Nanopartikeln bzw. Nanomaterialien

In den Kapiteln 3.1. und 3.2 wurde die Anwendung des SSP-Konzepts als wertvoller Bottom-Up-Ansatz vorgestellt. Ein Ziel der aktuellen Forschung ist die Präparation von ZnO-basierten Materialien bei milden Bedingungen ($< 200\text{ °C}$). Im Kapitel 3.3. wurden zwei Komponenten über unterschiedliche Dotiermethoden über Hydrolyse zu den entsprechenden ZnO bzw. SnO_2 -basierten Materialien umgesetzt. Weitere Methoden zur Darstellung der entsprechenden Oxidmaterialien stellen das Sol-Gel- und hydrothermale Verfahren dar. Sol-Gel-Synthesen (Präparation eines Gels aus pulverförmigen Ausgangsverbindungen) sind nasschemische Verfahren zur Herstellung poröser Nanomaterialien, keramisch nanostrukturierter Polymere und Beschichtungen, sowie oxidischer Nanopartikel. Die Präparation läuft unter relativ milden Bedingungen und niedrigen Temperaturen ab. Als Sole werden Dispersionen fester Partikel im Größenbereich zwischen 1-100 nm bezeichnet. Beim Sol-Gel-Verfahren erfolgt die Herstellung bzw. Abscheidung der Werkstoffe jeweils aus einem flüssigen Sol, das durch eine Sol-Gel Umwandlung in einen festen Gel-Zustand überführt wird. Hierbei kommt es zu einer dreidimensionalen Vernetzung der Nanopartikel im Lösungsmittel, wodurch das Gel Festkörpereigenschaften erhält. Gele sind von besonderem Interesse für dieses Projekt, da sie durch kontrollierte Wärmebehandlung unter Luft sehr gute Beschichtungseigenschaften durch Anpassung an beschichtete Substrate besitzen könnten.

Sol- und Gel-basierte Fabrikationsprozesse für die Herstellung von oxidischen Halbleitermaterialien (v.a. dünne Halbleiterschichten) ermöglichen eine schnelle, einfache und kostengünstige Herstellung und Verarbeitung z.B. durch die Drucktechnologie (*inkjet printing*).^{164, 165} Der Trend der aktuellen industriellen Forschung entwickelt sich weg von den relativ aufwendigen CVD-Verfahren. Ein molekularer Ansatz bietet eine attraktive Alternative, da sowohl durch thermische Festphasendegradation als auch durch Hydrolyse die entsprechenden ZnO-basierten Materialien unter milden Bedingungen dargestellt werden könnten.

Die bisher in unserer Arbeitsgruppe eingesetzten Zn-Precursoren, bestehend aus einem homometallischen Zn_4O_4 -Gerüst, konnten aber durch einen Sol-Gel-Prozesse bisher nicht zu ZnO abgebaut werden. Offenbar wurden die SSPs in Lösung nicht ausreichend stabilisiert, so dass es zu einem Niederschlag von ZnO kommt. Sun et al. berichteten kürzlich die Hydrolyse von Zink(II)acetat, das durch Polykondensation des Intermediats $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bei tiefen Temperaturen ($T = 130\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$) zu kristallinem ZnO führte.^{166, 167}

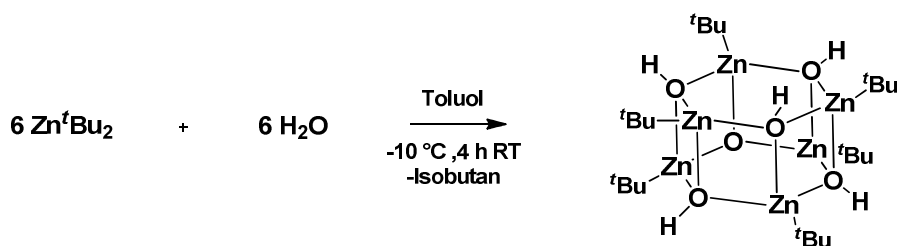
Ziel meiner Untersuchungen war die Präparation von definierten ZnO-Partikeln und amorphen, glatten und gleichmäßigen dünnen Schichten mit Halbleitereigenschaften. Anforderungen für einen SSP zur Bildung von ZnO sind dementsprechend:

- einfache Herstellung aus kostengünstigen, leicht zugänglichen Vorstufen,
- eine robuste und skalierbare Synthese des SSPs mit hoher Ausbeute
- direkte Bildung von reinem ZnO ohne unerwünschte Nebenprodukte

Inspiziert von den Arbeiten von Sun et al suchte ich nach einem SSP, der durch einfache Kondensation kontrolliert ein Gel bilden könnte, was eine vielversprechende Vorstufe für dünne, anorganische ZnO-Filme darstellt. So entschied ich mich für einen kürzlich publizierten Alkyl-hydroxidzink Precursor als potentiell geeignete Vorstufe für unterschiedliche Degradationspfade zum ZnO (für amorphe Schichten und nanokristallines Material) zu testen. J. Lewiński et. al veröffentlichten den *tert*-Butylzink hydroxid Cluster $[\text{}^t\text{Bu}_6\text{Zn}_6(\text{OH})_6]$ mit einem zentralen Zn_6O_6 -Gerüst (**10**).¹⁶⁸ Im Folgenden wird auf die Synthese, Charakterisierung und die Darstellung von dünnen Halbleiterschichten aus der molekularen Vorstufe **10** beschrieben.

3.4.2. Synthese und Charakterisierung von *tert*-Butylzinkhydroxid (**10**)

Das hexamere *tert*-Butylzinkhydroxid **10** ist ein literaturbekannter Precursor für nanokristallines ZnO. Es lässt sich durch die äquimolare Reaktion von Di-*tert*-butylzink mit destilliertem, N₂-gesättigtem Wasser in Toluol synthetisieren.¹⁶⁸ Die Verbindung **10** ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der in 95-97% Ausbeute erhalten werden konnte (Schema 11). Der Cluster ist luft-, temperatur- und hydrolyseempfindlich, gut löslich in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln.



Schema 11. Literaturbekannte Synthese von des [^tBu₆Zn₆(OH)₆]-Clusters (**10**).¹⁶⁸

Durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck polymerisiert **10** zu einem unlöslichen Feststoff. In Lösung unter N₂-Atmosphäre bei RT läuft dieser Prozess relativ langsam (6-10 h) unter der Bildung eines gelben, unlöslichen Feststoffes ab. Verbindung **10** wurde mittels Multikern- NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Daten sind identisch mit den früher publizierten (Abbildung 65 und Abbildung 66).¹⁶⁸

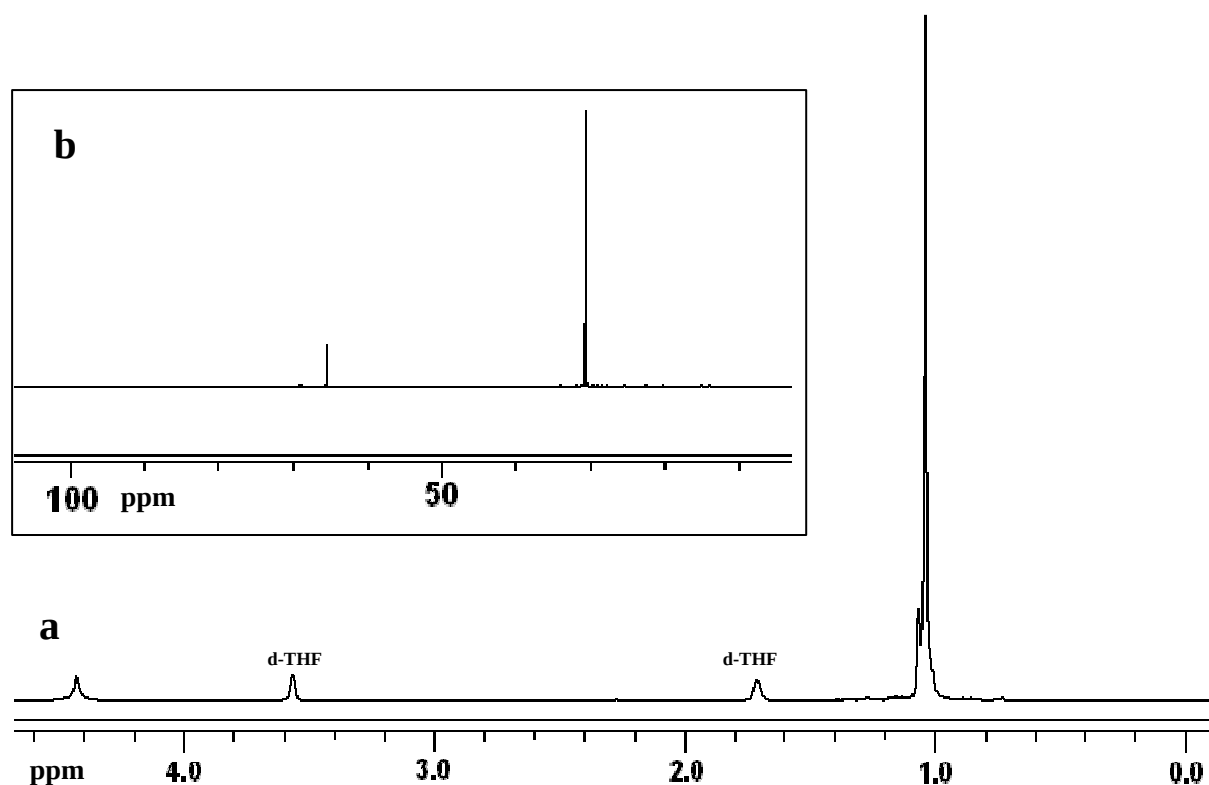


Abbildung 65. NMR-Spektren (^1H (a), ^{13}C (b)) von **10** in d-THF.

Zur Ermittlung der Molekülmasse der Produkte **10** wurde Massenspektrometrie herangezogen. Die Elektrospray-Ionisation (ESI) zeigte bei **10** den Molekülpeak bei einer Masse $m/z = 838.72$ (Abbildung 66a). Die hexamere Struktur des Precursors **10** wurde zusätzlich durch kryoskopische Messungen in Lösung bestätigt.

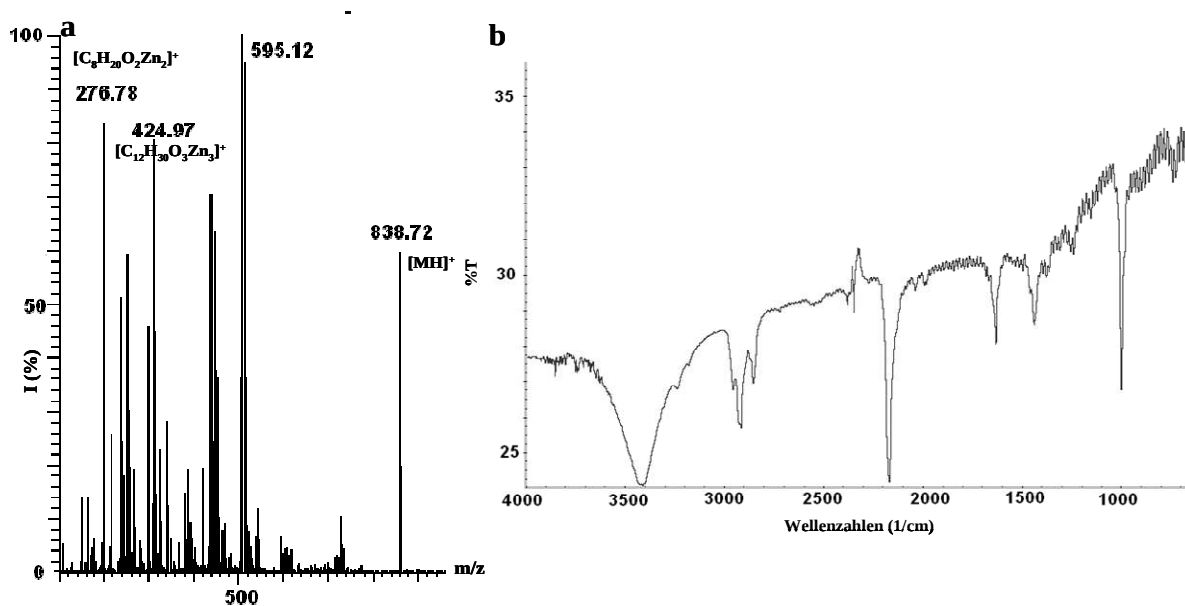


Abbildung 66. (a) Massen- (ESI) und (b) IR-Spektrum der Verbindung **10**.

Im IR-Spektrum sind die O–H Gruppen als starke Streckschwingung bei 6442 cm^{-1} zu erkennen (Abbildung 66b).

3.4.3. Thermische Zersetzung des SSPs 10

Die thermische Zersetzung von **10** wurde zuerst durch TGA/DTG-Messungen unter trockener synthetischer Luft (20 % O_2 , 80 % N_2) in einem Temperaturbereich von 20-600 °C durchgeführt. Das Degradationsmaximum für **10** liegt bei 86.3 °C (Abbildung 67). Die TGA weist für **10** eine sehr niedrige Zersetzungstemperatur auf. Bei $T_{\text{max}} = 100\text{ °C}$ wird reines ZnO erhalten. Dies ist ein beachtlicher Unterschied zum T_{max} der bekannten Zn_4O_4 -Precursoren, die im Bereich $T_{\text{max}}(\text{Zn}_4\text{O}_4) = 242\text{-}263\text{ °C}$ liegt.¹⁶⁹ Diese niedrige Zersetzungstemperatur zu reinem ZnO macht Verbindung **10** zu einem vielversprechenden SSP für die Herstellung von ZnO-basierten TCO-Schichten.

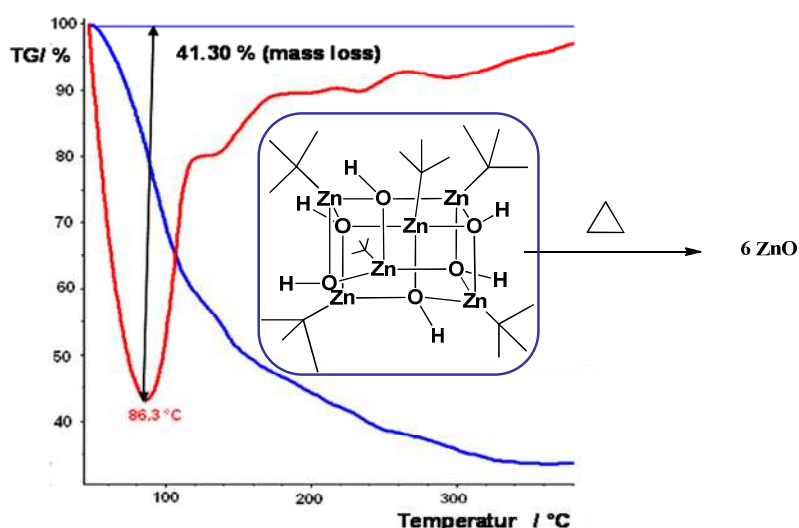


Abbildung 67. TGA/DTG-Graphen für die thermische Zersetzung von **10** unter trockener, synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5 K/min.

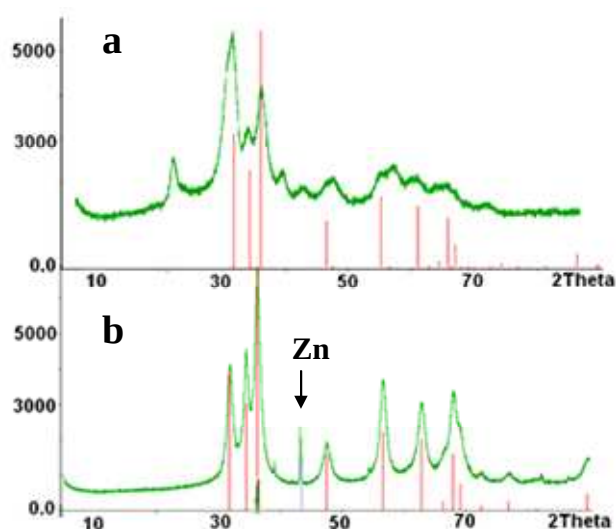


Abbildung 68. Pulverdiffraktogramm von ZnO aus der thermischen Zersetzung von **10** (a) unter trockener synthetischer Luft RT $\rightarrow$ 160°C (2h) Heizrate 5 K/min, und (b) RT an Luft (2h) (ICDD PDF für ZnO 75-1526 und ICDD PDF für Zn 4-831).

Das Pulverdiffraktogramm von dem thermischen Degradationsprodukt von **10** bei 160 °C ist in Abbildung 68a gezeigt. Die Festphasenzersetzung führte schon bei relativ tiefen Temperaturen ($T_{\text{max}} = 160$ °C) zu reinem ZnO (mit C-Gehalt unter 0.1 Gew%). Über die Temperatur lässt sich der Kristallinitätsgrad der resultierenden Materialien einstellen (wird besonders bei der Präparation von dünnen Schichten deutlich und im Kapitel 3.4.5. besprochen). Die aus der Thermolyse von **10** erhaltenen Nanopartikel sind nach der Debye-Scherrer-Gleichung ca. 5 nm (bei $T_{\text{max}} = 350$ °C). Diese Partikelgrößenverteilung spiegelt sich in den erhaltenen TEM-Aufnahmen (Abbildung 69) wider. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.¹⁶⁸ Betrachtet man sich das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 68b, so ist zu erkennen, dass sich Precursor **10** an Luft innerhalb von wenigen Minuten unkontrolliert zu ZnO und elementarem Zn zersetzt. Um diese Disproportionierung von SSP **10** zu verhindern, sollte stets unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden. Die thermische Degradation führt zu ZnO mit geringen Kohlenstoff-Verunreinigungen. Dies sind gute Voraussetzungen für die Darstellung dünner Filme. Im Kapitel 3.4.5. werden die optoelektronischen Eigenschaften der dünnen Schichten aus den verschiedenen Umwandlungsmethoden von **10** zu ZnO präsentiert und verglichen.

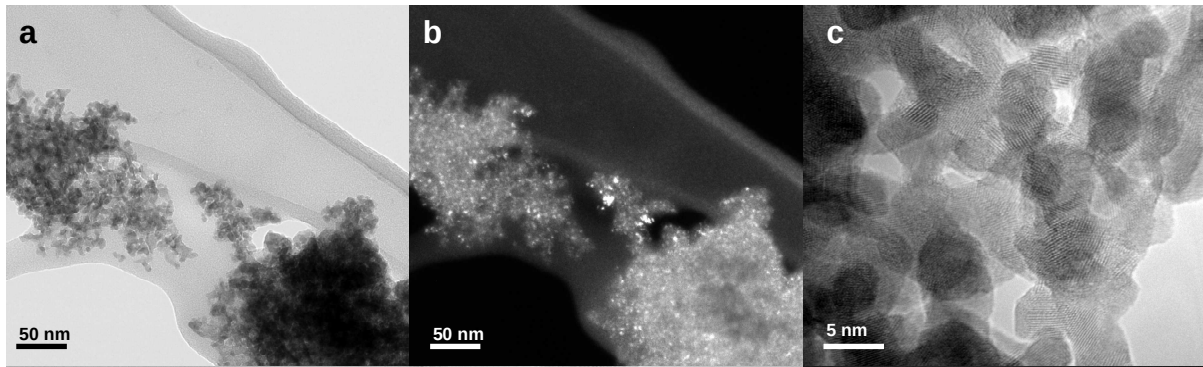


Abbildung 69. TEM-Aufnahmen nach der thermischen Degradation von **10** (a) Hellfeld-, (b) Dunkelfeld- und (c) HR-TEM-Aufnahmen von kristallinen ZnO-Partikeln unter trockener synthetischer Luft RT → 350 °C (2h, 5 K/min).

3.4.4. Sol-Gel-Prozess des SSPs 10

Der Sol-Gel-Prozess ist, wie schon erwähnt, eine chemische Synthesemethode zur Darstellung anorganischer Sole aus entsprechenden Precursoren wie z.B. Metall-Alkoholaten. Es resultiert eine feine Partikelverteilung in Lösung mit einer Größenverteilung der anorganischen Solpartikel im Nanometerbereich.¹⁷⁰ Durch spezielle Weiterverarbeitung der Sole lassen sich Pulver, Fasern, Schichten oder Aerogele erzeugen (Abbildung 70).

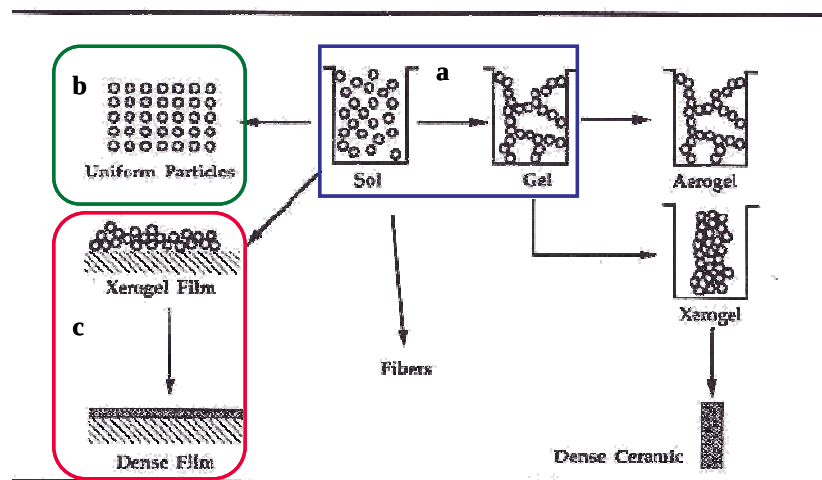
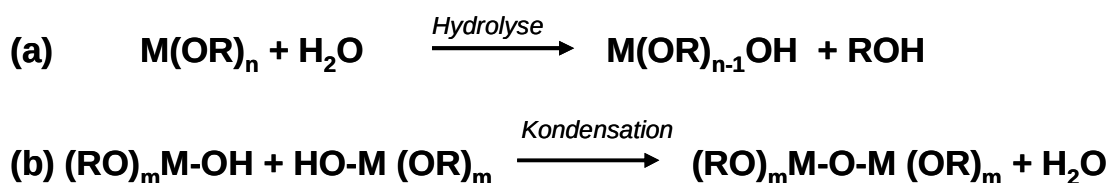


Abbildung 70. Schematische Darstellung des Sol-Gel Prozesses im Allgemeinen. Für diese Arbeit wichtige Stationen (a) Gel-Bildung aus dem Sol; (b) nanokristalline Partikel (Pulver) aus dem Sol und (c) die Verarbeitung zu dünnen Filmen (Abbildung aus Literaturstelle 170 entnommen).

Sehr ausführlich wurden in den letzten Jahrzehnten Silicium-Verbindungen als Ausgangsmaterialien für eine Sol-synthese untersucht. Prominente Vertreter sind unter anderem Tetramethylorthosilicat (TMOS), Tetraethylorthosilicat (TEOS) und Tetraisopropylorthosilicat (TPOT). In Abbildung 70 ist die Vielfältigkeit des Sol-Gel-Prozesses gezeigt. Aus einem stabilen Sol bildet sich immer viskos werdendes Sol bis hin zum viskoelastischen Festkörper (Gel). Das Gel besteht aus dem dreidimensional vernetzten Gelgerüst und der von ihm eingeschlossenen Lösungsmittel, wobei alle Poren miteinander in Verbindung stehen („interpenetrierendes Netzwerk“). Beim Sol-Gel Prozess können grundsätzlich zwei verschiedene Reaktionstypen zu Vernetzung und somit zur Gel-Bildung führen (Schema 12): Hydrolyse (Schema 12a) oder Kondensation der Vorstufen, (Schema 12b). Die dabei ablaufenden Vorgänge und die Eigenschaften der Precursormoleküle haben einen entscheidenden Einfluss auf die späteren Materialeigenschaften.¹⁷¹



Schema 12. Grundreaktionen des Sol-Gel Prozesses

Das Ziel in diesem Kapitel ist es, die Verwendung von SSP **10** als molekulare Vorstufe für die Präparation von ZnO mittels eines Sol-Gel-Prozesses zu beschreiben. Der Precursor **10** ist durch seine OH-Funktionen für eine kontrollierte Polykondensation in Lösung prädestiniert. Die OH-Gruppen stabilisieren den Precursor in Lösung (als Sol), ermöglichen die Gel-Bildung und schließlich die Ausbildung von amorphen ZnO-Filmen und kristallinem, reinem ZnO (Abhängig von der Temperatur T_{max}). Dazu wurde **10** in wasserfreiem und entgastem IPA gelöst. IPA ist ein ungiftiges Lösungsmittel mit stabilisierenden Eigenschaften und einem niedrigen Siedepunkt. Ohne jegliche Zugabe von weiteren Stabilisatoren wurde die Lösung 2h bei 100° C gerührt. Das so hergestellte Sol wurde 24 h bei RT gerührt und schließlich analog zu Abbildung 70 b der durch die Zugabe von Hexan ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet und schließlich charakterisiert. Die farblosen Pulver wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Es ergaben sich relativ breite Signale, die eindeutig ZnO zugeordnet werden konnten (Abbildung 72). Um die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Materialien sicherzustellen, wurden die Zersetzungen mehrmals wiederholt, charakterisiert und die erhaltenen ZnO Materialien miteinander verglichen. In Abbildung 71 ist die

resultierende Gel-Bildung aus einer anfänglich farblosen Precursorlösung deutlich zu erkennen.

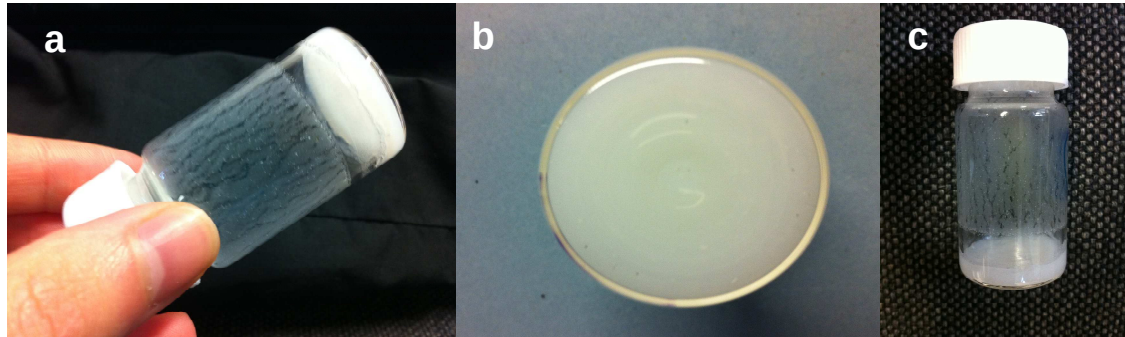


Abbildung 71. Gel erhalten aus **10** (a) in IPA (50°C), (b) in IPA (75°C) und (c) in IPA (100°C).

Die Materialeigenschaften der über die Sol-Gel-Methode hergestellten dünnen Schichten werden in Kapitel 3.4.5. diskutiert.

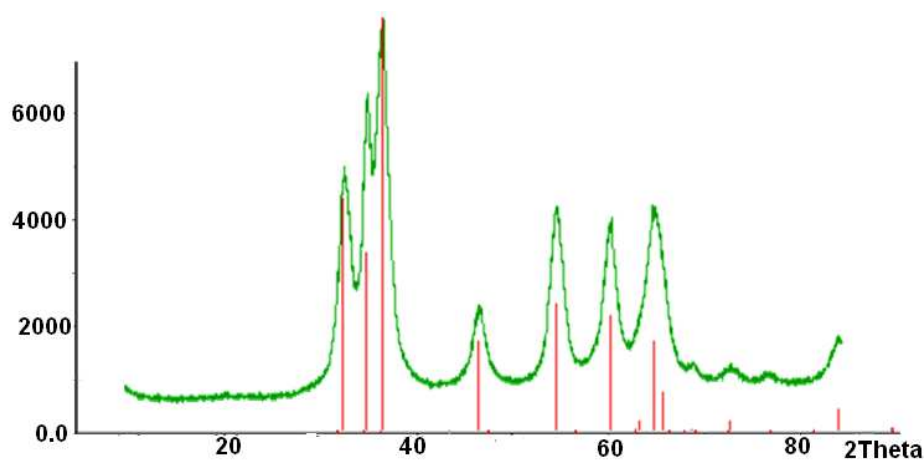


Abbildung 72. Pulverdiffraktogramm von ZnO aus dem Sol-Gel-Prozess von **10** unter trockener synthetischer Luft (in IPA, RT → 160°C, 2h) (ICDD PDF für ZnO 75-1526).

In Abbildung 73 sind die Partikel aus dem Sol-Gel-Prozess gezeigt, die bei $T_{\text{max}} = 160\text{ °C}$ (Abbildung 73a) und bei 350 °C (Abbildung 73b) erhalten werden. Die Partikel wurden durch Fällungen aus der Sole in IPA hergestellt (mit Hexan gewaschen und bei 100°C getrocknet). Die Partikel sind kristallin (siehe Beugungsbild, Abbildung 73c) und ca. 3nm (160°C) und 10

nm (350 °C). Umfassende Variation der Versuchsbedingungen, zeigte, dass eine Erhöhung der Prozessionstemperaturen größere Partikel ergibt.

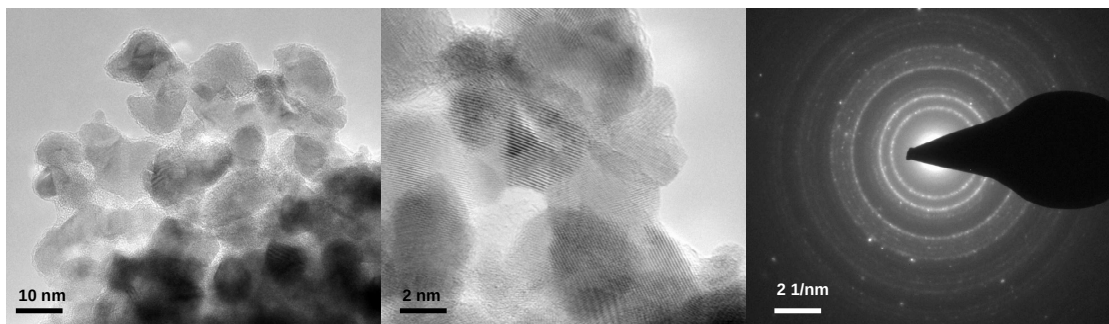


Abbildung 73. TEM-Aufnahmen (a) von **10** RT → 160 °C (2h), (b) von **10** RT → 350 °C (2h). und (c) Beugungsbild von erhaltenem ZnO von der Sol-Gel-Methode

3.4.5. Protolyse des SSPs **10** mittels Benzylalkohol

Es wurde eine nichtwässrige, nasschemische Methode getestet an **10**. Diese ist vielversprechend, da sie gute chemische Kontrolle des finalen Oxidmaterials ausgehend vom molekularen Ausgangsmaterial verspricht. Niederberger et. al. zeigten für verschiedene Oxidmaterialien die elegante Präparation durch den Einsatz von Benzylalkohol, welches einerseits ungiftig ist, und andererseits einen besonders positiven Einfluss auf die Nanopartikelbildung besitzt (z.B. in Bezug auf Kristallinität und Größenstabilisierung). Es zeigte sich, dass in einem simplen „Ein-Topf-Verfahren“ ein erstaunlicher Grad an Kontrolle über die entstehenden Nanopartikel gewonnen werden konnte, unter gleichzeitiger großen Vielfalt an Partikelmorphologien.¹⁷² Precursor **10** beinhaltet die erforderliche OH-Gruppen zur Protolyse in sich. Diese haben sich auch für die Stabilisierung in Sol-Gel-Prozessen bewährt. Grund dafür ist die starke Metall-Sauerstoff-Bindung, die das interne Gerüst stark stabilisiert. Somit wird die vorgegebene Koordinationsgeometrie durch den Precursor **10** beibehalten und die uniforme Zersetzung begünstigt. Im Wesentlichen wird durch das „Brechen“ von drei Zn-O-Bindungen die Sub-Nanostruktur des ZnO erreicht (Abbildung 74).¹⁶⁸

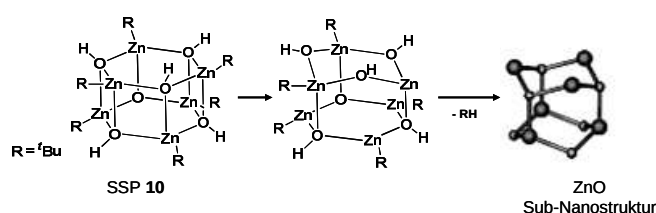


Abbildung 74. Schematische Darstellung der Umwandlung der molekularen Vorstufe **10** (Hexamer-Hydroxid-Cluster) zur Wurtzit-ZnO Nanostruktur.¹⁶⁸

10 wurde in trockenem Benzylalkohol (99.8%, Aldrich) gelöst und unter inerten Bedingungen in einen Autoklaven gefüllt, und auf $T_{\max} = 100, 160, 260$ und 350 °C erhitzt. Verschiedene Versuchsparameter (Temperatur, Temperierungsdauer, Heizrate usw.) wurden erprobt.

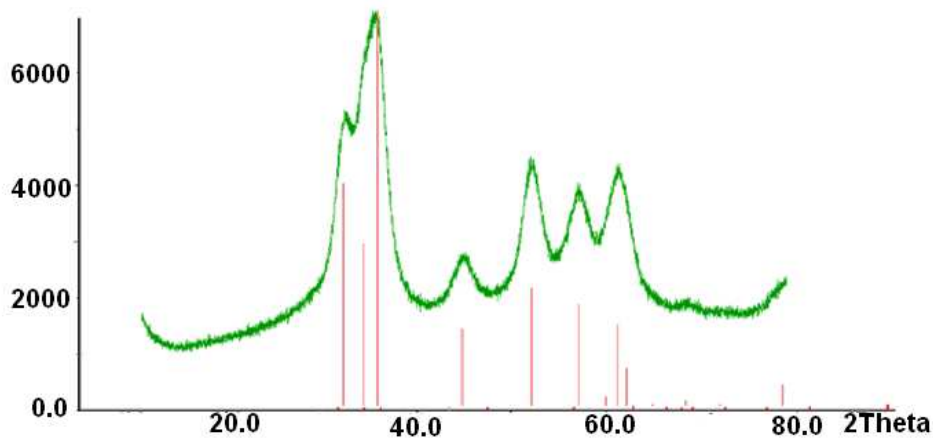


Abbildung 75. Pulverdiffraktogramm von ZnO aus dem Protolyse-Prozess von **10** unter trockener synthetischer Luft (in Benzylalkohol, $RT \rightarrow 160\text{ °C}$, 2h) (ICDD PDF für ZnO 75-1526).

Das umfassende Screening ergab bei gleicher Temperatur zeigte durch DLS-Experimente Homogenität in der Partikelverteilung (siehe Anhang in Abbildung A20), die sich auch in den entsprechenden TEM-Bildern widerspiegeln. In Abbildung 75 ist das PXRD-Spektrum für Partikel aus $T_{\max} = 160\text{ °C}$ in Benzylalkohol gezeigt, sowie die TEM-Bilder mit zugehörigem Beugungsbild der kristallinen Partikel ($\sim 3\text{ nm}$ in Abbildung 76).

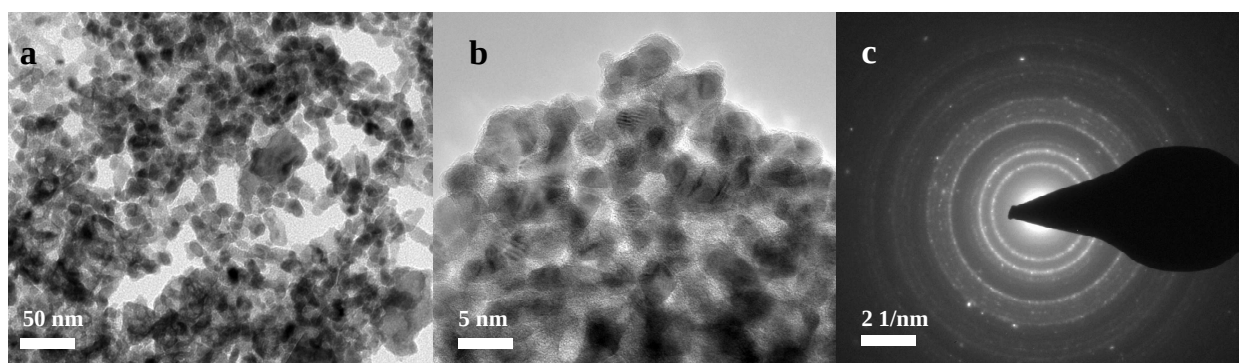


Abbildung 76. TEM-Aufnahmen (a, b) von **10** $RT \rightarrow 160\text{ °C}$ (2h) und (c) Beugungsbild von erhaltenem ZnO von der Protolyse -Methode in Benzylalkohol.

3.4.6. Anwendung von **10** für die Herstellung von TCO-Filmen

Dünne Filme wurden durch Spin-Coating des Precursors **10** auf Silicium Wafern unter Stickstoffatmosphäre ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 6$ ppm) hergestellt. Dabei wurden 250 μ l Precursor-Lösung auf das Substrat gegeben und mit 1000 rpm getrocknet. REM-Aufnahmen der dünnen Filme aus allen Verfahren zeigen hervorragende Homogenität mit flacher Morphologie. Wie in Abbildung 77 zu sehen ist, sind die Filme amorph und ihre hohe Transparenz ist in Tabelle 15 zusammengefasst und dem Anhang in Abbildung A21 beigelegt.

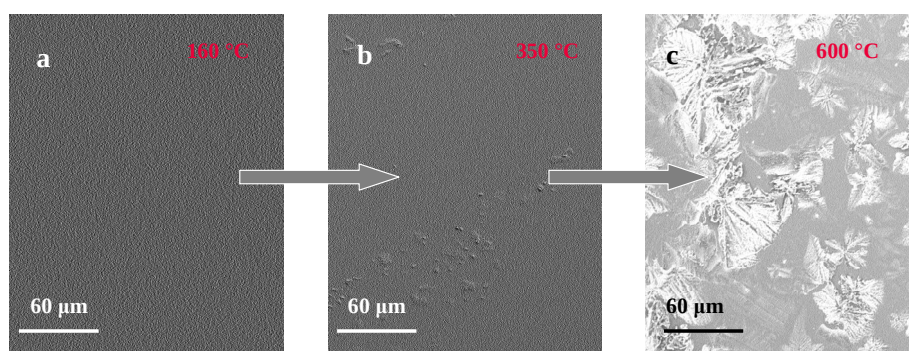


Abbildung 77. REM-Aufnahmen der hergestellten dünnen Filme von ZnO auf Si-Wafern aus **10** ($RT \rightarrow T_{max}$)

Die thermische Zersetzung von dünnen Schichten erhalten aus **10** in THF ergeben glatte, homogene Filme. Wie aus Abbildung 78 zu entnehmen ist, werden bei 160 °C amorphe, gleichförmige, dünne Filme generiert. Der C-Gehalt ist mit 0.5 Gew% jedoch relativ hoch (vgl. Tabelle 14 und Abbildung 78).

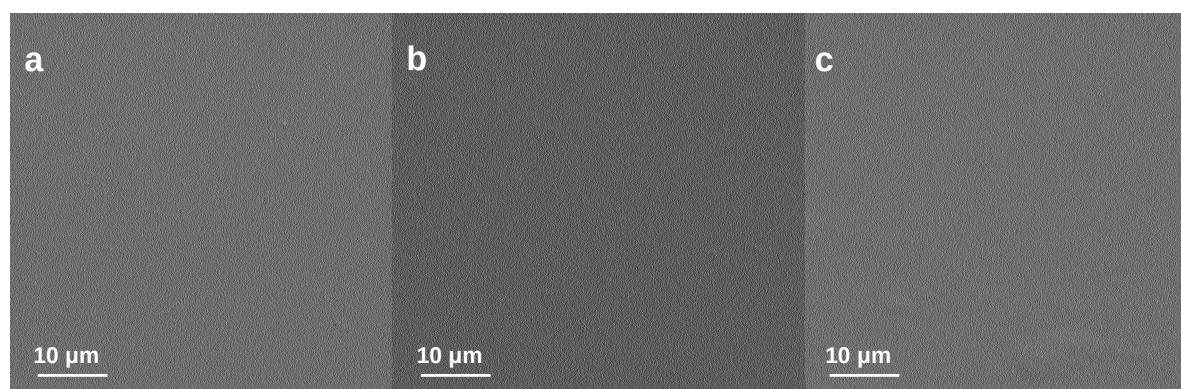


Abbildung 78 . REM-Aufnahmen der hergestellten dünnen Filme von ZnO auf Si-Wafern aus **10** (a) aus THF-Lösung durch Thermolyse (350 °C), (b) aus Sol-Gel-Prozess in IPA (160 °C) und (c) aus der Protolyse mit Benzylalkohol.

Bei 350 °C hingegen ist der C-Gehalt gering (0.1 Gew%) und der amorphe Charakter der Schichten bleibt erhalten. Wie erwartet eigneten sich die Proben mit intermediären Thermolyseparametern ($T = 350\text{ °C}$ für 2 h) im Hinblick auf Filmqualität und Halbleitereigenschaften am besten. Bei höheren Temperaturen (600°C) bilden sich kristalline Domänen aus.

Tabelle 14. Übersicht des C-Gehalts bei unterschiedlichen Temperaturen (Gew% gemessen durch EA) der Zersetzung von **10** unter trockener synthetischer Luft $RT \rightarrow 600^\circ\text{C}$.

Temperatur (°C)	C-Gehalt (Gew%) nach Thermolyse	C-Gehalt (Gew%) nach Sol-Gel-Prozess	C-Gehalt(Gew%) Protolyse mit Benzylalkohol
160	0.5	1.0	1.5
350	0.1	0.3	0.7
600	0.05	0.1	0.2

Tabelle 15. Elektrische Effizienz der TFTs hergestellt aus **10** bei 350°C.

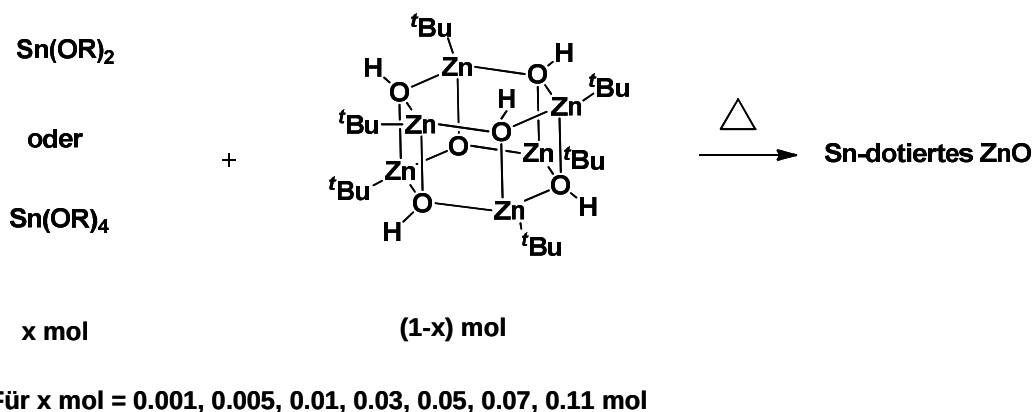
Degradation Methode	Lösungsmittel	Partikel-Transparenzgröße	(%)	C-Gehalt (Gew%)	μ_{FET} (cm ² /Vs)
Thermolyse	THF	~ 5 nm	82	0.1	0.15
Sol-Gel	IPA	~ 10 nm	85	0.3	0.05
Protolyse	Benzylalkohol	~ 3 nm	79	0.7	0.02

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch den SSP **10**, der durch seine präorganisierte Hexaprismastruktur eine sehr gute, metastabile Vorstufe für die milde Degradation zu ZnO liefert. Es konnten erfolgreich über klassische Festphasendegradation, Sol-Gel-Prozesse und milde Protolyse mit Benzylalkohol erhalten werden. Die resultierenden Elektronenmobilitäten zeigen Halbleiterfunktion. Der große Vorteil jedoch liegt in der Stabilisierung von **10** durch die OH-Gruppen in Form eines Sols oder Gels und die kontrollierte Transformation zu amorphen, dünnen Schichten oder kristallinem Nanopartikeln. Die elektronische Effizienz von den aus der Thermolyse erhaltenen Dünnschichttransistoren ($\mu = 1.5 \times 10^{-2}$, mit einem *On-Off*-Verhältnis von 1.0×10^3) besitzt die besten

Halbleitereigenschaften (Tabelle 15). Bei der Protolyse mittels Benzylalkohol sind die Mobilitäten moderat, was auf den erhöhten C-Anteil in den Proben zurückzuführen ist. Im Fall des Sol-Gel-Prozesses mit IPA sind weitere Optimierungen erforderlich.

3.4.7. Präparation und Charakterisierung von Sn-dotiertem ZnO aus **10** und Sn-Alkoxiden

Die Bedeutung der OH-Gruppen zur Stabilisierung für kontrollierbare Degradationsprozesse zu reinem ZnO wurde in den vorgehenden Kapiteln gezeigt. In diesem Kapitel wird Precursor **10** für die Darstellung heterobimetallischer Mischverbindungen besprochen. **10** sollte hierbei als Matrix für Sn-dotiertes ZnO dienen und der daraus resultierende Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden. Dies erfolgte durch Mischungen von **10** mit ausgewählten Sn-Alkoxiden $\text{Sn}(\text{OR})_2$ und $\text{Sn}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = {}^i\text{Pr}$, ${}^t\text{Bu}$) in unterschiedlichen Molverhältnissen (Schema 13). Der Ablauf der Zersetzung, die Zersetzungstemperatur, die Verteilung der Sn-Atome in dem ZnO-Material und die Elektronenbeweglichkeiten wurden als Charakterisierungsparameter herangezogen.



Schema 13. Herstellung von Proben mit unterschiedlichem Sn-Gehalt (Sn-dotiertes ZnO) aus Sn-Alkoxiden ($\text{R} = {}^i\text{Pr}$, ${}^t\text{Bu}$; Unterschuss) und **10** (Überschuss) mit anschließender thermischer Zersetzung unter trockener synthetischer Luft; $\text{RT} \rightarrow T_{\text{max}} = 150, 250 \text{ und } 350\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h) mit einer Heizrate von 5 K/min.

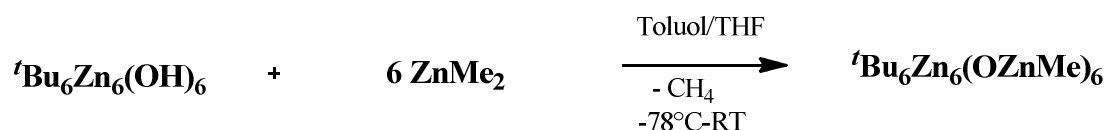
Dünne Filme wurden durch Spin-Coating auf Silicium-Wafern unter Stickstoffatmosphäre ($\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 6\text{ ppm}$) hergestellt. Dabei wurden jeweils 250 μl Precursor -Lösung auf das Substrat gegeben und mit 1000 rpm getrocknet. Nach der erfolgreichen Beschichtung der Si-Wafer folgte eine Kalzinierung der dünnen Filme zu halbleitenden Sn-dotierten ZnO

Schichten bei Temperaturen von 150 bis 650°C. Trotz Variation des Sn-Gehalts, der Temperatur, der Temperierungszeit, der Heizrate, der Atmosphäre, des Lösungsmittels, und der Degradierungsmethode konnte kein einheitlicher Trend für Elektronenbeweglichkeit und Materialeigenschaften festgestellt werden. Hauptproblem war dabei die schlechte Reproduzierbarkeit der Mischversuche (im Anhang in Tabelle A7 zusammengefasst).

3.4.8. Synthese und Charakterisierung von neuen homo- und heterobimetallischen SSPs aus **10**

Da alle Experimente zur Darstellung eines homogenen Mischmaterials aus **10** und einer Sn-Komponente scheiterten, sollte im Folgeschritt eine Sn-haltige, molekulare SSP ausgehend von **10** synthetisiert werden.

Zunächst wurde die Reaktivität der OH-Gruppen in **10** getestet. Hierzu wurde **10** in Toluol mit 6 Moläquivalenten Dimethylzink versetzt (Schema 14). Der entstandene homometallische Zn-Cluster **11** konnte in nahezu quantitativer Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. In Tabelle 16 ist das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **11** zusammengefasst.



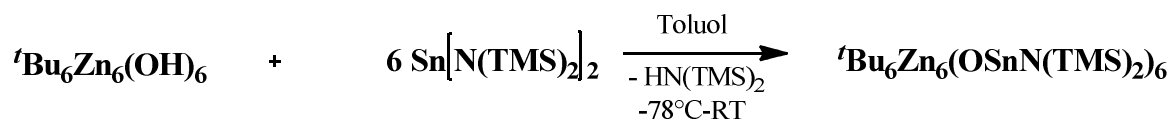
Schema 14. Synthese von **11**.

Es sind zwei Singulett-Signale mit deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen mit einem relativen Integralverhältnis von 3:1 zu beobachten. Das Singulett mit der kleineren Intensität bei $\delta = -1.73$ ppm ist den Zn-CH₃-Gruppen zuzuordnen, während das Signal bei $\delta = 1.27$ ppm im charakteristischem Bereich für die Protonen des Zn – C(CH₃)₃ stehen.¹⁴² Das ^{13}C -NMR Spektrum spiegelt die Befunde aus dem ^1H -NMR-Spektrum wider (Spektren befinden sich im Anhang in Abbildung A22). Die hexamere Zusammensetzung von **11** wurde mittels Massenspektrometrie und Kryoskopie bewiesen.

Tabelle 16. Charakteristische NMR Daten für Verbindungen **11** bis **13**.

Precursor	$^{119}\text{Sn}\{1\text{H}\}$ (ppm)	^1H (ppm)	$^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$ (ppm)
[MeZnOZn^tBu]₆ (11)	-	1.27 (Zn ^t Bu) -1.73 (ZnCH ₃)	127.7 (Zn ^t Bu) 31.6 (Zn–C(CH ₃) ₃) -13.0 (ZnCH ₃)
[(TMS)₂NSnOZn^tBu]₆ (12)	-118.0	0.94 (Zn ^t Bu) 0.02 (Si–(CH ₃) ₃)	127.7 (Zn ^t Bu) 31.6 (Zn–C(CH ₃) ₃) 9.2 (Si–(CH ₃) ₃)
[(O^tBu)₆Sn₂Zn] (13)	-177.9	4.28 (br.s, Zn(O ^t Bu)Sn) 2.42 (Sn–O ^t Bu)	75.2 (br.s, C _q) 71.2 (C _q) 35.8 (Zn–O ^t Bu) 34.4 (Sn–O ^t Bu)

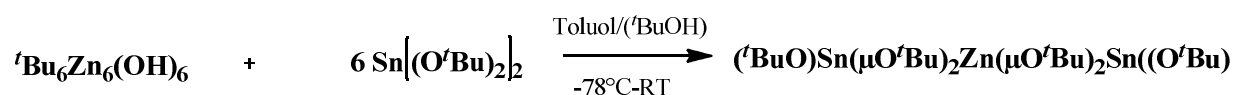
Versuche zur Darstellung von reinen Mischverbindungen (Zn^tBu)₆(OH)_{6-n}(OZnMe)_n mit n<6 durch Zugabe von weniger als 6 molaren Äquivalenten Dimethylzink führte allerdings zu undefinierten Produktzusammensetzungen. Die Umsetzung von **10** mit dem Lappert-Stannylen Sn(N(TMS)₂)₂ an Stelle von ZnMe₂ zeigte ein ähnliches Verhalten: 6 molare Äquivalente führten zur vollständigen Bildung von [(TMS)₂NSnOZn^tBu]₆ **12**, während ein Unterschuß zu undefinierten Produktgemischen führte.

**Schema 15.** Synthese von **12** (TMS = SiMe₃).

Produkt **12** wurde in 90%iger Ausbeute als braunes Öl isoliert und mittels NMR-Spektroskopie (Tabelle 16) und ESI-MS charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **12** zeigt zwei Peaks bei $\delta = 0.02$ und 0.94 ppm mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis von 2:1. Im $^{119}\text{Sn}\{1\text{H}\}$ NMR Spektrum erscheint ein neues Signal für **12** bei $\delta = -118.0$ ppm, charakteristisch für Sn-Alkoxide.¹⁷³. Dieses unterscheidet sich deutlich von dem Signal des

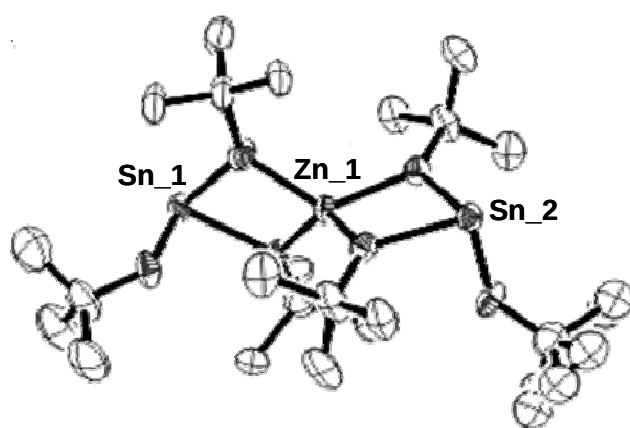
Eduktes $\text{Sn}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$ ($\delta = -779$) ppm oder dem möglichen Substitutionsprodukt $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ ($\delta = -90$ ppm).

Die Fähigkeit von Metalloxiden mittels Brønsted-Säure-Base-Reaktion heterobimetallische Alkoxide zu bilden ist bereits bekannt.¹⁷⁴ Eine große Anzahl von homo- und heterobimetallischen Alkoholaten verschiedener Metalle wurden synthetisiert und charakterisiert.¹⁷⁵ Die Umsetzung von **10** mit 6 molaren Äquivalenten $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ erfolgte in einer Mischung aus *tert*-Butanol und Toluol als Lösungsmittel (Schema 16).



Schema 16. Synthese von **13**.

Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte als Rohprodukt einen farblosen, kristallinen Feststoff. Das Erscheinen einer neuen Resonanz bei $\delta = -177.9$ ppm im $^{119}\text{Sn}\{1\text{H}\}$ NMR Spektrum wies auf die Bildung der neuen Spezies **13** hin. Umkristallisation des Rohproduktes aus Hexan bei -20°C lieferte farblose Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **13** ist eine stabile, niedrig schmelzende, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung, die sehr gut in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln löslich ist. Sie ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen beständig. Die NMR-Daten von **13** sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt eine Resonanz bei $\delta = 2.42$ ppm für die terminalen *tert*-Butoxy Gruppen, sowie ein breites Singulett bei $\delta = 4.28$ ppm im relativen Verhältnis 1:2. Die Verbreiterung der Signale lässt sich durch einen intramolekularen Austausch der *tert*-Butoxy Gruppen in Lösung erklären. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **13** zeigt ebenso zwei Signalsätze (Tabelle 16). Die Zusammensetzung von **13** wurde zusätzlich durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie (Molmassenpeak: $m/z = 669$) und eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Abbildung 79 zeigt die Molekülstruktur von **13** mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.



13	
Zn(1)-O(2)	2.070(3)
Zn(1)-O(3)	2.040(3)
Sn(1)-O(1)	1.963(3)
Sn(2)-O(2)	1.998(3)
O(4)-Zn(1)-O(3)	86.23(13)
Zn(1)-O(2)-Zn(3)	92.64(15)
Sn(1)-O(1)-Zn(4)	122.24(18)
Sn(2)-O(2)-Zn(3)	123.25(15)
Sn(3)-O(3)-Zn(4)	123.48(17)
Sn(4)-O(4)-Zn(1)	123.22(18)

Abbildung 79. Molekülstruktur sowie ausgewählte Abstände [Å] und Winkel[°] von **13**. Schwingungsellipsoide (außer C-Atome) sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Verbindung **13** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Struktur im Festkörper zeigt zwei nahezu ebene, rautenförmige SnO_2Zn -Einheiten, die jeweils von zwei *tert*-Butoxygruppen verbrückt sind. Des Weiteren befindet sich an den Sn-Atomen jeweils eine terminale *O*^{*t*}Bu-Gruppe. Das rautenförmige Strukturmotiv erinnert an die homo- und heteroleptischen M_2O_2 -Ringe von Veith et al.¹⁷⁷ und weist vergleichbare Sn–O-Abstände zu bekannten Sn_2O_2 -Ringsystemen auf.¹⁷⁸

3.4.9. Charakterisierung der Materialien nach Degradation von Sn/Zn-SSPs aus **12** und **13**

Precursor **12** ist auf Grund seiner Farbe und dem recht hohen Si-Anteilen als TCO-Material ungeeignet und wird deshalb in diesem Applikationsteil nicht weiter berücksichtigt. Die Zersetzung der neuen heterobimetallischen Verbindung **13** wurde zunächst in einem Vorversuch unter trockener synthetischer Luft (20 % O_2 , 80 % N_2) in einem Temperaturbereich von 20–600 °C mittels TGA/DTG untersucht (Abbildung 80). Es gibt zwei wesentliche Massenverlustschritte bei 80 °C (27.3 %) und bei 119 °C (19.8 %). Die gefundene Restmasse beträgt 53.7 % und ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert (52.9 %).

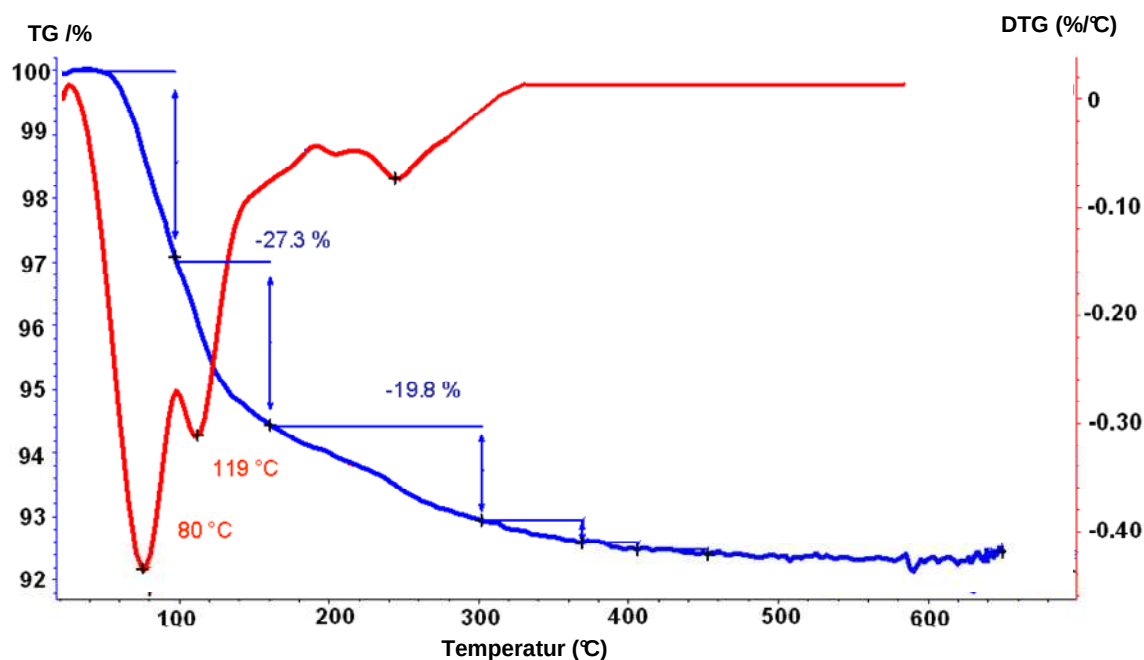


Abbildung 80. TGA/DTG-Graphen für die thermische Zersetzung von **13** unter trockener, synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5 K/min von RT.

Zwei exemplarische Pulverdiffraktogramme der resultierenden Materialien sind in Abbildung 81 abgebildet. Das Tieftemperaturprodukt bei 100-300 °C (Abbildung 81a) zeigt sehr breite Reflexe und ist überwiegend amorph. Im Gegensatz dazu ist das Material bei einer Zersetzungstemperatur von 600 °C kristallin und zeigt Reflexe für ZnO und verbreitete Reflexe für SnO₂ (Abbildung 81b). Die charakteristischen Eigenschaften können aus den TEM-Bildern entnommen werden (Abbildung 82). Es handelt sich um kleine Partikel (15-30 nm) mit stark nanokristallinem Charakter, wie in der Dunkelfeldaufnahme in Abbildung 82b zu sehen ist. Der C-Gehalt, der mittels Elementaranalyse festgestellt werden konnte, ist sehr gering (bei 350 °C, 0.2 Gew% und bei 600 °C 0.01 % C-Anteil).

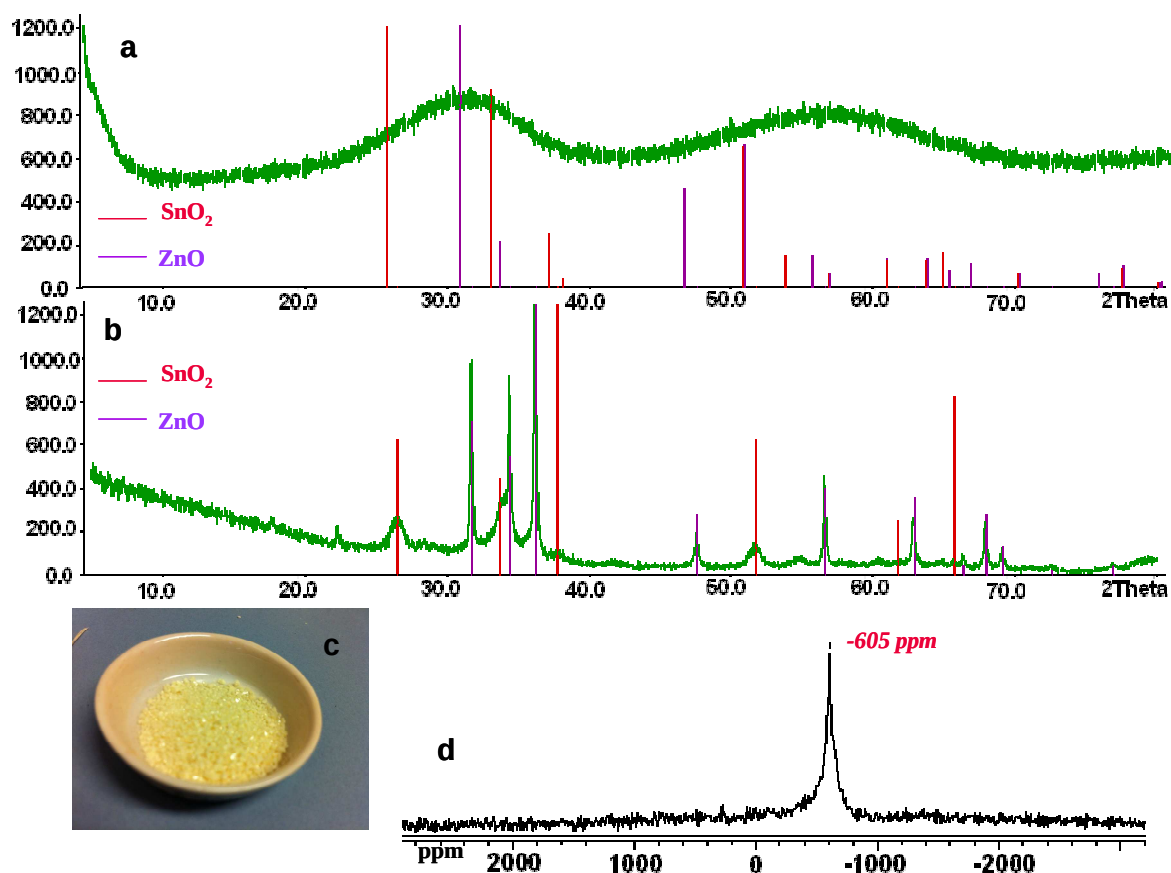


Abbildung 81. Pulverdiffraktogramm aus der thermischen Zersetzung von **13** unter trockener synthetischer Luft (a) Pulverdiffraktogramm (RT → 150°C), (b) Pulverdiffraktogramm, (c) Bild und (d) ¹¹⁹Sn{¹H} MAS-NMR-Spektrum (RT → 600°C, Heizrate 5 K/min) [ICDD PDF für ZnO 75-1526 und für SnO₂ 71-652].

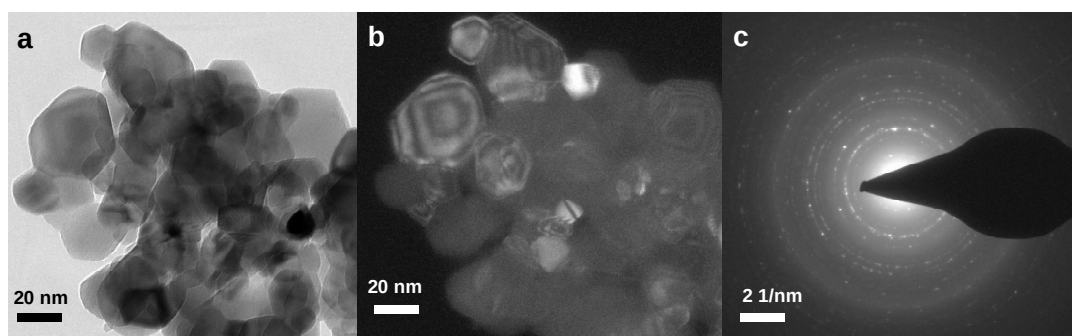


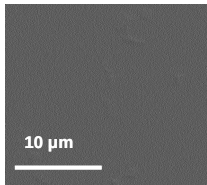
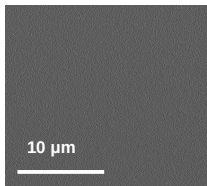
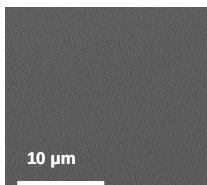
Abbildung 82. TEM-Aufnahmen (a) Hell- und (b) Dunkelfeld- und Beugungsbild (c) von den erhaltenen Materialien nach thermischer Zersetzung von **13** unter trockener synthetischer Luft, RT → 600°C (2h).

3.4.10. Anwendung von 13 für die Herstellung von TCO-Filmen

Um Sn-dotiertes Zinkoxid mit definierten Sn-Konzentrationen aus den beschriebenen Precursoren herzustellen, wurde der SSP **13** (0.5-5 Gew% Sn) als Additiv zu **10** beigemischt. Damit dient die reine Zn-Verbindung als Matrix und der Zinnanteil kann gezielt kontrolliert werden.

Dünne Filme wurden durch Spin-Coating auf Silicium Wafern unter Stickstoffatmosphäre ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 6$ ppm) hergestellt. Dabei wurden 250 μ l Precursor- -Lösung auf das Substrat gegeben und mit 1000 rpm getrocknet. REM-Aufnahmen der dünnen Filme aus allen Verfahren zeigen hervorragende Homogenität mit flacher Morphologie. Wie in Tabelle 16 zu sehen ist, sind die Filme amorph. Die transparenten Eigenschaften sind in Tabelle 16 zusammengefasst und weitere Daten dem Anhang in Abbildung A23 beigelegt.

Tabelle 16. Zusammenfassung über die beste optoelektronischer Effizienz der TCO-Schichten aus Precursoren **13** (1.0-1.5 Gew%Sn) und **10** bei 350°C mittels unterschiedlicher Degradationsmethoden.

Degradationsmethode TFTs/ Eigenschaftan	Gew%Sn	μ_{FET} (cm ² /Vs)	$I_{on/off}$ (A)	Morphologie der TFTs	Transparenz (%)
Thermolyse	1.0	2.2×10^{-1}	1.0×10^5		95
Sol-Gel (IPA)	1.5	1.8×10^{-2}	1.0×10^4		82
Hydrolyse (Benzyl-alkohol)	1,5	1.1×10^{-2}	1.0×10^3		87

Darüber hinaus belegen EDX- und REM-Element-Mapping-Aufnahmen an verschiedenen Stellen des Materials die hochdisperse Verteilung beider Metalle (in Anhang in Abbildung A24 angefügt).

Die Sn-dotierten Dünnschichttransistoren, die bei 350 °C hergestellt wurden, zeigten die besten FET-Charakteristika. Filme, die bei Temperaturen unter 350 °C hergestellt wurden, waren nicht homogen. Die besten Werte weisen Elektronenmobilität mit $\mu = 0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einem *On-Off*-Verhältnis von 10^5 auf (Abbildung 83). Thermolyse einer Probe aus **13** und **10** mit 1.0 Gew% Sn. Erhöhung der Temperatur ($> 350 \text{ °C}$) führt zu keiner Verbesserung der Filmqualität (für keine der Methoden). REM- Aufnahmen der dünnen Filme beweisen deren Homogenität und führten nach thermischer Behandlung zu kompakten, amorphen Sn-dotierten ZnO-Schichten mit flacher Morphologie.

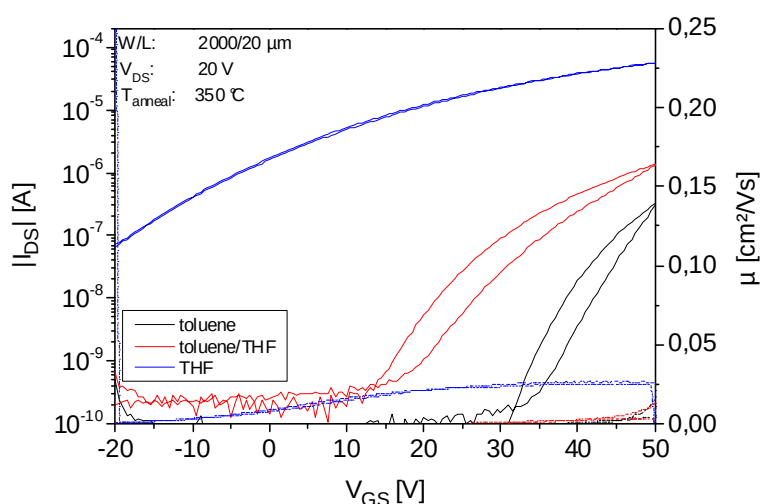


Abbildung 83. Drain-Strom vs. Drain-Source-Spannung (I_D - V_D)-Output-Charakteristika Sn-dotierten ZnO auf Si-Wafern aus **13** (1.0 Gew% Sn) und **10** [$t\text{BuZnOH}$]₄; RT → 350 °C in verschiedenen Lösungsmitteln (blau = THF, rot = Toluol/THF, schwarz = Toluol).

Wie in Abbildung 84 zu erkennen ist, besitzen die Sn-dotierten ZnO-Schichten hohe Transparenz. Das UV-VIS Spektrum der Sn-dotierten ZnO-Schichten (1.0 Gew% Sn) nach einer Zersetzung bei $T_{\text{max}} = 350 \text{ °C}$ zeigen eine Transparenz von etwa 70 %. Die dünnen TCO-Filme wiesen eine Dicke von 20-60 nm auf, die mittels Ellipsometrie ermittelt wurden.

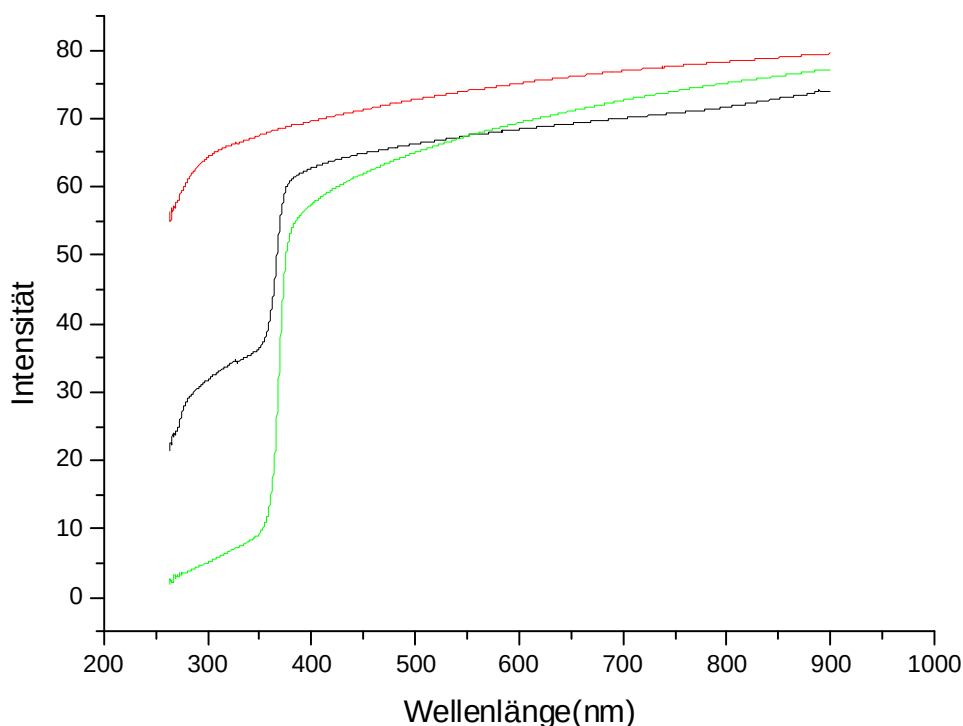


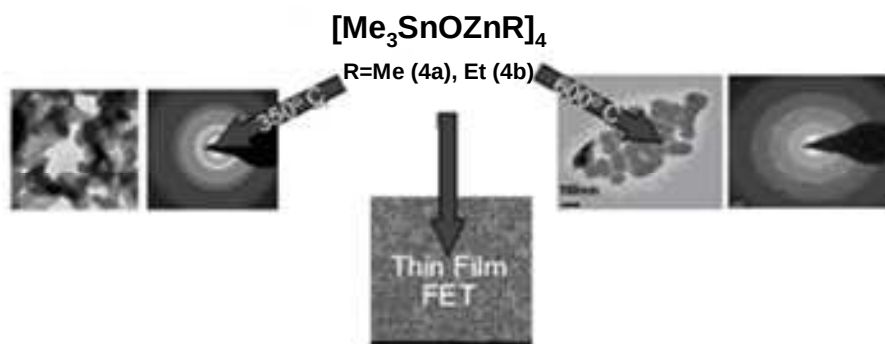
Abbildung 84. UV-vis-Spektrum der transparenten halbleitenden Sn-dotierenden ZnO-Schicht (1.0 Gew% Sn), durch Auftragung Spin-Coating einer Lösung auf eine Glasplatte und anschließender Zersetzung (2 h bei $T_{\text{max}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) erhalten wurde (rot = THF, grün = Toluol/THF, schwarz = Toluol).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der heterobimetallische Alkoxid-Sn/Zn-SSP **13** aus der Vorstufe **10** erfolgreich synthetisiert und erfolgreich als SSP für Sn-dotiertes ZnO werden konnte. Mittels verschiedener Transformationsmethoden konnte gezeigt werden, dass **13**, bei relativ niedrigen Temperaturen sauber (ohne nennenswerte C-Verunreinigungen) zu Sn-dotiertem ZnO umgewandelt werden kann. Es wurden dünne, amorphe, gleichförmige Schichten erhalten. **13** ist somit ein vielversprechender SSP für die weitere Anwendung für transparente Halbleiteranwendungen.

4. Zusammenfassung

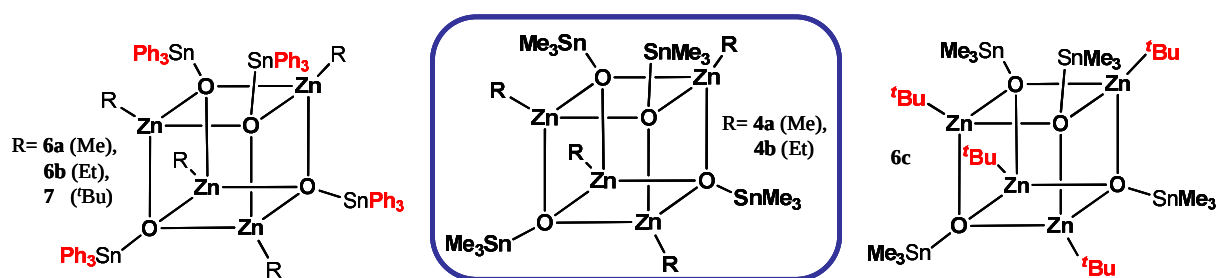
In dieser Arbeit wurde nanoskaliges Zinn-haltiges Zinkoxid und kristallines Zinkstannat durch Tieftemperatur-Zersetzung, ausgehend von unterschiedlichen molekularen Precursoren, über verschiedene Methoden hergestellt und charakterisiert. Die neuartigen transparenten, halbleitenden Materialien wurden zudem in Form von dünnen Schichten als Alternative für teureres Indium-Zinnoxid (ITO) auf ihre Anwendbarkeit in der Optoelektronik getestet. Die Materialien konnten in definierten Formen, Größen und in hoher Reinheit mit guten Halbleitereigenschaften bei niedrigen Temperaturen (von 150-350 °C) erhalten werden. Für deren Herstellung wurden zwei Konzepte erprobt und gegenübergestellt: a) das Single-Source Precursor (SSP) Konzept und b) die simultane Umwandlung von zwei Einkomponentenprecursoren zu einem bestimmten Material durch basische Protolyse und anschließende Calcinierung. Ein SSP ist eine strukturell definierte molekulare Vorstufe in der die chemischen Elemente des gewünschten Materials bereits vorliegen und durch bestimmte chemische Kniffe in das gewünschte molare Verhältnis gebracht werden können.

Im ersten Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.1. und 3.2.) wurde die Zersetzung der SSPs **4a** und **4b** zu den entsprechenden Materialien unter verschiedenen Bedingungen beschrieben. Der Verlauf der thermischen Zersetzung wurde mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht, und ein unerwarteter Sn-Verlust des Systems durch Abspaltung von Tetramethylzinn und Trimethylzinnhydroxid festgestellt. Durch Variation der thermischen Zersetzungsparameter konnten verschiedene Sn/Zn-Oxidmaterialien kontrolliert hergestellt werden: amorphes, Sn-haltiges ZnO bei Temperaturen von 100 - 350°C, kristallines Zinkstannat bei hohen Temperaturen >350°C und Sn-dotiertes ZnO bei Tempern über 36 h bei 600°C (Schema 1).



Schema 1. Schematische Darstellung der thermischen Zersetzung von **4a** und **4b** unter trockener, synthetischer Luft bei verschiedenen Temperaturen führt zu drei unterschiedlichen Produkten (Sn-haltiges, Sn-dotiertes ZnO und Zn_2SnO_4).

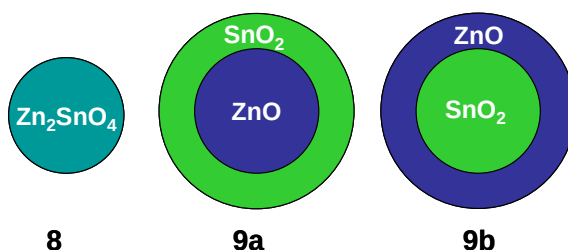
Um den Sn-Gehalt der Sn-dotierten ZnO Materialien genauer kontrollieren und die Einflussgrößen auf den Sn-Verlust im Entstehungsprozess besser verstehen zu können, wurden die SSPs **6a**, **6b**, **6c** und **7** mit variierenden organischen Resten synthetisiert. In dieser Generation von SSPs wurden metallorganische Sn/Zn-Vorläufer mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen am Zinn (**6a**, **6b**, **7**) und Zink (**6c**) hergestellt (Schema 2). Vor allem die Precursoren **6a**, **6b** und **7** mit sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen am Zinnatom ermöglichen die Umwandlung mit konstantem Sn-Gehalt zu den entsprechenden ZnO-basierten Materialien. Nach der thermischen Zersetzung der Verbindungen wurde jedoch ein relativ hoher Kohlenstoffgehalt festgestellt, dessen Beseitigung relativ langes Erhitzen bei 600 °C erforderte. Dieses Verhalten wurde für alle phenylsubstituierte SSPs festgestellt (**6a**, **6b** und **7**). Dünne Filme der Precursoren **4a**, **4b**, **6a**, **6b**, **6c** und **7** zeigten nach thermischer Behandlung (1.5 Gew% Sn; RT → 350 °C, 2 h) eine homogene Verteilung der Elemente mit einer kompakten, gleichmäßigen Struktur (Schichtdicken: 30-70 nm) und einer erfreulich hohen Transparenz von 75 - 95 %. Die höchste elektronische Effizienz mit $\mu = 1.0 \times 10^{-1}$ und einem *On-Off*-Verhältnis von 1.0×10^4 wurde bei den Methylzinn Precursoren **4a**, **4b** und **6c** beobachtet. Die Phenylzinn-substituierten Verbindungen **6a**, **6b** und **7** zeigten mit $\mu = 1.0 \times 10^{-2}$ cm²/Vs und einem *On-Off*-Verhältnis von 1.0×10^3 vergleichsweise schlechte Elektronenbeweglichkeiten. Dies ist auf den erhöhten Kohlenstoffanteil der Proben zurückzuführen. Phenyl ist somit ein günstiger Substituent bezüglich des kontrollierten Sn-Gehalts im Material, aber ein ungünstiger Substituent im Hinblick auf die daraus resultierenden Halbleitereigenschaften.



Schema 2. Schematische Darstellung zum Ligandentuning von **6a**, **6b**, **6c** und **7**.

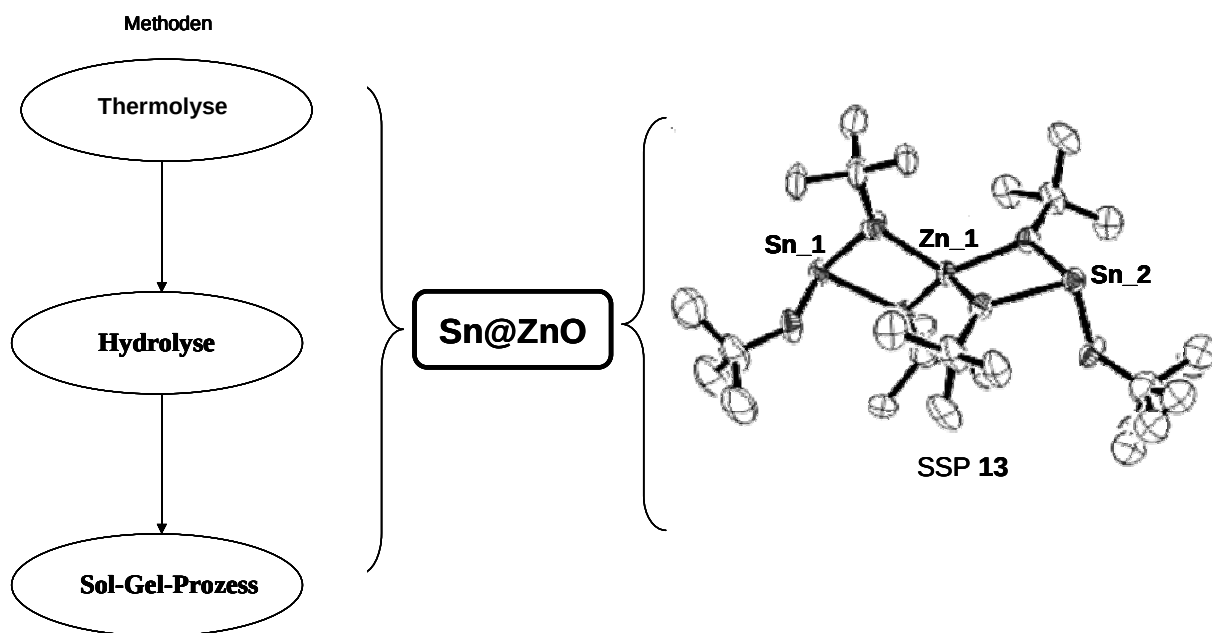
Des Weiteren wurde das SSP-Konzept zur Herstellung von Sn-dotierten ZnO Materialien dem Zweikomponenten-Prozess gegenüber gestellt. Bei dieser Degradationsmethode geht man von zwei kommerziell erhältlichen Sn- und Zn-Verbindungen (z.B. Zn(II)- und Sn (II)-Acetaten) aus, die in Anwesenheit einer Base (z.B. Tetramethylammoniumhydroxid) hydrolysiert werden. Zwei unterschiedliche Wege zur Dotierung wurden durchgeführt: Die interne (**8**) und

externe Dotierung (**9a** und **9b**, Schema 3). Die Partikel **8** konnten als Zinkstannat durch verschiedene Methoden identifiziert werden. Die Partikel **9a** und **9b** bestehen dagegen aus den beiden Oxiden (ZnO und SnO₂), die Kern-Schale-Strukturen besitzen. Die Morphologie der Partikel **9a** und **9b** wurde mittels verschiedener Methoden untersucht (DLS, TEM, AFM, FIB, REM (Mapping) –Aufnahmen).



Schema 3. Schematische Darstellung der Partikel aus interner Dotierung (**8**) und externer Dotierung (**9a** und **9b**)

Dünne (70-80 nm) und transparenten (> 80 %) Sn-dotierten ZnO Partikelschichten (1.5 Gew% Sn) wurden durch thermische Zersetzung von **9a** bei 350 °C hergestellt; diese zeigten mit $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einem *On-Off*-Verhältnis von 1.0×10^4 die höchsten Elektronenbeweglichkeiten der in meiner Arbeit getesteten Oxidmaterialien, die aus zwei Komponenten hergestellt wurden. Die homogene, basenvermittelte Hydrolyse von zwei Komponenten zu monodispersen Metalloxidpartikeln und die daraus erhaltenen dünnen Schichten erwiesen sich jedoch als problematisch. Es galt viele Faktoren zu kontrollieren, wie die Stabilisierung der Lösung, Partikelgrößenverteilung und Lösungsmittelwahl. Dies stimulierte mich auch zur Synthese von neuen molekularen Sn- und Zn-haltigen Vorstufen, die durch Hydrolyse erfolgreich zu einheitlichen ZnO-basierten Materialien und dünnen ZnO-Schichten umgewandelt werden konnten. Dazu wurde der im Kapitel 3.4. literaturbekannte Zn-Precursor $[\text{HOZn}^t\text{Bu}]_6$ (**10**) eingesetzt. Die Verbindung besitzt durch die OH-Gruppen eine erstaunlich niedrige Zersetzungstemperatur und konnte zusätzlich mittels Sol-Gel-Verfahren in Isopropanol (bei nur 100 °C) und Protolyse in Benzylalkohol zu reinem nanoskaligem ZnO umgewandelt werden.



Schema 4. Methoden zur Degradierung und Struktur von **13**.

Schließlich konnten aus dem Precursor **10** auch die neuartigen SSPs **12** und **13** synthetisiert werden. Das Sn/Zn-Alkoxid **13** stellt nicht nur eine heterobimetallische, definierte metallorganische Sn/Zn- Vorstufe dar, sondern sie ist auch einen vielversprechender SSP für Sn-dotiertes ZnO durch Thermolyse sowie Protolyse (IPA und Benzylalkohol, Schema 21). SSP **13** überzeugte vor allem in der Herstellung von Dünnschichttransistoren ($\mu = 2.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 20-60 nm dicke Schichten mit über 70 % Transparenz) und bei der Bildung von dünnen, amorphen Sn-dotierten ZnO-Filmen bei sehr niedrigen Temperaturen ($<100 \text{ }^\circ\text{C}$).

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss (Schlenk-Technik und Glove-Box der Fa. MBraun) durchgeführt. Als Inertgas diente sauerstofffreier und trockener Stickstoff. Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Vakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Rückflusskochen mit den entsprechenden Trocknungsmitteln getrocknet (Toluol, Diethylether, THF, Hexan, Pentan über Natrium; Methylchlorid über Calciumhydrid), frisch destilliert und über Molsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert. Als Feuchtigkeits- und Sauerstoffindikator diente Benzophenon. Reaktionen, die bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, wurden in einem Kältebad aus Trockeneis und Isopropanol gekühlt.

5.2. Analytik

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren der entsprechenden Verbindungen wurden an einem AM200 bzw. einem AM400 Spektrometer der Fa. Bruker in absolutierten deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. Die Spektren sind auf das jeweilige deuterierte Lösungsmittel als internen Standard referenziert. Die Anzahl der Protonen wurde durch die Integration der Signale bestimmt. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, sept = Septett, br. = breit.

Die chemischen Verschiebungen sind auf folgende Standards referenziert (400 MHz):

Kern	Frequenz	Standard	Verschiebung [ppm]
^1H	400 MHz	$\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$	7.15
^{13}C	101 MHz	C_6D_6	0
^{119}Sn	149 MHz	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	0

Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Messungen wurden an einem Bruker Avance II 400 NMR-Spektrometer mit einem 4mm-Doppelresonanz-MAS-Probenkopf bei einer Feldstärke von 9.4 T (d.h. ^{119}Sn bei 149,1 MHz; ^{13}C bei 101 MHz) durchgeführt. Die Spektren wurden bei einer *magic angle spinning* (MAS) Geschwindigkeit von 10 kHz aufgenommen. Die isotropen chemischen Verschiebungen wurden durch Messungen mit variablen Rotationsgeschwindigkeiten verifiziert. Die Festkörper- ^{119}Sn -Spektren wurden extern auf SnMe_4 in CDCl_3 referenziert unter Verwendung von festem SnO_2 als Sekundärreferenz.

IR-Spektroskopie

Festkörper-Infrarot-Spektren wurden von entsprechenden KBr-Presslingen mit dem Spektrometer Series II Magna-IR-System 750 FTR-IR der Fa. Nicolet im Bereich von $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Bandenintensitäten sind wie folgt abgekürzt: w = schwach, m = mittel, s = stark, br. = breit

Massenspektrometrie

Die EI (electron impact)-Massenspektren wurden an einem doppelfokussierenden Sektorfeld Massenspektrometer 311 Varian MAT/ AMD durchgeführt. Die Elektronenenergie betrug 70 eV. Alle vorkommenden Ionenpeaks waren positive Ionen. Die Präparation der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben erfolgte in einer Glove-Box. Alle Signalintensitäten sind in % angegeben und beziehen sich auf den Basisionenpeak (100%).

UV-Spektroskopie

UV-Spektren wurden an einem Perkin Elmer UV/Vis Lambda 20 Spektrometer im Bereich von 300-800 nm vermessen und mit Hilfe des UV/WinLab Software-Packets (Version 2.70.01) ausgewertet.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden an dem Gerät Flash EA 112 der Fa. Thermo Finnigan durchgeführt. Dabei wurden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden vor der Analyse in einer Glove-Box in Zinntiegel eingewogen. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden in perfluoriertem Öl auf eine Glasskapillare aufgesetzt und in einem kalten Stickstoffstrom gemessen. Die Daten wurden mit einem Oxford Diffraction Xcalibur S Sapphire Gerät aufgenommen (150 K, Mo-K α -Strahlung mit einem Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.7103\text{\AA}$). Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden und wurde mit dem SHELX-97 Software Paket gegen F^2 verfeinert.^[152] Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffe erfolgte anisotrop. Die Positionen der Wasserstoffe wurden in geometrisch optimierten Positionen berechnet und isotrop verfeinert.

Herstellung von Materialien.

Die Materialien wurden durch thermische Zersetzung entsprechender Verbindungen in einem Quarzrohr in synthetischer Luft (20% O₂, 80% N₂) hergestellt. Die Proben wurden bei einer Heizrate von 5 K min⁻¹ auf die Endtemperatur (700 °C) erhitzt, 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Thermisch-Gravimetrische Analyse

Für die thermisch-gravimetrische Analyse (TGA) wurde ein Setup von Rubotherm verwendet. Die Zersetzungen erfolgten unter synthetischer Luft (20% O₂-80% N₂) mit einer Heizrate von 5 °K/min.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde an einer SEM Hitachi S-2700-Anlage durchgeführt, die mit 20kV Beschleunigungsspannung operiert wurde. Bei dem Detektor handelt es sich um einen Si(Li) mit Moxtek AP 1.3 – Fenster (Aktive Fläche: 10 mm²). Die Proben wurden mit Kohlenstoff bedampft.

(Monte-Carlo Simulation mittels CASINO_v2.4.8.1 von Iryna Driehorst (ZELMI)).

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopie wurde an einem FEI Tecnai G2 20 S-TWIN mit 200 kV Beschleunigungsspannung und einer Punktauflösung von 0.20 nm durchgeführt an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI) TU Berlin. Die Proben wurden auf einen Probenhalter aufgebracht, der mit Kohlenstoff-bedampftem Kupfergitter ausgestattet war.

5.3. Synthese der Verbindungen

5.3.1 Synthese von Trimethylzinnhydroxid (**1**)

Ansatz :	5.0 mmol (1.0 g)	Trimethylzinnchlorid
	46 mmol (1.8 g)	Natriumhydroxid
	50 ml	Toluol

1 g Trimethylzinnchlorid (5mmol) wird in 50 ml Toluol vorgelegt. Es werden 1.8 g Natriumhydroxid Plättchen dazugegeben (46 mmol) und einen Zeitraum von 6 h im Ultraschallbad belassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Sublimation, erhält man Verbindung **1** als farblosen, kristallinen Feststoff.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Sn}$ (181.98 g/mol)

Ausbeute : 0.89 g (4.9 mmol, 99 %)

Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
luft- und hydrolyseempfindlich.

^1H -NMR (C_6D_6) : $\delta = 0.22$ ppm (s, 9H, Sn – CH_3), ($|^2\text{J}(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn})| = 28.56$ Hz/
26.80 Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): -2.5 ppm (Sn – CH_3) ($|^1\text{J}(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn})| = 190.45 / 203.85\text{Hz}$)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) : $\delta = 105.7$ ppm ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$)

Schmelzpunkt : Zersetzung ab 162 °C

5.3.2. Synthese von Dimethylzink (2a)

Ansatz :	85 mmol (14 g)	Methylmagnesiumiodid
	42.5 mmol (58.0 g)	ZnCl ₂
	200 ml	Toluol

58 g trockenes Zinkchlorid (42.5 mmol) und 200 ml Toluol werden vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 14 g (85 mmol) Methylmagnesiumiodid über einen Zeitraum von 1h zu der Zinkchloridlösung zugetropft und auf RT erwärmt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und in anschließender Destillation wird Verbindung **2a** als farblose Flüssigkeit erhalten.

C₂ H₆ Zn₄ (95.45 g/mol)

Ausbeute : 18.6 g (0.03 mol, 98 %)

Eigenschaften : farblose Flüssigkeit

luft- und hydrolyseempfindlich.

¹H-NMR (C₆D₆) : δ = 0.17ppm (s, 6H, Zn – CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = 5.2 ppm (Zn – CH₃)

5.3.3. Synthese von Di-*tert*-butylzink (2b)

Ansatz : 7.5 mmol (0.64 g) *tert* – Butyllithium
 3.78 mmol (5.0 g) ZnCl₂
 100 ml Toluol

5 g ZnCl₂ (5 mmol) und 100 ml Toluol werden vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Es werden 0.64 g *tert* – Butyllithium (10 mmol) in 50 ml Toluol gelöst und über einen Zeitraum von 1h zugegeben und anschließend auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird bei RT 24 h lang gerührt. Verbindung **2b** kristallisiert bei -20 °C als farbloser, kristalliner Feststoff aus.

C₈ H₁₈ Zn (178.07 g/mol)

Ausbeute : 0.80 g (4.5 mmol, 89 %)

Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
 luft- und hydrolyseempfindlich.

¹H-NMR (C₆D₆) : δ = 0.92 ppm (s, 9H, Zn – CCH₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) : 31.3 ppm (Zn – CCH₃)
 67.3 ppm (– C(CH₃)₃)

5.3.4. Synthese von Tetrakis[methylzink-*tert*-Butylat] (3) **[^tBuOZnMe]₄**

Ansatz : 124 mmol (9.2 g) *tert* – Butanol
 124 mmol (11.8 g) Dimethylzink
 200 ml Toluol

11.8 g Dimethylzink (124 mmol) und 200 ml Toluol werden vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Es werden 9.2 g *tert* – Butanol (124 mmol) in 50 ml Toluol gelöst und über einen Zeitraum von 1h zu der Dimethylzinklösung bei -78 °C zugetropft und anschließend auf RT erwärmt. 24 h lang wird das Reaktionsgemisch bei RT gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, bleibt Verbindung **3** (18.6 g, 0.03 mol, 98 %) als farbloser, kristalliner Feststoff zurück.

C₂₀ H₄₈ O₄ Zn₄ (614.16 g/mol)

Ausbeute : 18.6 g (0.03 mol, 98 %)
Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
 luft- und hydrolyseempfindlich.

¹H-NMR (C₆D₆) : δ = -0.18 ppm (s, 4H, Zn – CH₃)
 1.37 ppm (s, 12H, -O-C(CH₃)₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) : -8.2 ppm (Zn – CH₃)
 32.3 ppm (– C(CH₃)₃)
 75.2 ppm (– C(CH₃)₃)

5.3.5. Synthese von Tetrakis[methylzink-trimethylstannat] (4a) [Me₃SnOZnMe]₄

Ansatz : 9.4 mmol (1.79 g) Trimethylzinnhydroxid
 9.4 mmol (0.99 g) Dimethylzink
 20 ml Toluol

Es werden 0.99 g Dimethylzink (9,4 mmol) vorgelegt und in 20 ml THF gelöst. Es werden 1.7 g Trimethylzinnhydroxid (9.4 mmol), in 30 ml THF gelöst und über einen Zeitraum von 1h langsam zu der Dimethylzinklösung zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und 24 h lang gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wird, verbleibt Verbindung **4a** als ein weißer, feinkristalliner Feststoff (2.3 g)

C₁₆ H₄₈ O₄ Sn₄ Zn₄ (1044 g/mol)

Ausbeute : 2.3 g (2.4 mmol, 93 %)

EA(%): gef.: C, 18.41; H, 4.49. ber.: C, 18.46; H, 4.65.

Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
 stark Luft- und hydrolyseempfindlich

¹H -NMR(C₆D₆) : δ = - 0.42 ppm (s, 4H, Zn – CH₃),
 0.35 ppm (t, 12H, Sn – (CH₃)₃, |²J(¹H ^{117/119} Sn)| = 27.56 Hz/
 28.80 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = -14.0 ppm (Zn – CH₃),
 -2.4 ppm (Sn – (CH₃)₃, (|¹J(¹³C ^{117/119} Sn)| = 186.18 Hz/
 194.86 Hz)

¹¹⁹Sn {¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = 139.3 ppm (Sn(CH₃)₃)

MS (Cl mit NH₃) = m/z (%) 1044.8 [M]⁺ (56), 1027.7 [M-CH₄] (19), 816.0 [M-(CH₃)₃SnOH] (68), 344.9 [(CH₃)₃SnOSn(CH₃)₃] (97), 181.9 [(CH₃)₃SnOH] (91).

Schmelzpunkt : Zersetzung ab 262 °C

5.3.6. Synthese von Tetrakis[ethylzink-trimethylstannat] (4b) [Me₃SnOZnEt]₄

Ansatz : 4,43 mmol (0.8 g) Trimethylzinnhydroxid
 4,43 mmol (0.53 g) Diethylzink
 30 ml Toluol

Es werden 0.53 g Diethylzink (4,43 mmol), in 10 ml THF gelöst und auf 0 ° C gekühlt. 0.8 g Trimethylzinnhydroxid (4.43 mmol) werden in 20 ml THF gelöst und über einen Zeitraum von 1h langsam zu der Dimethylzinklösung bei 0 °C zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und 24 h lang gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wird, werden 1.14 g eines weißen, feinkristallinen Feststoffs (**4b**) erhalten.

C₂₀ H₅₆ O₄ Sn₄ Zn₄ (1096 g/mol)

Ausbeute : 1.14 g (1.02 mmol, 95 %)

EA (%) : gef.: C, 22.40; H, 4.91. ber.: C, 21.90; H, 5.15.

Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
 stark Luft- und hydrolyseempfindlich

¹H-NMR (C₆D₆) : δ = 0.38 ppm (m, 10H, ZnCH₂CH₃, Sn(CH₃)₃, (¹J(¹H ^{117/119} Sn)|
 26.88 Hz/ 27.96 Hz),
 1.52 ppm (t, ZnCH₂)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -2.0 ppm (SnCH₃, ¹J(¹³C ^{117/119} Sn)| = 185.87 Hz/ 194.62
 Hz),
 -0.1 ppm (ZnCH₂CH₃)
 14.0 ppm (ZnCH₂CH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = 137.1 ppm (-Sn(CH₃)₃)

MS (EI) : m/z (%) 1079.0 [M-C₂H₄] (79), 1068.9 [M-C₂H₆] (100), 957 [M-
 (CH₃)₃SnOH] (40), 724.7 [M-(CH₃)₃SnOSn(CH₃)₃] (33), 344.9
 [(CH₃)₃SnOSn(CH₃)₃] (52) 181.9 [(CH₃)₃SnOH] (81).

Schmelzpunkt : Zersetzung ab 249 °C

5.3.7. Synthese von Triphenylzinnhydroxid (5)

Ansatz :	2.6 mmol (1.0 g)	Triphenylzinnchlorid
	24 mmol (0.99 g)	NaOH
	70 ml	Hexan

5 wurde analog zu **1** dargestellt. Trimethylzinnchlorid (1g, 124 mmol) wird in 70 ml Hexan vorgelegt und in einem Überschuss Natriumhydroxid (0.99 g, 24 mmol) 6 h im Ultraschallbad belassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Sublimation, erhält man Verbindung **5** als farblosen, kristallinen Feststoff.

C₁₈ H₁₆ O Sn (368.02 g/mol)

Ausbeute : 0.92 g (2.5 mmol, 97 %)

EA (%) : gef.: C, 58.70; H, 4.71. ber.: C 58.90; H, 4.39.

Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
stark Luft- und hydrolyseempfindlich

¹H-NMR (C₆D₆) : δ = 7.70-7.17 ppm (m, 13H, Sn – Ph₃), 7.43-7.78 ppm (m, 3H, Sn – Ph₃);

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 128.3 ppm (Sn – Ph₃), 129.2 ppm (Sn – Ph₃), 137.2 ppm (Sn – Ph₃, ²J_{CSn} = 48.15 Hz / 50.30 Hz), 139.45 ppm (Sn – C_q);

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = -81.6 ppm

Schmelzpunkt : Zersetzung ab 249 °C

5.3.8. Synthese von Tetrakis[methylzink-triphenylstannat] (6a) [Ph₃SnOZnMe]₄

Ansatz : 2.9 mmol (1.1 g) Triphenylzinnhydroxid
2.9 mmol (0.28 g) Dimethylzink
30 ml Toluol

Dimethylzink (0.28 g, 2.9 mmol) wird in THF (20 ml) gelöst. Dann wird es langsam zu einer Suspension aus **5** (Triphenylzinnhydroxid, 1.1 g, 2.9 mmol) und THF (30 ml) bei 0°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur gebracht. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wird, wird **6a** als weißer, feinkristalliner Feststoff erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Abkühlen (-20 °C) einer Lösung von **6c** in Toluol erhalten werden.

C₇₆H₇₂O₄Sn₄Zn₄ (1785.74 g/mol);

Ausbeute : 1.25 g (2.4 mmol, 93 %)

EA(%): gef.: C, 50.86; H, 4.49. ber.: C, 51.12; H, 4.06.

Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff

stark Luft- und hydrolyseempfindlich

¹H -NMR(C₆D₆) : δ = - 0.70 ppm (s, 3H, Zn – CH₃), 6.96-7.17ppm (m, 10 H, Sn – Ph₃), 7.43-7.78 ppm (m, 5H, Sn – Ph₃);

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) : ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = -1.2 ppm (Zn – CH₃), 128.3 ppm (Sn – Ph₃), 129.1 ppm (Sn – Ph₃), 137.2 ppm (Sn – Ph₃, ²J_{CSn} = 48.15 Hz / 50.30 Hz), 139.5 ppm (Sn – C_q);

¹¹⁹ Sn {¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = -61.7 ppm (Sn – Ph₃)

MS- (EI) : m/z (%) = 1785.2 [M]⁺ (67), 1289.7 [M-Ph₃SnOCH₃]⁺ (76), 684.0 [Ph₃SnOPh₃Sn] (55), 520.2 Ph₃SnOZn(CH₃) (57), 200.1 [(CH₃)ZnO]₂ (52);

Schmelzpunkt : Zersetzung ab 270 °C

5.3.9. Synthese von Tetrakis[ethylzink-triphenylstannat] (6b) [Ph₃SnOZnEt]₄

Ansatz : 2.14 mmol (0.8 g) Triphenylzinnhydroxid
 2.14 mmol (0.26 g) Diethylzink
 20 ml Toluol

6b wurde analog zur Synthese von **6a** durch Zugabe von Diethylzink (0.26 g, 2.14 mmol) zu einer Suspension von 0.8 g Triphenylzinnhydroxid (**5**) (2.14 mmol) in THF (20 ml) dargestellt.

C₈₀ H₈₀ O₄ Sn₄ Zn₄ (1841.01 g/mol)

Ausbeute : 0.95 g (0.52 mmol, 97 %);
EA(%): gef.: 52.92; H, 4.91. ber.: C, 52.17; H, 4.38;
Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
 stark Luft- und hydrolyseempfindlich
¹H -NMR(C₆D₆) : δ = 0.82 ppm (m, 3H, ZnCH₂CH₃), 1.15 ppm (t, ZnCH₂); 6.458 -
 7.79 ppm (m, 10H, Sn – Ph₃), 7.82-7.96 ppm (m, 5H, Sn – Ph₃);
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) : 0.73 ppm(ZnCH₂CH₃), 13.02ppm (ZnCH₂CH₃), 127.17 ppm (Sn
 – Ph₃), 128.20 ppm (Sn – Ph₃), 136.22 (Sn – Ph₃, ²J_{CSn} = 37.85
 Hz / 35.15 Hz), 139.65 ppm (Sn – C_q);
¹¹⁹ Sn {¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = -45.7 ppm (Sn – Ph₃);
MS (EI) : m/z (%)=1841.98 [M]⁺ (79), 1821.9 [M-C₂H₆] (100), 1289.7 [M-
 Ph₃SnOCH₃]⁺ (76), 684.0 [Ph₃SnOPh₃Sn] (55)
Schmelzpunkt : Zersetzung ab 279°C °C

5.3.10. Synthese von Tetrakis[*tert*-butyl-zink-trimethylstannat] (6c) [Me₃SnOZn^{*t*}Bu]₄

Ansatz : 6.37 mmol (1.0 g) Trimethylzinnhydroxid
 6.37 mmol (1.1 g) Di- *tert*-butylzink
 30 ml Toluol

6c wurde analog zur Synthese von **6a** und **6b** durch Zugabe von Di- *tert*-butylzink (1.1 g, 6.37 mmol) zu einer Suspension von 1.0 g Trimethylzinnhydroxid (**5**) (1.0 g, 6.37 mmol) in Toluol (30 ml) dargestellt. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Abkühlen (-20 °C) einer Lösung von **6a** in Toluol erhalten werden.

C₂₀ H₅₆ O₄ Sn₄ Zn₄ (1207.07 g/mol)

Ausbeute : 1.92 g (1.59 mmol, 99 %);
EA(%): gef.: C, 27.81; H, 6.00; ber: C, 27.89; H, 6.21.
Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
 stark Luft- und hydrolyseempfindlich
¹H -NMR(C₆D₆) : δ = 0.38 ppm (s, 9 H, Sn(CH₃)₃, ²J_{HSn} = 26.88 Hz / 27.96 Hz),
 1.22 ppm (s, 9 H, ZnC(CH₃)₃);
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = -2.0 ppm (SnCH₃, ¹J_{CSn} = 180.18 Hz / 192.46 Hz), 0.38 ppm
 (Sn(CH₃)₃), 21.0 ppm (ZnC(CH₃)₃), 34.1 ppm (ZnC(CH₃)₃).
¹¹⁹ Sn {¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = 143.4 ppm (-Sn(CH₃)₃);
MS (EI) : m/z (%) 1207.0 [M]⁺ (53), 1068.9 [M-Me₃SnOH]⁺ (66),
 506.8[M-3(CH₃)₃SnOH]⁺ (34), 344.9 [(CH₃)₃SnOSn(CH₃)₃]⁺
 (97) 181.9 [(CH₃)₃SnOH]⁺ (90)
Schmelzpunkt : Zersetzung ab 220 °C

5.3.11. Synthese von Tetrakis[*tert*-butyl-zink-triphenylstannat] (7) $[\text{Ph}_3\text{SnOZn}^t\text{Bu}]_4$

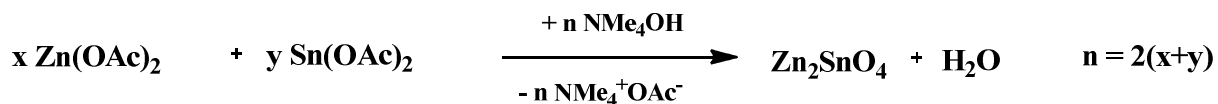
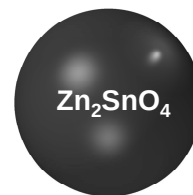
Ansatz : 2.7 mmol (1.0 g) Triphenylzinnhydroxid
 2.7 mmol (0.48 g) Di- *tert*-butylzink
 30 ml Toluol

7 wurde analog zur Synthese von **6a** bis **6c** durch Zugabe von Di- *tert*-butylzink (0.48 g, 2.7 mmol) zu einer Suspension von 1.0 g Trimethylzinnhydroxid (**5**) (1.0 g, 2.7 mmol) in Toluol (30 ml) dargestellt. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Abkühlen (-20 °C) einer Lösung von **7** in Toluol erhalten werden.

$\text{C}_{88} \text{H}_{96} \text{O}_4 \text{Sn}_4 \text{Zn}_4$ (1954.06 g/mol)

Ausbeute : 1.14 g (0.6 mmol, 86 %)
EA(%): gef.: C, 54.02; H, 4.97; ber.: C, 54.09; H, 4.95
Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
 stark Luft- und hydrolyseempfindlich
 ^1H -NMR(C_6D_6) : δ = -0.78 ppm (m, 9H, $\text{ZnC}(\text{CH}_3)_3$), 6.44 -7.64 ppm (m, 10H, Sn – Ph_3), 7.759-7.828 ppm (m, 5H, Sn – Ph_3);
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) : δ = 0.3 ppm($\text{ZnC}(\text{CH}_3)_3$), 17.2 ppm ($\text{ZnC}(\text{CH}_3)_3$), 127.1 ppm (Sn – Ph_3), 128.2 ppm (Sn – Ph_3), 136.2 (Sn – Ph_3 , $^1\text{J}_{\text{CSn}}$ = 24.73 Hz / 29.34 Hz), 139.6 ppm (Sn – C_q);
 $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) : δ = -42.2 ppm (Sn – Ph_3);
MS (EI) : m/z (%) 1955.0 $[\text{M}]^+$ (72), 1889.7 $[\text{M}-\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3]^+$ (86), 684.0 $[\text{Ph}_3\text{SnOPh}_3\text{Sn}]$ (85), 200.1 $[(\text{CH}_3)\text{ZnO}]_2$ (62);
Schmelzpunkt : Zersetzung ab 229°C

5.3.12. Synthese von intern dotierten Mischoxidpartikeln (8)



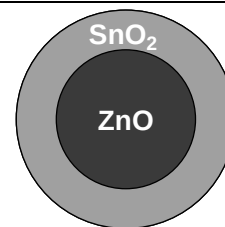
Ansatz :

x mmol	Zinkacetat
y mmol	Zinnacetat
n = 2(x+y) mmol	Tetramethylammoniumhydroxid

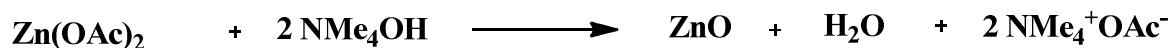
$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ und die gewünschte Menge an $\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ werden in beliebigem Lösungsmittel (DMSO, IPA, EtOH/IPA, n -Butanol etc.) gelöst und bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren mit entsprechender Menge Tetramethylammoniumhydroxid ($\text{NMe}_4^+\text{OH}^-$ in Methanol) gleichzeitig versetzt. Nach der Zugabe der Base wird 2 lang die Reifung der Nanopartikeln zugelassen. Daraus ergibt sich nach Filtration und mehrmaligem Waschen mit Hexan ein farbloser Feststoff. In einem finalen Trocknungsschritt ($T = 100^\circ\text{C}$) werden Reste an Lösungsmittel entfernt und das kristalline Produkt kann mittels PXRD als Zinkstannat charakterisiert werden. Erhöhung der Prozessionstemperatur bei der Synthese der Materialien **8** führt jeweils zu größeren Partikeln. Je höher die Temperatur eingestellt wird, desto größer die resultierenden Partikel in den jeweiligen Lösungsmitteln.

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Partikelgröße (nm) in DMSO	Partikelgröße (nm) in EtOH/IPA	Partikelgröße (nm) in n -BuOH
35	15	200	300
65	20	350	500
85	28	420	700

5.3.13. Herstellung der (ZnO)Kern-(SnO₂)Schale Nanopartikel (9a)

**9a**

1. Herstellung der ZnO Kern Partikel

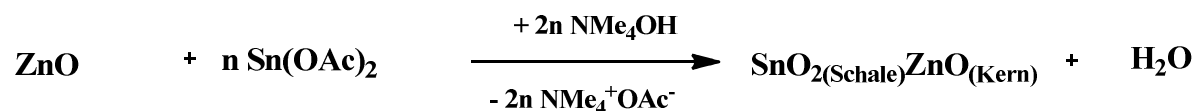


Ansatz : x mmol Zinkacetat
 (2x) mmol Tetramethylammoniumhydroxid

Zn(O₂CCH₃)₂ wird in beliebigem Lösungsmittel (z.B. DMSO, IPA, EtOH/IPA, ⁿButanol etc.) gelöst und bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren mit entsprechenden Äquivalenten Tetramethylammoniumhydroxid (NMe₄⁺OH⁻ in Methanol) versetzt. Nach der Zugabe der Base wird 2 h lang die Reifung der Nanopartikeln zugelassen. Nach dieser Vorschrift erhält man die jeweils kleinsten ZnO-Nanopartikel. In DMSO z.B. Nanopartikel in der Größenordnung von ca. 5nm. Lange Reifezeit und die Wahl des Lösungsmittels steuern das Kern-Wachstum und führen zu unterschiedlich großen Partikeln, was im Folgenden gezeigt wird.

Reifezeit (h)	Partikelgröße (nm) in DMSO	Partikelgröße (nm) in EtOH/IPA	Partikelgröße (nm) in ⁿ BuOH
2	5	12	21
4	7	15	28
6	16	22	32
12	30	29	51
24	50	51	64

2. Herstellung der SnO_2 / ZnO Partikel (Schale-Wachstum)



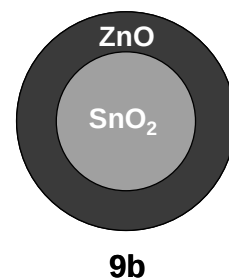
Ansatz : n mmol Zinnacetat
 2nmmol Tetramethylammoniumhydroxid

$\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ wird im gleichen Lösungsmittel (z.B. DMSO, IPA, EtOH/IPA, n -Butanol etc.) gelöst zu den kolloidalen ZnO Nanopartikeln portionsweise hinzugegeben und jeweils mit der äquivalenten Menge Tetramethylammoniumhydroxid ($\text{NMe}_4^+\text{OH}^-$ in Methanol) versetzt. Es wird 1.5 h lang gerührt bei Raumtemperatur. Es erfolgt eine Abscheidung um die ZnO-Partikel, die Partikel werden abhängig von der Abscheidungsmenge (Sn-Konzentration Gew%) und Abscheidungszeit (h).

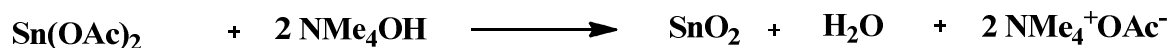
Reifezeit (h)	Partikelgröße (nm) in DMSO	Partikelgröße (nm) in EtOH/IPA	Partikelgröße (nm) in n BuOH
2	8	16	22
4	12	20	26
12	40	46	43
24	118	222	180

Sn-Konzentration (Gew%)	Partikelgröße (nm) in DMSO	Partikelgröße (nm) in EtOH/IPA	Partikelgröße (nm) in n BuOH
1	8	10	13
2	10	14	19
5	18	20	23
10	64	61	74

5.3.14. Herstellung der (SnO₂) Kern-(ZnO) Schale Nanopartikel (9b)



1. Herstellung der SnO₂ Kern Partikel

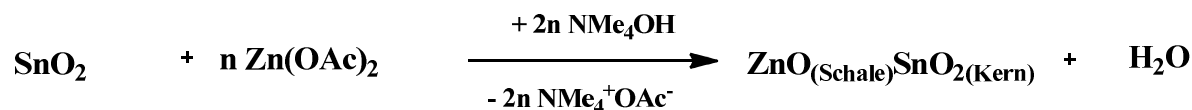


Ansatz : x mmol Zinnacetat
 (2x) mmol Tetramethylammoniumhydroxid

Sn(O₂CCH₃)₂ wird in beliebigem Lösungsmittel (z.B. DMSO, IPA, EtOH/IPA, ⁿButanol etc.) gelöst und bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren mit entsprechenden Äquivalenten Tetramethylammoniumhydroxid (NMe₄⁺OH⁻ in Methanol) versetzt. Nach der Zugabe der Base wird 2 h lang die Reifung der Nanopartikeln zugelassen. Nach dieser Vorschrift erhält man die jeweils kleinsten SnO₂-Nanopartikel. In DMSO z.B. Nanopartikel in der Größenordnung von ca. 5 nm. Lange Reifezeit und die Wahl des Lösungsmittels steuern das Kern-Wachstum und führen zu unterschiedlich großen Partikeln, was im Folgenden gezeigt wird.

Reifezeit (h)	Partikelgröße (nm) in DMSO	Partikelgröße (nm) in EtOH/IPA	Partikelgröße (nm) in ⁿ BuOH
2	12	18	41
4	17	29	52
6	21	38	87
12	34	54	121
24	57	72	143

2. Herstellung der ZnO/ SnO₂ Partikel (Schale-Wachstum)



Ansatz : n mmol Zinkacetat
 2n mmol Tetramethylammoniumhydroxid

Zn(O₂CCH₃)₂ wird im gleichen Lösungsmittel (z.B. DMSO, IPA, EtOH/IPA, ⁿButanol etc.) gelöst zu den kolloidalen ZnO Nanopartikeln portionsweise hinzugegeben und jeweils mit der doppelten Menge Tetramethylammoniumhydroxid (NMe₄⁺OH⁻ in Methanol) versetzt. Es wird 1.5 h lang gerührt bei Raumtemperatur. Es erfolgt eine Abscheidung um die SnO₂-Partikel, die Partikel werden abhängig von der Abscheidungsmenge (Sn-Konzentration Gew%) und Abscheidungszeit (h).

Reifezeit (h)	Partikelgröße (nm) in DMSO	Partikelgröße (nm) in EtOH/IPA	Partikelgröße (nm) in ⁿ BuOH
2	14	21	44
4	43	62	97
12	59	127	182
24	189	277	312

Sn-Konzentration (Gew%)	Partikelgröße (nm) in DMSO	Partikelgröße (nm) in EtOH/IPA	Partikelgröße (nm) in ⁿ BuOH
1	14	21	44
2	17	31	53
5	23	42	67
10	49	72	89

5.3.15. Synthese von Hexa [*tert* butyllzinkhydroxid] (10) **[HOZn^tBu]₆**

Ansatz : 3.8 mmol (69 µL) dest. Wasser
 4.0 mmol (0.72 g) Di- *tert*-butylzink
 8 ml Toluol

Zn^tBu₂ (0.72 g, 4.0 mmol) wird in etwas Toluol gelöst (4 mL). Langsam wird die Lösung zu einer Suspension aus destilliertem und entgastem Wasser (69 µL, 3.8 mmol) in Toluol (4 mL) bei -10°C und 4h lang kräftig gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 20 °C erwärmt und die Zwei-Phasen Reaktion wird mittels PTFE Membran-Filtration (Porengröße: 0.45 µm) gereinigt. **10** wird als farbloser, kristalliner, temperaturemfindlicher Feststoff erhalten.

C₂₄ H₆₀ O₆ Zn₆ (837.01 g/mol)

Ausbeute : 2.7 g (3.7 mmol, 97 %)

Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff, luft-, temperatur- und hydrolyseempfindlich.

¹H-NMR (THF-*d*₈) : : δ = 4.42 ppm (s, 1H, Zn – OH),
 1.02 ppm (s, 9H, Zn – C(CH₃)₃,

¹³C{¹H}-NMR (THF-*d*₈) : δ = 125.1 (s, 1H, Zn – C(CH₃)₃,
 32.6 (s, 9H, Zn – C(CH₃)₃,

EA (%) ber.: C, 27.43 H, 5.53; gef: C, 28.11; H, 5.79.

MS (ESI-thf) : m/z (%) 838.72 [MH]⁺ (82), 595.12[MH-C₇H₁₆OZn₂]⁺ (53),
 424.97 [C₁₂H₃₀O₃Zn₃]⁺ (92), 276.78[C₈H₂₀O₂Zn₂]⁺ (87);

IR (KBr): ν = 3442s, 2939m, 2220s, 1664w, 1494w, 1011s (cm⁻¹);

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 102 °C

5.3.16. Synthese von Hexa [methylzink *tert* butylat] (11)

Ansatz :

12 mmol (0.1 g)	10
4.0 mmol (0.72 g)	Dimethylzink
25 ml	Toluol

10 (0.72 g, 4.0 mmol) wird in etwas Toluol gelöst (4 mL). Langsam wird zu der Lösung bei -78°C und unter Rühren Dimethylzink zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. **10** wird schließlich als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

C₃₀ H₇₂ O₆ Zn₆ (1313g/mol)

Ausbeute : 0.15 g (12 mmol, 99 %)

Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
luft- und hydrolyseempfindlich.

¹H-NMR (C₆D₆) : δ = 1.26 ppm (s, 6H, Zn – C(CH₃)₃),
-1.73 ppm (s, 1H, Zn – (CH₃),

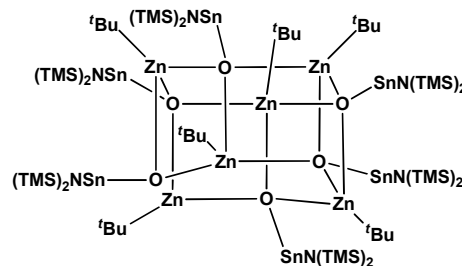
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) : δ = 127.7 (s, 1H, Zn – C(CH₃)₃,
31.6 (s, 9H, Zn – C(CH₃)₃;
-13.0 ppm (Zn – CH₃)

EA (%) : ber.: C, 34.44; H, 7.23; gef: C, 34.41; H, 7.29.

MS (ESI-thf): m/z (%) 1332.91[MH]⁺ (56), 1117.68 [MH-C₅H₁₂Zn₂]⁺ (45),
662.72 [MH-C₁₆H₃₉O₃Zn₆]⁺(68), 161.79 [CH₃OZn^{*t*}Bu] (77),
152.47 [C₅H₁₂OZnMe]⁺ (62);

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 163 °C

5.3.17. Synthese von $[(\text{TMS})_2\text{NSnOZn}^t\text{Bu}]_6$ (12)



Ansatz :	1.2 mmol (1g)	10
	7.0 mmol (4.6 g)	Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid]
	25 ml	Toluol

10 (0.72 g, 4.0 mmol) wird in etwas Toluol gelöst (25 ml). Langsam wird zu der Lösung bei -78°C und unter Rühren Dimethylzink zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. **12** wird schließlich als bräunliches Öl erhalten.

$$\text{C}_{66} \text{H}_{162} \text{N}_6 \text{O}_6 \text{Si}_{12} \text{Sn}_6 \text{Zn}_6 \text{ (2503.69 g/mol)}$$

Ausbeute : 2.7 g (1.0 mmol, 90 %)

Eigenschaften : bräunliches Öl,
luft- und hydrolyseempfindlich.

$$^1\text{H-NMR (C}_6\text{D}_6\text{)} : \quad \delta = 0.94 \text{ ppm (s, 12H, Zn - C(CH}_3\text{)}_3\text{),}$$

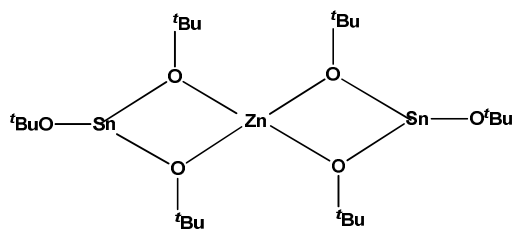
$$0.02 \text{ ppm (s, 6H, Si - (CH}_3\text{)}_3\text{)}$$

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 127.7$ (s, 1H, Zn – C(CH₃)₃),
 31.6 (s, 9H, Zn – C(CH₃)₃);
 9.2 ppm (Si– (CH₃)₃)

$$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR (C}_6\text{D}_6\text{): } \delta = -118.0 \text{ ppm } (-\text{Sn N(TMS)}_2);$$

EA (%): ber.: C, 28.76; H, 6.52; gef: C, 29.01; H, 6.67.

MS (ESI-thf): m/z (%) 2505.53[MH]⁺ (61), 2088.42[MH-^tBuOSn(N(TMS)₂)]⁺ (45), 1671.40[MH-2^tBuOSn(N(TMS)₂)]⁺ (75), 1254.41 [MH-3^tBuOSn(N(TMS)₂)] (68), 837.47[MH-4^tBuOSn(N(TMS)₂)]⁺ (92), 417.06[^tBuOSn(N(TMS)₂)]⁺ (70).

5.3.18. Synthese von $[(O^tBu)_6Sn_2Zn]$ (**13**)

Ansatz : 1.2 mmol (1.0 g) **10**
 7.1 mmol (2.0 g) Di *tert* butoxyzinn
 5 ml *tert* Butanol

10 (0.72 g, 4.0 mmol) wird in 20 mL Toluol gelöst vorgelegt. Langsam wird zu dieser Lösung bei -78°C und unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. **13** wird schließlich als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Abkühlen (-20°C) einer Lösung von **13** in Toluol erhalten werden.

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{Sn}_2\text{Zn}$ (742.13 g/mol)

Ausbeute : 0.82 g (1.1 mmol, 96 %)

Eigenschaften : farbloser, kristalliner Feststoff
 luft- und hydrolyseempfindlich.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) : $\delta = 4.28$ ppm (br, 12H, $\text{Zn} - \mu(\text{OC}(\text{CH}_3)_3) - \text{Sn}$)
 2.42 ppm (6H, $\text{Sn}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) : $\delta = 75.2$ ($\text{Zn}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.21 ($\text{Sn}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
 35.8 ($\text{Zn}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34.42 ($\text{Sn}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) : $\delta = -177.9$ ppm ($-\text{Sn}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$);

EA (%): ber.: C, 38.88; H, 7.34; gef: C, 38.71; H, 7.98.

MS (EI): m/z (%) 669.06 [$\text{M}^+ - \text{O}^t\text{Bu}$] (100)

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 182°C

6. Literaturverzeichnis

1. (a) C. G. Granqvist, A. Hultaker, *Thin Solid Films* **2002**, 411, 1; (b) V. A. Karpina, V. I. Lazorenko, C. V. Lashkarev, V. D. Dobrowolski, L. I. Kopylova, V. A. Baturin, S. A. Pustovoytov, A. J. Karpenko, S. A. Eremin, P. M. Lytvyn, V. P. Ovsyannikov, E. A. Mazurenko, *Cryst. Res. Technol.* **2004**, 39, 980; (c) T. Kamiya, H. Hosono, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2005**, 2, 285; (d) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 2466; e) A. Janotti, C. G. V. d. Walle, *Rep. Prog. Phys.* **2009**, 72, 1.
2. I. M. Watson, *Chem. Vap. Deposition* **1997**, 3, 9.
3. K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, S. T. Aruna, *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials*, World Scientific Pub Co, **2008**.
4. (a) C.-H. Kim, I.-E. Kwon, C.-H. Park, Y.-J. Hwang, H.-S. Bae, B.-Y. Yu, C.-H. Pyun, G.-Y. Hong, *J. Alloys Compd.* **2000**, 311, 33; (b) S. Zhang, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2006**, 34, 294.
5. a) R. K. Grasselli, *Topics in Catalysis* **2002**, 21, 79; b) K. L. Fajdala, T. D. Tilley, *J. Catal.* **2003**, 216, 265; c) W.-L. Dai, S.-L. Luo, S.-F. Yin, C.-T. Au, *Appl. Catal., A* **2009**, 366, 2; d) Y. Rao, D. M. Antonelli, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1937; e) T. Ito, J.-X. Wang, C.-H. Lin, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5062.
6. a) H. Gleiter, *Acta Mater.* **2000**, 48, 1; b) M. Veith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 12, 2405; c) A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13226.
7. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 293, 1289; M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E. C. Dickey, *Applied Physics Letters* **2001**, 79(10), 1546; G. Gu, M. Burghard, G. T. Kim, G. S. Dusberg, P. W. Chiu, V. Krstic, S. Roth, and W. Q. Han, *Journal of Applied Physics* **2001**, 90, 5747.
8. A. Cipran, F.E. Karasz, *J. Appl. Polymer Sci.* **2006**, 99, 3125
9. U. Krishnamachari, M. Borgstrom, B. J. Ohlsson, N. Panev, L. Samuelson, W. Seifert, M. Larsson, and L. R. Wallenberg, *Applied Physics Letters*, **2004**, 85, 2077.
10. Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, and F. Phillipp, *Applied Physics Letters* **2000**, 76, 2011 M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahneman, *Chem. Rev.* 1995, 95, 69.
11. T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li, *MRS Bulletin* 2000, 25, 58.
12. (a) S. Bose and A. K. Barua, *Journal of Physics, Applied Physics*, **1999**, 32, 213 (b) M.A. Martinez, J. Herrero, *Sol. Cells*, **1997**, 45, 75.
13. M. W. J. Prins, K.-O. Grosse-Holz, G. Müller, J. F. M. Cillessen, J. B. Giesbers, R. P. Weening, R. M. Wolf, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 3650.
14. (a) S. Sheng, G. Fang, C. Li, S. Xu, X. Zhao, *Phys. Stat. Sol.* (b) 2006, 203, 1891; (b) H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bulletin* **2000**, 25, 28.
15. K. Bädcker, *Ann. Phys.* **1907**, 22, 749
16. (a) C.G. Granqvist, *Thin Solid Films* **1990**, 194, 730; (b) K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* **1983**, 102, 1.
17. (a) S. Iijima *Nature* **1991**, 56, 354 Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 293, 1289; (b) M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E. C. Dickey, *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 1546.
18. Kim, M.-G.; Kim, H. S.; Ha, Y.G.; Kanatzidis, M.G., Facchetti, A.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10352.
19. Kim, M.-G.; Kim, H. S.; Ha, Y.G.; Kanatzidis, M.G., Facchetti, A.; Marks, T. J.; *J. Nature Materials*, **2011**, 10, 382.
20. I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **1986**, 60.
21. R. G. Gordon, in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426 (Eds.: D. Ginley, A. Caalano, H. W. Schock, C. Eberspacher, T. M. Peterson, T. Wada), Pittsburgh, **1996** p. 419.

22. (a) Y. Zhang, B. Lin, X. Sun, and Z. Fu, *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 1319; (b) C.G. Granqvist, *Thin Solid Films* 194 (1990), 730 – 741; I. Hamberg, C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. **1986**, 60, 123
23. (a) M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, *Applied Physics Letters* **2000**, 76, 550; (b) J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, D. H. Rapkine, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 2246; (c) T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, I. Nakabayashi, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 1310; (d) Y. Yan, S. J. Pennycook, J. Dai, R. P. H. Chang, A. Wang, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2585; (e) A. Wang, J. R. Babcock, N. L. Edleman, A. W. Metz, M. A. Lane, R. Asahi, V. P. Dravid, C. R. Kannewurf, A. J. Freeman, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, 98, 7113; (f) N. Al-Dahoudi, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films* **2006**, 502, 193; (g) R. M. Pasquarelli, C. J. Curtis, A. Miedaner, M. F. a. M. V. Hest, R. P. O. Hayre, D. S. Ginley, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5424.
24. S. Desgreniers *Physical Review B* **1998**, 58, 14102; J.I. Pankove, *Display Devices, Topics in Applied Physics* **1980**, 40, Springer-Verlag, Berlin; T. Omata, M. Kita, H. Ikawa, *Thin Solid Films* **2006**, 503, 22
25. H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, *Physical Review B* **1996**, 53, 11425.
26. A. Cipran, F.E. Karasz, *J. Appl. Polymer Sci.* **2006**, 99, 3125 ; J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539
27. M. Anwar, I.M. Ghauri, S.A. Siddiqi, *Czech. J. Phys.* **2005**, 55, 1013.
28. D.M. Mattox, *Thin Solid Films* **1991**, 204, 25.
29. Y. Yang, X.W. Sun, B.J. Chen, *Thin Solid Films* **2006**, 510, 95
30. Römpp, Online - Version 3.5, Georg Thieme Verlag KG, 2009; M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, *Applied Physics Letters* **2000**, 76, 550.
31. S. Desgreniers *Physical Review B* **1998**, 58, 14102.
32. S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schröder, L. Schneider, G. Bacher, F. E. Kruis, M. Driess, *Small* **2005**, 1, 540.
33. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven, J. Tornow, K. Schwarzburg, M. Lux-Steiner, *Phys. Stat. Sol.* **2008**, 2, 172.
34. Z. L. Wang, *J. Phys.B: Condens. Matter* **2004**, 16, R829.
35. C.A. Hoel, T.O. Mason, J.-F. Gaillard, K.R. Poeppelmeier *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3569.
36. Peiteado, M.; Iglesias, Y.; Fernandez, J.F.; De Frutos, J.; Caballero, A.C. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 101, 1.
37. H. Wilmer, M. Kurtz, K. V. Klementiev, O. P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, and M. Muhler, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 4736.
38. A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 101st ed., de Gruyter, Berlin, **1995**.
39. S. Ezhilvalavan, T. R. N. Kutty, *Applied Physics Letters* **1996**, 69, 3540
40. (a) B. S. Panwar *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 1832 (b) G. Heiland, E. Mollwo, F. Stöckmann *Solid State Physic*, **1959**, 8, 191 (c) W. Hirschwald, *Current Topics in Material Science* **1981**, 7, 143.
41. (a) S. Bose and A. K. Barua, *Journal of Physics, Applied Physics*, **1999**, 32, 213; (b) M.A. Martinez, J. Herrero, *Sol. Cells*, **1997**, 45, 75 (c) K. Keks, J. Lindgren, S.E.

- Lindquist, Langmuir **2000**, 16. 4688 (d) E. Monroy, F. Omnes, F. Calle, *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, 18, R33.
42. W. S. Hu, Z. G. Liu, R. X. Wu, Y.-F. Chen, W. Ji, T. Yu, D. Feng, *Applied Physics Letters* **1997**, 71, 548.
43. S. Ono, O. Yamazaki, K. Ohji, K. Wasa, and S. Hayakawa, *Applied Physics Letters* **1978**, 33, 217.
44. U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *J. App. Phys.* 2005, 98, 041301.
45. K. Keks, J. Lindgren, S.E. Lindquist, Langmuir 2000, 16. 4688 d) E. Monroy, F. Omnes, F. Calle, *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, 18, R33.
46. S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong, and J. B. Ketterson, *Applied Physics Letters* **1999**, 75, 2761
47. G. A. Rozgonyi, W. J. Polito, *Applied Physics Letters* **1966**, 8, 220.
48. Zhang, B. Lin, X. Sun, and Z. Fu, *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 1319.
49. N. W. Emanetoglu, J. Zhu, Y. Chen, J. Zhong, Y. Chen, and Y. Lu, *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 3702
50. E.A. Meulenkaamp *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5566.
51. P. A. Levermore, L. Chen, X. Wang, R. Das, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2379.
52. M. Driess, A. Roy, S. Polarz, S. Rabe, B. Rellinghaus, H. Zähres, F. E. Kruis, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1565; M. Driess, K. Merz, S. Rell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2517.
53. (a) G.R. Hutchison, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3126; (b) P.A. Levvermore, L. Chen, X. Wang, R. Das, D.D.C. Bradley *Adv. Mater*, **2007**, 19, 2379.
54. (a) K. Bedeker *Ann. Phys.* 1907, 22, 749; (b) R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 2631.
55. (a) Caglar, M.; Caglar, Y.; Ilican, S. *Phy. Stat. Sol. C.* **2007**, 3, 1337. (b) Xu, L. ; Su, Y. ; Chen, Y. ; Xiao, H. ; Zhu, L. ; Zhou Q.; Li, S. *J. Phy. Chem. B.* **2006**, 110, 6637. (c) Krunk, M. ; Mellikov, E. *Thin Solid Films* **1995**, 270, 33. (d) Jeong, S.; Ha, Y.-G.; Moon, J.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1. (e) Mensinger, Z. L.; Gatlin, J. T.; Meyers, S. T.; Zakharov, L. N.; Keszler, D. A.; Johnson, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 9484. (f) Ong, B. S.; Li, C.; Li, Y.; Wu, Y.; Loutfy, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2750. (g) Lee, D.-H.; Chang, Y.-J.; Herman, G. S.; Chang, C.-H. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 843. (h) Kapoor, P. N.; Heroux, D.; Mulukulta, R. S.; Zaikovski, V.; Klabunde, K. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 410. (i) Seisenbaera, G. A.; Suslova, E. V.; Kritikos, M.; Kessler, V. G. Rapenne, ; L.; Andrieux, M.; Chassagneux, F.; Parola, S. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3150. (j) Kessler, V. G.; Gohil, S.; Parola, S. *Dalton Trans.* **2003**, 544.
56. S.H. Baek, D.K. Lee, T.D. Kand, H. Lee *Journ. of Korean Physic. Soc*, **2008**, 53, 451.
57. H. Morkoç, Ü. Özgür *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology* S.123.
58. (a) S. Sheng, G. Fang, C. Li, S. Xu, X. Zhao, *Phys. Stat. Sol.* **2006**, 203, 1891; (b) H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bulletin* **2000**, 25, 28.
59. K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hosono, H. Hosono *Nature*, **2004**, 432, 488.
60. R. Müller, *Grundlagen der Halbleiterelektronik* 3rd ed Springer, **1979**.
61. D.D. Lin, H. Wu, *Adv Mater.* **2007**, 19, 3968.
62. B.G. Lewis, D.C. Paine, *MRS Bulletin* **2000**, 25, 22.
63. D.S. Ginley, C. Bright, *MRS Bulletin* **2000**, 25, 1.
64. Y. Aksu, M. Driess *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7778.
65. H. Kawazoe, M. Yasukawa, M. Kurita, H. Hosono, *Nature* **1997**, 386, 939.

66. E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2945.
67. Sun, M.; Zhang; Q. F.; Wu, J. L. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2007**, 40, 3798.
68. Ortega, Y.; Fernandez, P.; Piqueras, J. *Nanotechnology* **2007**, 18, 115606
69. Li, S. Y.; Lin, P.; Lee, C. Y T.; Tseng, Y.; Huang, C. J. *J. Phys: Appl. Phys.* **2004**, 37, 2274.
70. Fang, X. S.; Ye, C. H.; Zhang, L. D.; Li, Y.; Xiao, Z. D. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 436; Deng, R.; Zhang, X. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13013.
71. J.J. Lander *Journal of. Phys. And Chem. Solids* **1960**, 15, 324.
72. M.D. McCluskey, S.J. Jokela, W.M. Hlaing, *Physica B: Cond. Mater.* **2006**, 376, 690
73. E.V. Lavrov, J. Weber, F. Brunet *Physical Review Letters B* **2002**, 66, 165205.1.
74. E.V. Lavrov, F. Brunet, J. Weber, *Physica B: Cond. Mater.* **2006**, 376, 694.
75. H. Kim, A. Cepner, C. Cetina, d. knies, M. Osofsky, R. Auyeung, A. Piqu *Physica A:Materials Science & Processing* **2008**, 93, 593,
76. S. Sheng, G. Fang, C. Li, S. Xu, X. Zhao, *Phys. Stat. Sol.* **2006**, 203, 1891.
77. H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono *MRS. Bulletin*, **2000**, 25, 28.
78. S. Polarz, A. Orlov, A. Hoffmann, M. Wagner, R. C. Rauch, R. Kirste, W. Gehlhoff, Y. Aksu, M. Driess, M. W. E. van den Berg, M. Lehmann, *Chem. Mater.* 2009, 21, 3889.
79. M. Veith, S. Mathur, *Polyhedron* **1998**, 17, 1005.
80. E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2945.
81. X. Li, S. Asher, B. Keyes, H. Moutinho, J. Luther, T. J. Coutts, Photovoltaic Specialist Conference **2005**, 31, 152.
82. C. H. Park, S. B. Zhang, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 2002, 66, 073202; O. Schirmer, J. *Phys. Chem. Solids* **1968**, 29, 1407; M. Wardle, J. Goss, P. Briddon, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 155205; S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 3192; S. Polarz, A. Orlov, A. Hofmann, M. Wagner, R. C. Rauch, R. Kirste, W. Gehlho, Y. Aksu, M. Driess, M. W. E. van den Berg, M. Lehmann, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3889; M. Joseph, H. Tabata, T. a. Kawai, *App. Phys. Lett.* **1999**, 74, 2534.
83. (a) Y. Taur, H. T. Ning, *Fundamentals of Modern VLSI Devices*, Cambridge Univ. Press, New York, **1988**; (b) Y. Kuo, *Thin Film Transistors: Materials and Processes*, Kluwer Academic, Dordrecht, **2004**.
84. Werner Bausch, Frank L. Pedrotti, Leno S. Pedrotti: *Optik für Ingenieure. Grundlagen*. Springer, Berlin **2005**, S. 280.
85. Aicha Elshabini-Riad, Fred D. Barlow III: *Thin Film Technology Handbook*. McGraw-Hill, New York **1998**, S.50.
86. O. Madelung, *Technology and Application of Amorphous Silicon*, Springer, Berlin, **2000**.
87. (a) H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, 198-200, 165; (b) M. Orita, *Phil. Mag. B* **2001**, 81, 501.
88. J. Im, O. Auciello, P. K. Baumann, S. K. Streiffer, D. Y. Kaufman, A. R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 625.
89. (a) M. Driess, L. Hu, K. Merz, *Eur. J. Inorg. Chem*; (b) K. Merz, S. Block, R. Schoenen, M. Driess, *Dalton Trans.* **2003**, 17, 3365; (c) J. Hambrock, S. Rabe, K. Merz, A. Wohlfarth, A. Birkner, R. A. Fischer, M. Driess, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1731.
90. Fang, X. S.; Ye, C. H.; Zhang, L. D.; Li, Y.; Xiao, Z. D. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 436.
91. V. Ischenko, S. Polarz, D. Grote, K. Fink, M. Driess *Adv. Funct. Mater*, **2005**, 15, 945
92. Heitz, S.; Aksu, Y.; Merschjann, C.; Driess, M. *Chem. Mat.* **2010**, 22, 1376;
93. Polarz S.; Roy, A.; Merz, M.; Driess, M. *Small* **2005**, 1, 5, 540
94. T. R.B. Foong, S.P. Singh, P. Sonar, Z—E. Ooi, K.L. Chan, A. Dodabalapur *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 20896.
95. Jana, S.; Aksu, Y.; Driess, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 1516.
96. Heitz, S.; Epping, J.-D.; Aksu, Y.; Driess, M. *Chem. Mat.* **2010**, 22, 4563

97. Dissertation Kerim Samedov, Technische Universität Berlin **2011**.
98. S. Jeong, Y. Jeong, J. Moon *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *30*, 11083.
99. F. Huiging, M. Afzaal, P. O'Brien *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *193*, 194.
100. N. Ye, J. Qi, X. Zhang, J. Liu, Y. Zhang *Journal of Power Sources* **2010**, *196*, 5806.
101. M. Tsaroucha, Y. Aksu, E. Irran, M. Driess *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 2428.
102. M. Tsaroucha, Y. Aksu, J. D. Epping, M. Driess *ChemPlusChem*. **2012** (DOI:10.1002/cplu.201200259)
103. V. Ischenko, S. Polarz, D. Grote, K. Fink, M. Driess *Adv. Funct. Mater*, **2005**, *15*, 945.
104. (a) H. S. Chen, J. J. Qi, Y. H. Huang, Q. L. Liao, Y. Zhang, *Acta Phys. Chim.* **2007**, *23*, 155; (b) A. Roy, S. Polarz, S.M. Rabe, B. Rellinghausen, H. Zahres, F. E. Kruis, M. Driess, *Chem. Eur J.* **2004**, *10*, 1565; (c) S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. Wong, L.; J. B. Ketterson, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 2761.
105. Diplomarbeit M. Tsaroucha, Technische Universität Berlin, August **2008**, S.20.
106. S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schröder, L. Schneider, G. Bacher, F. E. Kruis, M. Driess *Small* **2005**, *5*, 540.
107. G. A. Rozgonyi,; W. J. Polito, *Appl. Phys. Lett*, **1966**, *8*, 220. (e) D. Kaneko,; H. Shouji, *Langmuir* **2000**, *16*, 10084
108. (a) D. W. Bahnemann,; C. Kormann,; M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3789. (b). L. Spanhel,; M. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826.
109. M. Driess, K. Merz, S. Rell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2517.
110. S. Jana, R.J.F. Berger, R. Fröhlich, T. Pape, N. W. Mitzel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10, 4293.
111. (a) A. M. Domingos,; G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **1974**, *B30*, 519. (b) Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry*, Organotin, Springer, 8th Ed, Berlin **1984**, *11*, 50-56.
112. S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schröder, L. Schneider, G. Bacher, F. E. Kruis, M. Driess, *Small* **2005**, *5*, 540.
113. A.D. Bond, D.J. Linton, E.H. Whetley *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, 298;
114. K. Merz,; S. Block,; R. Schoenen,; M. Driess, *Dalton Trans.* **2003**, 3365.
115. A. Orlov, A. Roy, M. Lehmann, M. Driess, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*;
116. Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry*, Organotin, Springer, 8th Ed, Berlin **1984**, *11*, S.50; (b)
117. Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry*, Organotin, Springer, 8th Ed, Berlin **1984**, *11*, S. 56.
118. A. D. Bond,; D. J. Linton,; E. H. Whetley, *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, 298
119. V. Sepelak,; K.D. Becker, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2518.
120. (a) K. Merz,; R. Schoenen,; M. Driess, *J. Phys. IV France* **2001**, *11*, Pr3-467. (c) R. Schoenen,; K. Merz,; S. Rell,; M. Driess, *J. Phys. IV France*, **2001**, *1*, Pr3-547. (b) S. Polarz,; A. Roy,; M. Merz,; S. Halm,; S. Schröder,; L. Schneider,; G. Bacher,; M. Driess, *Small* **2005**, *540*, *1*, (d) T. Trindade,; P. O'Brien,; N. L. Pickett. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3443.
121. (a) K. Nomura, ; H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, ; M. Hirano,; H. Hosono, *Science* **2003**, *300*, 1269; J. Pfrommer, Y. Aksu, M. Driess (unveröffentlichte Arbeiten).
122. V Sepelak. (unveröffentlichte Arbeiten, persönlicher Kontakt)
123. (a) S. Jeong,; J. Yeongi,; J. Moon, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 11082; (b) H. M. Ali, *Phys. Stat. Sol. A* **2005**, *202*, 2742; (c) S. Y. Sheng,; Z. Thia-Shu, *Sensors and Actuators B* **1993**, *12*, 5. (b) D. Kovecera,; K. Petrov, *Solid State Ionics* **1998**, *109*, 327; (d) C. Wang,; X. Wang,; J. C. Mai,; G. Y. Sheng,; P. Peng,; M. Fu, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 2989. (e) J. H. Yu,; G. M. Choi, *Sens. Actuators* **2001**, *72*, 141.

- 124 (a) B. S. Ong.; C. Li.; Y. Li.; Y. Wu.; R. Loutfy, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2750. (b) H. Cheng.; C. Chen.; C. Y. Tsay, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 012113 (c) D. H. Lee.; Y. J. Chang.; G. S. Hermann.; C. H. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 843; (d) C. Pang, ; Yan, Bin; L. Liao, ; B. Liu, ; Z. Zheng, ; T. Wu, ; H. Sun, ; T. Yu, *Nanotechnology* **2010**, 21, 465706; (e) M. A. Alpuche-Aviles.; Y. Wu, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 3216
- 125 A. Rong.; X. P. Gao.; D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 14754.
- 126 B. Tan.; E. Toman.; Y. Li.; Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4162
- 127 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- 128 E. W. Wollman, C. D. Frisbie, M. S. Wrighton *Langmuir*, **1993**, 9 (6), 1517.
- 129 S. Polarz, A.V. Orlov, F. Schüth, A.H. Lu *Chem Eur. J. Chem.* **2007**, 13, 592
- 130 I. Stambolova, *J. Solid State Chem.* **1997**, 128, 305.
- 131 (a) C.-H. Ilica Chang, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 843; (b) R. Wang.; A.W. Sleight.; D. Cleary *Chem. Mater.* **1996**, 8, 433.
- 132 M.-G. Kim.; H. S. Kim.; Y.G. Ha.; M.G. Kanatzidis, A. Facchetti.; T. J. Marks.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10352.
- 133 J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, B. Rech, V. Sittering, B. Syzyzka, R. Geyer, P. Lecher, H. Schade, M. Ruske, G. Dittmar, H. P. Boehm, *Thin Solid Films* **2003**, 442, 158.
- 134 (a) M. Caglar.; Y. Caglar.; S. Ilcan, *Phy. Stat. Sol. C* **2007**, 3, 1337. (b) L. Xu, ; Y. Su, ; Y. Chen, ; H. Xiao, ; L. Zhu, ; Q. Zhou.; S. Li, *J. Phy. Chem. B.* **2006**, 110, 6637. (c) M. Krunk, ; E. Mellikov, *Thin Solid Films* **1995**, 270, 33. (d) S. Jeong.; Y.-G. Ha.; J. Moon.; A. Facchetti.; T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1. (e) Z. L. Mensinger.; J. T. Gatlin.; S. T. Meyers.; L. N. Zakharov.; D. A. Keszler.; D. W. Johnson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 9484. (f) B. S. Ong.; C. Li.; Y. Li.; Y. Wu.; R. Loutfy, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2750. (g) D.-H. Lee.; Y.-J. Chang.; G. S. Herman.; C.-H. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 843. (h) P. N. Kapoor, ; D. Heroux, ; R. S. Mulukulta, ; V. Zaikovski, ; K. J. Klabunde, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 410. (i) G. A. Seisenbaera, E. V. Suslova, ; M. Kritikos, ; V. G. Kessler, L. Rapenne, M. Andrieux, ; F. Chassagneux, ; S. Parola, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3150. (j) V. G. Kessler, ; S. Gohil, ; S. Parola, *Dalton Trans.* **2003**, 544.
- 135 (a) M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* **2002**, 2405; (b) M. Veith.; M. Haas.; V. Huch, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 95; (c) S. Heitz.; Y. Aksu.; C. Merschjann.; M. Driess, *Chem. Mat.* **2010**, 22, 1376; (d) S. Heitz.; J.-D. Epping.; Y. Aksu.; M. Driess, *Chem. Mat.* **2010**, 22, 4563; (e) Y. Aksu.; M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7778. (f) J.-G. Ma.; Y. Aksu.; L. J. Gregoriades.; J. Sauer.; M. Driess, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2010**, 39, 103.
- 136 N. Nikolic.; T. Sreckovic.; M. M. Ristic, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, 2071.
- 137 K.J.D. MacKenzie *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*; Pergamon Materials Series, **2002**, 6.
- 138 (a) Cho, S.; Ma, J.; Kim, Y.; Sun, Y.; Wong, G. K. L ; Ketterson, J. B. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 2761. (b) Tsaroucha, M.; Aksu, Y.; Irran, E.; Driess M. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 2428.
- 139 (a) Rozgonyi, G. A.; Polito, W. J. *Appl. Phys. Lett*, **1966**, 8, 220. (b) Kaneko, D.; Shouji, H. *Langmuir* **2000**, 16, 10084.
- 140 Lewinski, J.; Dranka, M.; Justyniak, I.; *Angew. Chm. Int. Ed.* 2006, 45, 4826.
- 141 Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry*, Organotin, Springer, 8th Ed, Berlin **1984**, 11, S.52.
- 142 Merz, K.; Block, S.; Schoenen, R.; Driess, M. *Dalton Trans.* **2003**, 3365.
- 143 Domingos, A. M.; Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 519.
- 144 Merz, K.; Hu, H.; Rell, S.; Driess, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 51.

- 145 (a) Look, D. C.; Claftin, B. *Phys Status Solidi B*. **2004**, *241*, 624; (b) Bond, A. D.; Linton, D. J.; Whetley, E. H. *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, 298; Selma, U.; Mazhar, M.; Akher J.I.; Ali, Z. *J. Mater Sci. Technol.* **2007**, *23*, 2.
- 146 S. Pilkenton, D. Raftery, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **2003**, *24*, (4), 236.
- 147 M. M. Sung, C.G. Kim, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 826.
- 148 C.J. Bohle, *J. Spina Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18139.
- 149 H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1987**, *A12*, 1117.
- 150 a) V. Sepelak, S. B. Becker, I. Bergmann, S. Indris, M. Scheuermann, A. Feldhoff, C. Kübel, M. Bruns, N. Stürzl, A. S. Ulrich, M. Ghafari, H. Hahn, C. P. Grey, K. D. Becker, P. Heitjans, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3117; b) X. Liu, X. Wu, H. Cao, R. P. H. Chang, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 3141; c) S. Hirzel, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Beyer-Walter, 23. Auflage, Verlag, Stuttgart 1998, ISBN 3-7776-0808-4.
- 151 D.B. Williams & C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, A textbook for materials science*, Springer 2nd ed. 2009 , ISBN 978-0-387-76500-6, S 625.
- 152 S. Flegler, J. Heckman, K. Klomparens *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag 1995, 279 S., ISBN 3-86025-341-7
- 153 Q. Kuang, Z.-Y. Jiang, Z.-X. Xie ,S.-C. Lin , Z.-W. Lin , S.-Y. Xie , R.-B. Huang , L.-S. Zheng *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11777.
- 154 S. Matsui, Y. Ochiai *Nanotechnology*, **1996**, *7*, 249.
- 155 M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4364.
- 156 (a) S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 8607; (b) M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles *Nature Materials* **2005**, *4*, 607.
- 157 R. Schnell, H. Fuess, *Ber. Bunsen Phys. Chem.* **1996**, *100*, 578.
- 158 E.J. Creghton, A.C.T. van Duin, J.C. Kansen, P.J. Kooyman, H.W. Zandbergen, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1996**, *92*, 4637.
- 159 G. Schmid, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J.W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634.
- 160 T. Yonezawa, T. Tominaga, D. Richard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 783
- 161 R. Franke, J. Rothe, J. Pollmann, J. Hormes, H. Bönnermann, W. Brijoux, T. Hindenburg; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12090.
- 162 J. H. Golden, H. Deng, F. J. Di Salvo, J.M.M.J. Frechet, P.M. Thompson, *Science* **1995**, *268*, 1463.
- 163 Dissertation von Michael Krein, 2002, Ruhr-Universität Bochum bei Prof. Dr. M.T. Reetz, S. 7-8.
- 164 S.T. Meyers, J.T. Anderson, C.M. Hung, J. Thompson, J.F. Wagner, D.A. Keszler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17603.
- 165 F. Fleischhaker, VB. Wloka, I. Henning, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6622.
- 166 (a) W.G. Haines, R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 223; b) M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* **1980**, *70*, 91; c) G. Frank, H. Köstlin, *Appl. Phys. A* **1982**, *27*, 197; d) S. Heitz, Y. Aksu, C. Merschjann, M. Driess *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1376-1385; e) S. Heitz, J.-D. Epping, Y. Aksu, M. Driess *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4563; f) Y. Aksu, S. Frasca, U. Wollenberger, M. Driess, A. Thomas *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1798; f) C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188.
- 167 J. Ajuria, I. Etxebarria, W. Cambarau, U. Munececas, R. Tena-Zaera, J. Carlos Jimeno, R. Pacios, *Energy & Environ. Sci.* **2011**, *4*, 453.
- 168 W. Bury, E. Krajewska, M. Dutkiewicz, K. Solkolowski, I. Jusyniak, Z. Kaszukur, K.J. Kurzydowski, T. Plocinski, J. Lewinski *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 5467.

- 169 (a) A. D. Bond, D. J. Linton, E. H. Whetley, *Acta Cryst.* **2001**, E57, 298; b) U. Selma, M. Mazhar, J.I. Akher, Z. J. Ali, *Mater Sci. Technol.* **2007**, 23, 2; c) S. Jana, R. J. F. Berger, R. Fröhlich, T. Pape, N. W. Mitzel, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4293.
- 170 L.L. Hench, J.K. West *Chemical Reviews* **1990**, 90, 35.
- 171 (a) Y. Ohya, H. Saiki, T. Tanaka, Y. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 825; b) S. Polarz, S. Dilger *Biol. Reac. Mech.* **2011**, 7, 27.
- 172 (a) M. Niederberger, G. Garnweitner, F. Krumeich, R. Nesper, H. Cölfem, M. Antonietti, *Chemistry of Materials* **2006**, 15, 1202; (b) J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, C. Hess, U. Wild, R. Schlögl, M. Niederberger *Chemistry- A European J.* **2005**, 11, 3541; (c) N. Pinna, G. Neri, M. Antonietti, M. Niederberger *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4345; (d) M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux, M. Antonietti *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2270; (e) M. Niederberger, G. Garneitner, N. Pinna, M. Antonietti, *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, 126, 9120.
- 173 S. Suh, D.M. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3696.
- 174 M. Veith, C. Mathur, V. Huch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 995.
- 175 D.C. Bradley, R.C. Mehorta, P.D. Gaur, Academic Press, London, New York, **1978**.
- 176 K. Samedov, *Doktorarbeit TU Berlin* **2011**
- 177 (a) D.C. Bradley, H. Chundzyska, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, M.A. Mazid *J. Chem Soc, Chem Comm.* **1988**, 1258; (b) D.C. Bradley, H. Chundzyska, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, B. Hussain, *Organometallics* **1988**, 7, 1112;
- 178 (a) C. Zybille, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 45; (b) M. Veith, P. Hobein, R. Rösler *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1067.

7. Anhang

Tabelle A1. Kristall- und Datensammelungsparameter für Verbindung **4a**

Summenformel	$C_{16} H_{48} O_4 Sn_4 Zn_4$	
Molmasse	1044.02 g/mol	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Zellkonstanten	$a = 11.2398(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 11.0673(2)$ Å	$\beta = 98.927(2)^\circ$.
	$c = 16.6253(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	$2043.04(7)$ Å ³	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2	
Dichte (berechnet)	1.842 Mg/m ³	
Absorptionkoeffizient	4.729 mm ⁻¹	
F(000)	1092	
Kristallgröße	$0.25 \times 0.13 \times 0.12$ mm ³	
Messbereich	3.09 to 25.02°.	
Zahl der gemessenen Reflexe	9053	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5139 [R(int) = 0.0169]	
Absorptionkorrektur	empirisch	
Maximaler Absorptionskoeffizient	0.6007	
Minimaler Absorptionskoeffizient	0.3844	
Verfeinerung	Kleinste Quadrate	
Daten/ Zwang/ Parameter	5139 / 1 / 333	
Gütefaktor	1.010	
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0401	
R (alle)	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0405	
Absoluter Strukturparameter	0.060(12)	
Restelektronendichte	0.469 und -0.380 e.Å ⁻³	

Tabelle A2. Kristall- und Datensammelungsparameter für Verbindung **4b**

Summenformel	$C_{20} H_{56} O_4 Sn_4 Zn_4$		
Molmasse	1096.07 g/mol		
Temperatur	150(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$P2_1$		
Zellkonstanten	$a = 11.3691(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.	
	$b = 11.2041(6)$ Å	$\beta = 101.148(7)^\circ$.	
	$c = 17.6065(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.	
Zellvolumen	$2200.4(2)$ Å ³		
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2		
Dichte (berechnet)	1.795 Mg/m ³		
Absorptionkoeffizient	4.396 mm ⁻¹		
F(000)	1156		
Kristallgröße	$0.43 \times 0.26 \times 0.11$ mm ³		
Messbereich	2.98 to 25.05° .		
Zahl der gemessenen Reflexe	14024		
Zahl der unabhängigen Reflexe	7005 [R(int) = 0.0659]		
Verfeinerung	Kleinste Quadrate		
Daten/ Zwang/ Parameter	7005 / 83 / 367		
Gütefaktor	1.107		
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0669, wR2 = 0.1577		
R (alle)	R1 = 0.0776, wR2 = 0.1639		
Absoluter Strukturparameter	0.18(4)		
Restelektronendichte	2.767 and -1.212 e.Å ⁻³		

Abbildung A1. EI-MS Spektrum von 4a

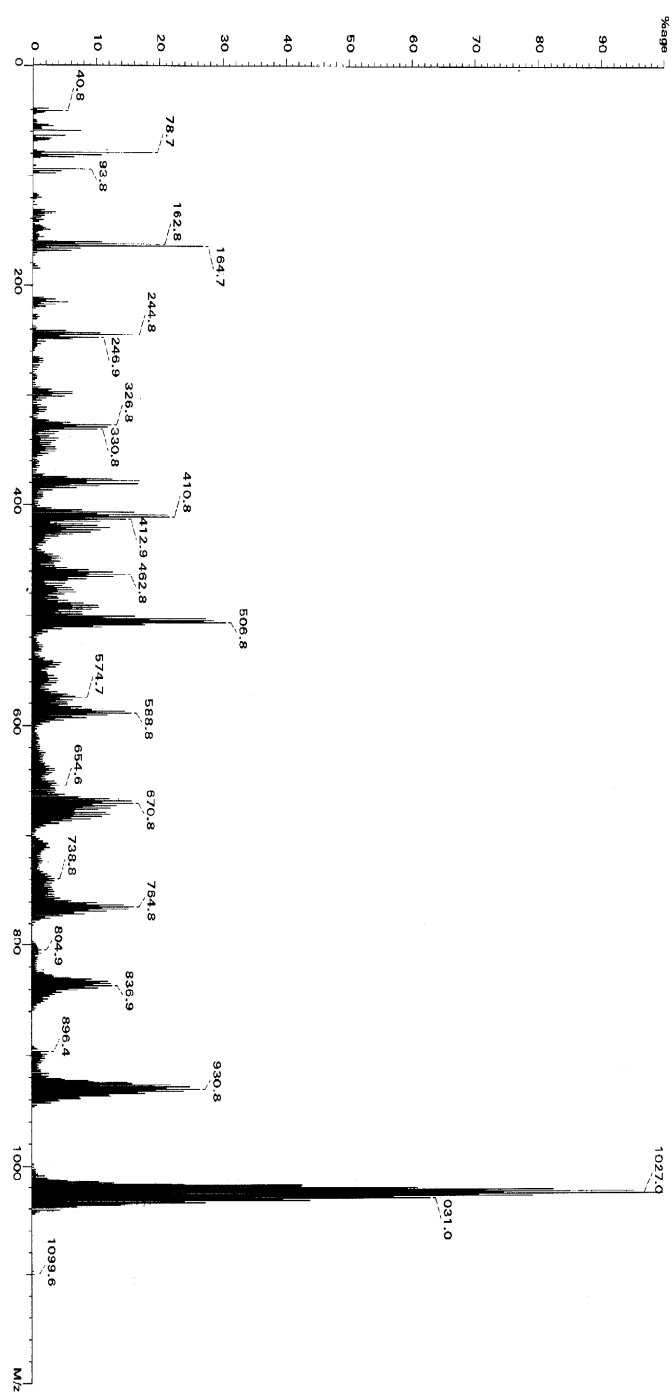


Abbildung A4. Pulverdiffraktogramm von ZnO aus der thermischen Zersetzung von **4b** unter trockener synthetischer Luft (a) RT $\rightarrow$ 150°C (2h) Heizrate 5 K/min; (b) RT $\rightarrow$ 350°C (2h), Heizrate 5 K/min.

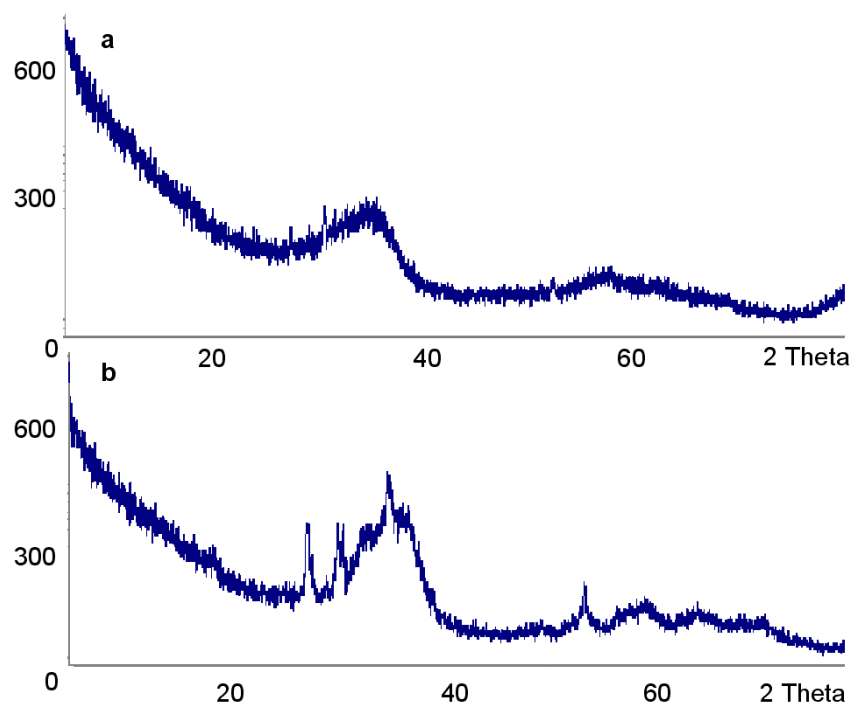


Abbildung A5. IR-Spektren von ZnO/Zn₂SnO₄ Materialien aus **4a** und **4b**

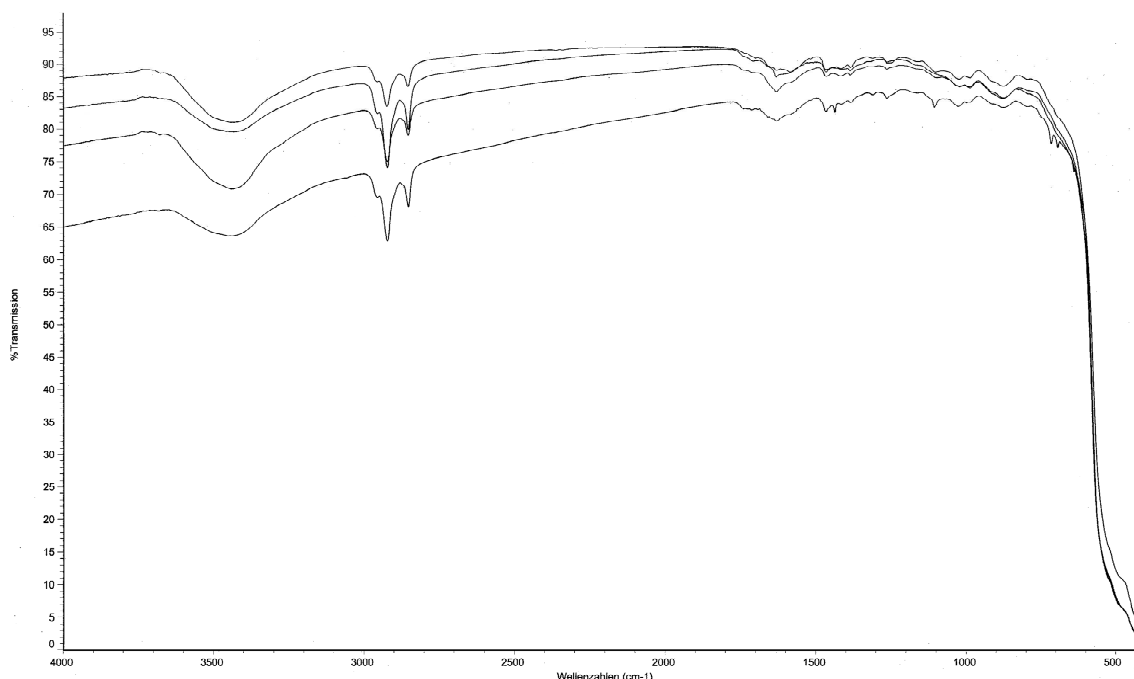


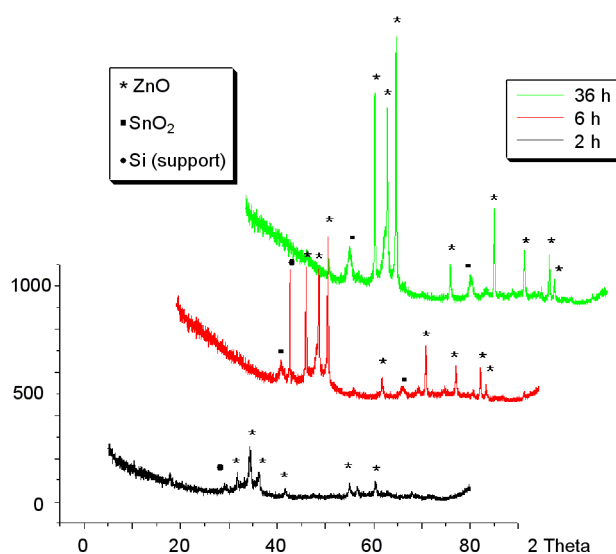
Abbildung A6. PXRD-Spektren von ZnO/Zn₂SnO₄ Materialien aus **4a** und **4b**

Abbildung A7. Übersicht ausgewählter Materialeigenschaften erhalten durch die thermische Zersetzung von **4b** unter trockener synthetischer Luft RT → 600°C Heizrate und Temperierungszeiten (schwarz) BET-Oberfläche (m²/g), (rot) Gew% Sn gemessen durch ICP-OES.

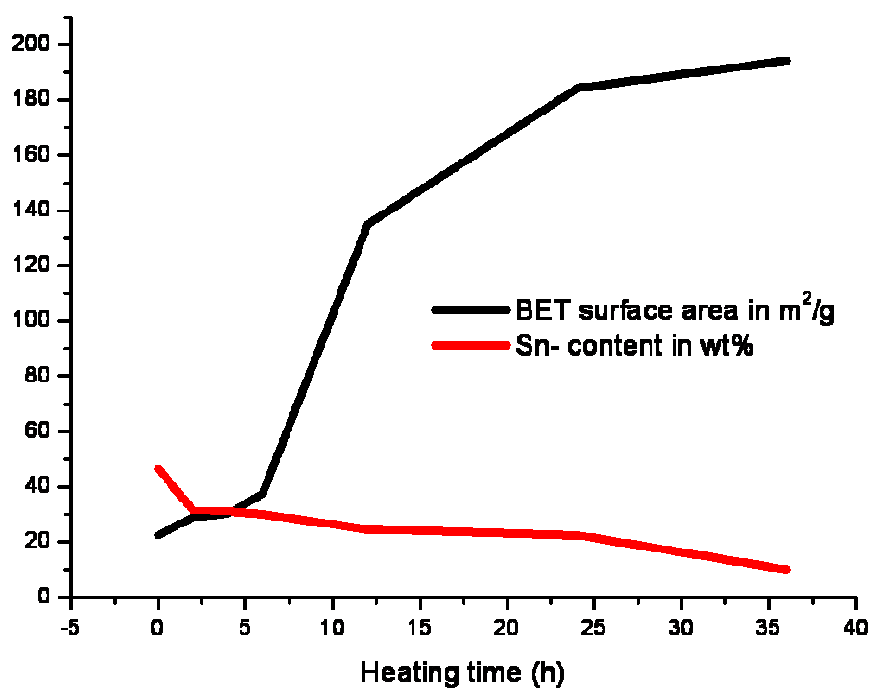


Abbildung A8a. Sublimationsprodukt nach thermischer Zersetzung von **4a** bei 600°C ermittelt mittels XRF Diese Elemente stammen von dem Trägermaterial; Sauerstoff-Quantifizierung nicht möglich

Element	Element concentration (%)
Sn	77.01
O	21.47
K	1.00
P	0.33
Ca	0.19

Abbildung A8b. Fotografie des Sublimationsprodukts nach thermischer Zersetzung von **4a** bei 600°C

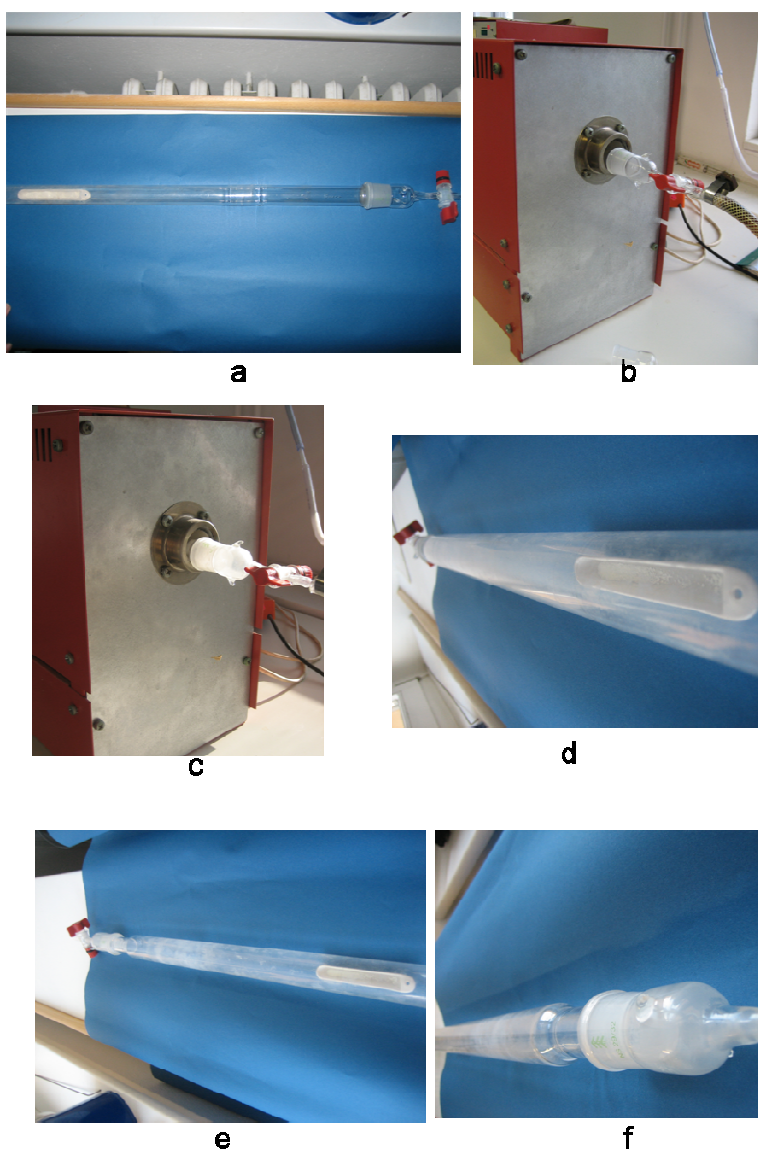


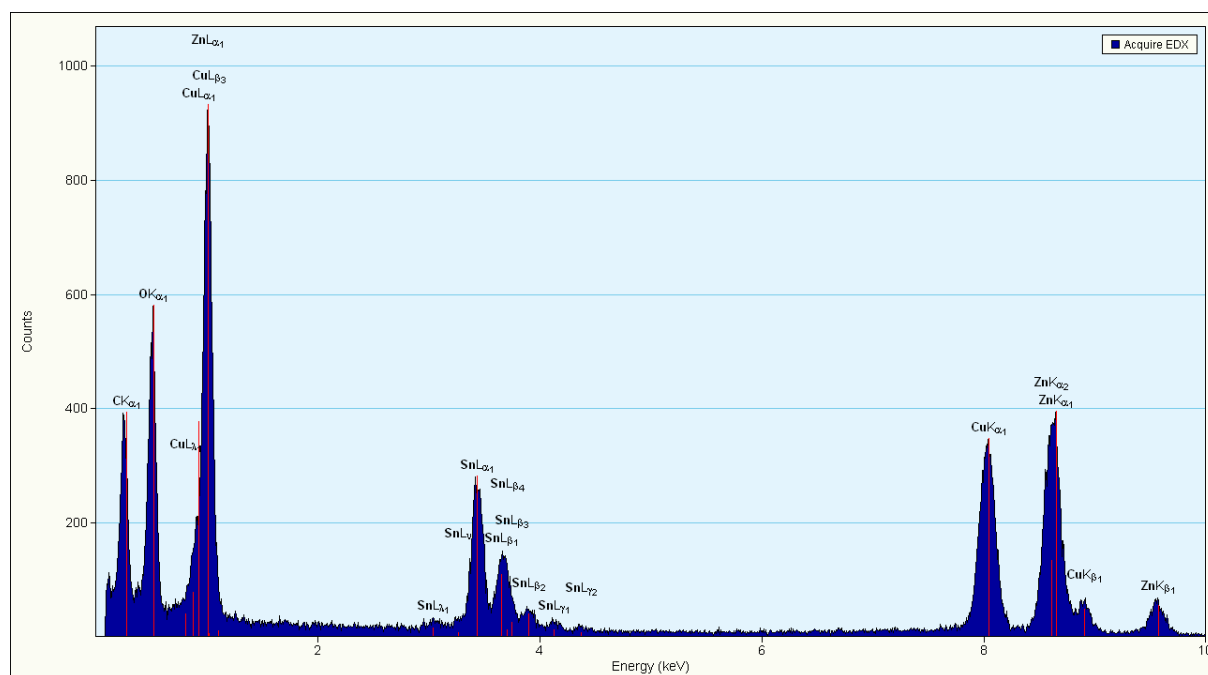
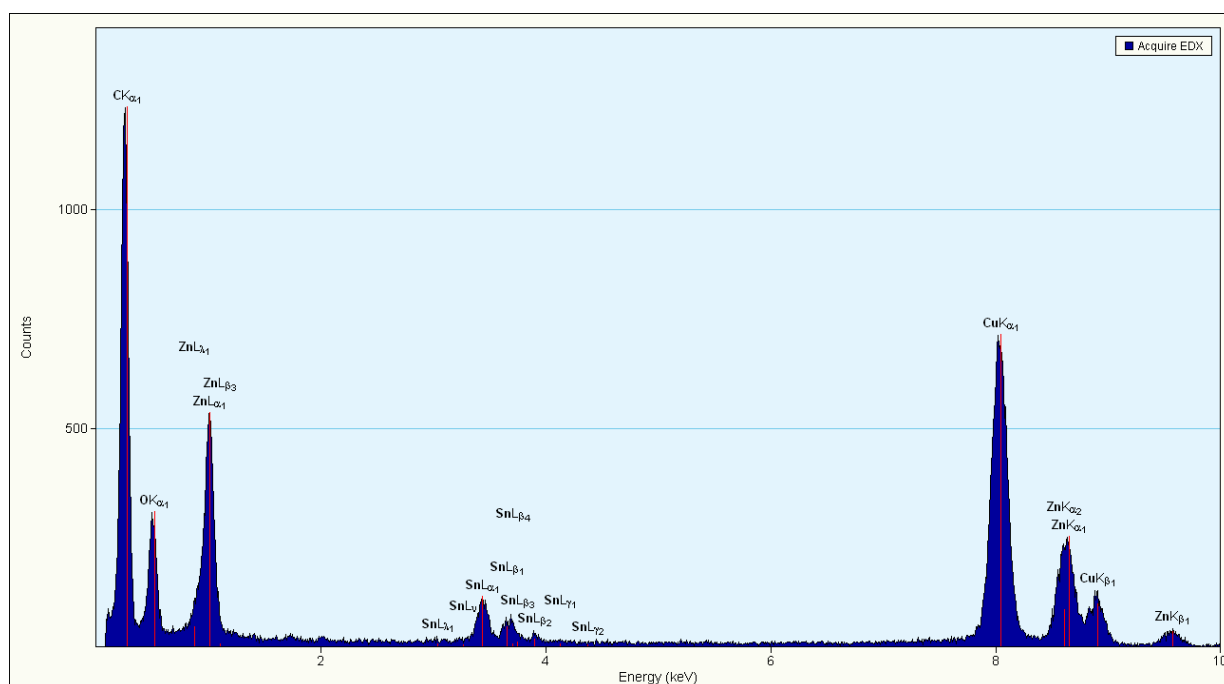
Abbildung A9a. EDX-Spektrum nach thermischer Zersetzung von **4a** bei 350°C (2h)**Abbildung A9b.** EDX-Spektrum nach thermischer Zersetzung von **4a** bei 600°C (6h)

Tabelle A3. Kristall- und Datensammelungsparameter für Verbindung **6a**

Summenformel	$\text{C}_{83} \text{H}_{80} \text{O}_4 \text{Sn}_4 \text{Zn}_4$	
Molmasse	1877.71 g/mol	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	
Zellkonstanten	$a = 14.2037 (3) \text{ Å}$	$\alpha = 85.8^\circ$.
	$b = 14.2101 (3) \text{ Å}$	$\beta = 76.3^\circ$.
	$c = 19.4152 (4) \text{ Å}$	$\gamma = 83.7^\circ$.
Zellvolumen	$3780.28(14) \text{ Å}^3$	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2	
Dichte (berechnet)	1.650 Mg/m ³	
Absorptionkoeffizient	2.593 mm ⁻¹	
F(000)	1860	
Kristallgröße	0.40 x 0.36 x 0.19 mm ³	
Messbereich	3.09 to 25.02°.	
Zahl der gemessenen Reflexe	9053	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5139 [R(int) = 0.0169]	
Absorptionkorrektur	semi-empirisch	
Maximaler Absorptionskoeffizient	0.6386	
Minimaler Absorptionskoeffizient	0.4236	
Verfeinerung	Kleinste Quadrate	
Daten/ Zwang/ Parameter	13227/ 3446 / 1448	
Gütefaktor	1.075	
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1187	
R (alle)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1249	
Absoluter Strukturparameter	0.060(12)	
Restelektronendichte	1.318 und -1.290 e.Å ⁻³	

Tabelle A4. Kristall- und Datensammelungsparameter für Verbindung **6c**

Summenformel	$C_{35} H_{80} O_4 Sn_4 Zn_4$		
Molmasse	1301.23 g/mol		
Temperatur	150(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Aba2</i>		
Zellkonstanten	$a = 17.3875(4) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 15.7754(3) \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 18.2888(5) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$	
Zellvolumen	$5016.5(2) \text{ Å}^3$		
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4		
Dichte (berechnet)	1.795 Mg/m^3		
Absorptionkoeffizient	3.864 mm^{-1}		
F(000)	2568		
Kristallgröße	$0.31 \times 0.24 \times 0.11 \text{ mm}^3$		
Messbereich	3.41 bis 25.05°		
Zahl der gemessenen Reflexe	10605		
Zahl der unabhängigen Reflexe	4291 [R(int) = 0.0343]		
Verfeinerung	Kleinste Quadrate		
Daten/ Zwang/ Parameter	4291/ 1 / 219		
Gütefaktor	1.107		
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0669, wR2 = 0.1577		
R (alle)	R1 = 0.0776, wR2 = 0.1639		
Absoluter Strukturparameter	0.18(4)		
Restelektronendichte	2.767 and -1.212 e.Å^{-3}		

Abbildung A10a. TGA/DTG-Graphen für die thermische Zersetzung von **6b** unter trockener synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5 K/min von RT auf 600 °C

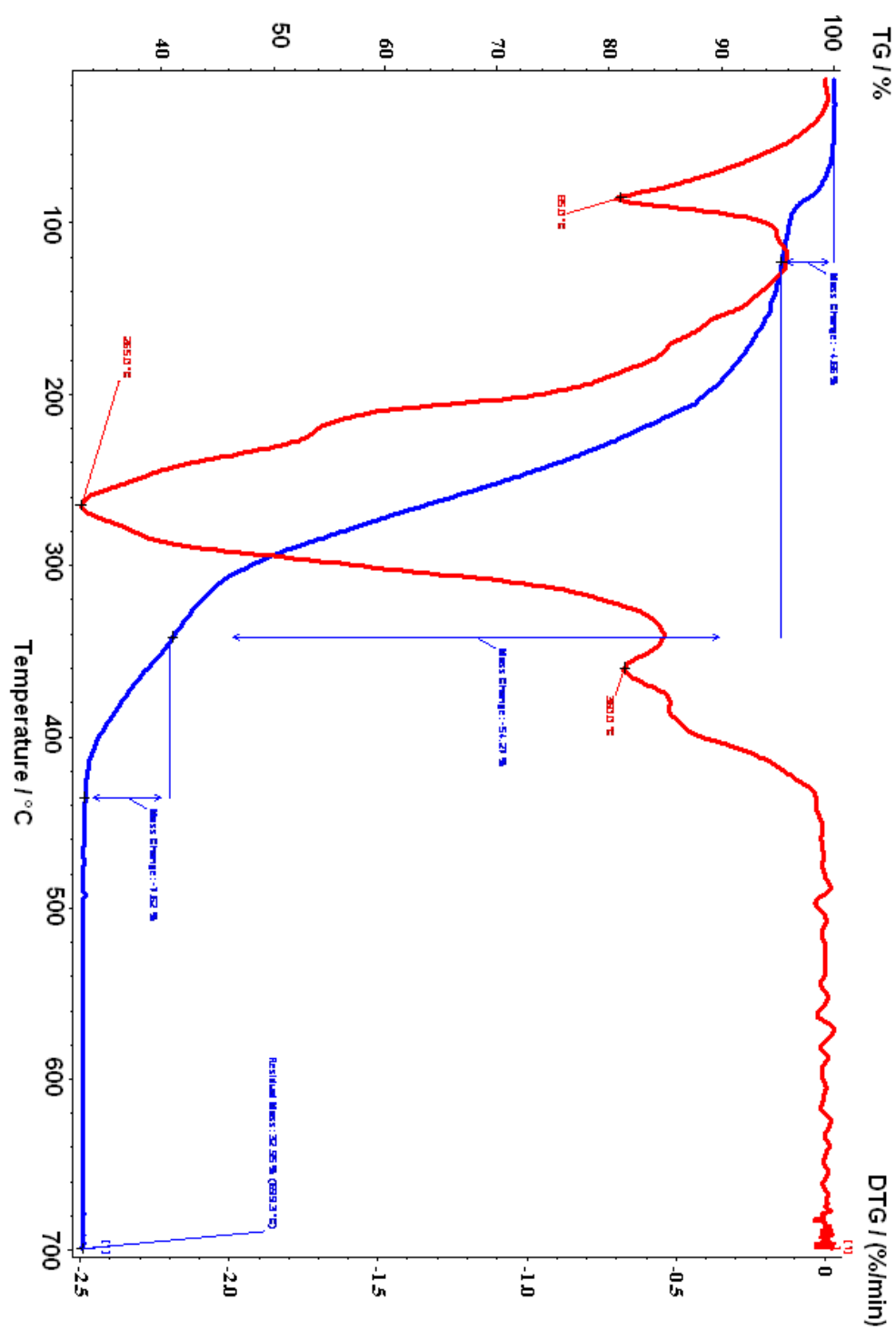


Abbildung A10b. TGA/DTG-Graphen für die thermische Zersetzung von 7 unter trockener synthetischer Luft mit einer Heizrate von 5 K/min von RT auf 600 °C

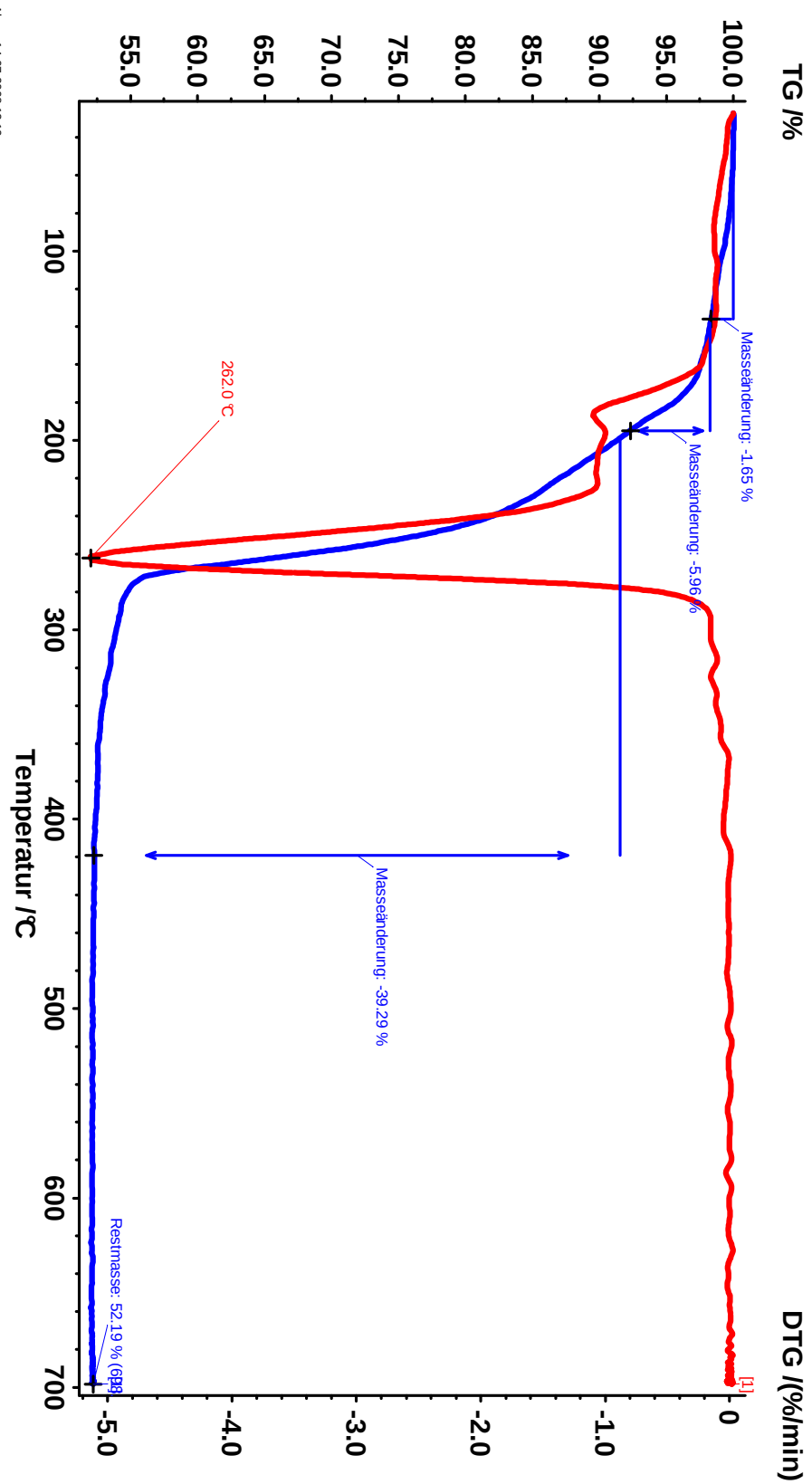


Abbildung A11. PXRD-Spektrum von **6a** unter trockener synthetischer Luft RT → 600°C, Heizrate 5 K/min für 2 h, 6 h, und 36 h (in rot ICDD PDF for Zn₂SnO₄ 74-2184)

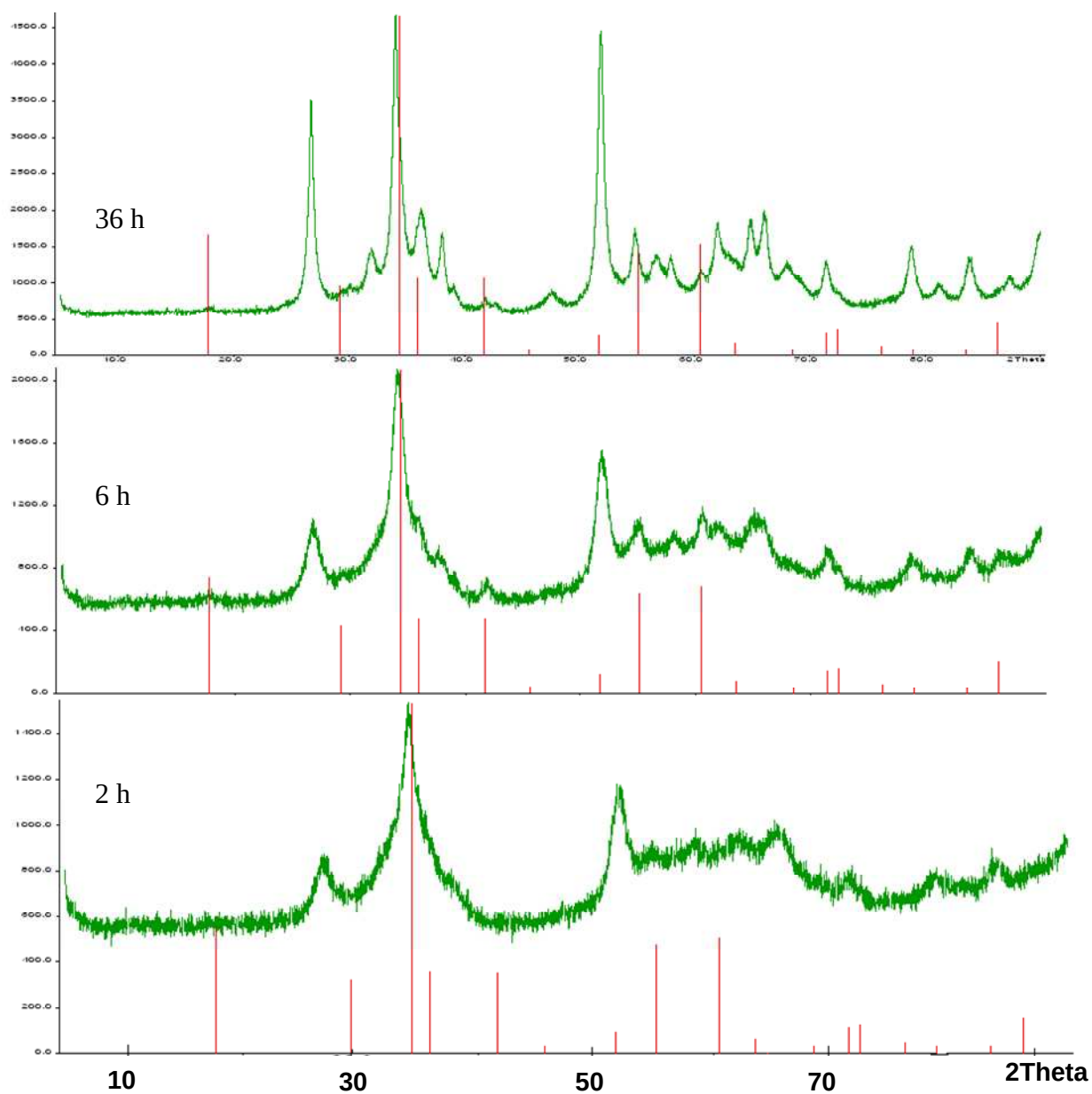


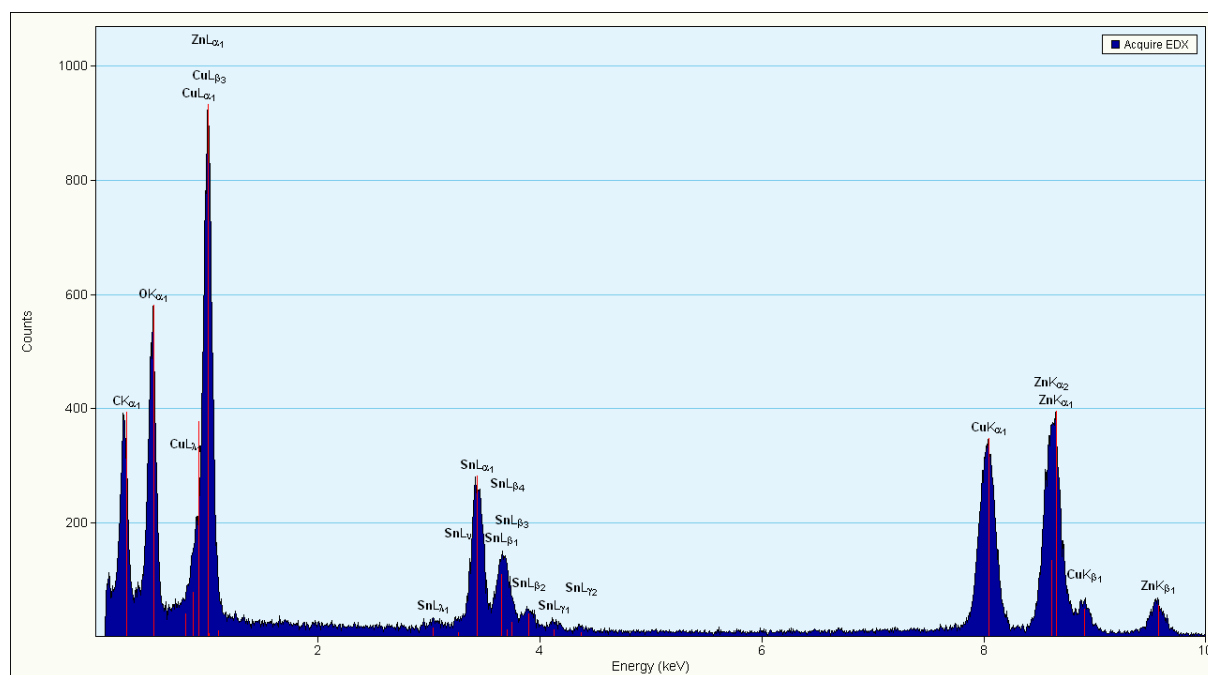
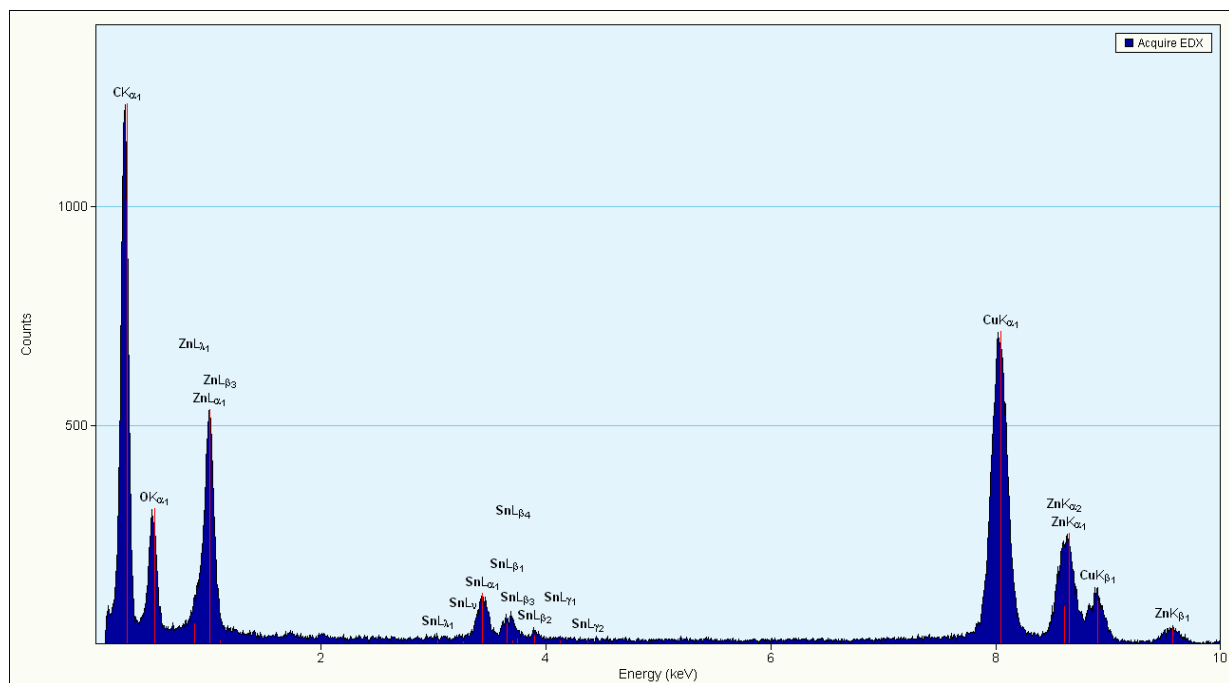
Abbildung A12a. EDX-Spektrum nach thermischer Zersetzung von **6a** bei 600°C (6h)**Abbildung A12b.** EDX-Spektrum nach thermischer Zersetzung von **6c** bei 600°C (2h)

Abbildung A13. IR-Spektren nach thermischer Zersetzung von **6a**, **6b**, **6c** und **7** bei 600°C (2h)

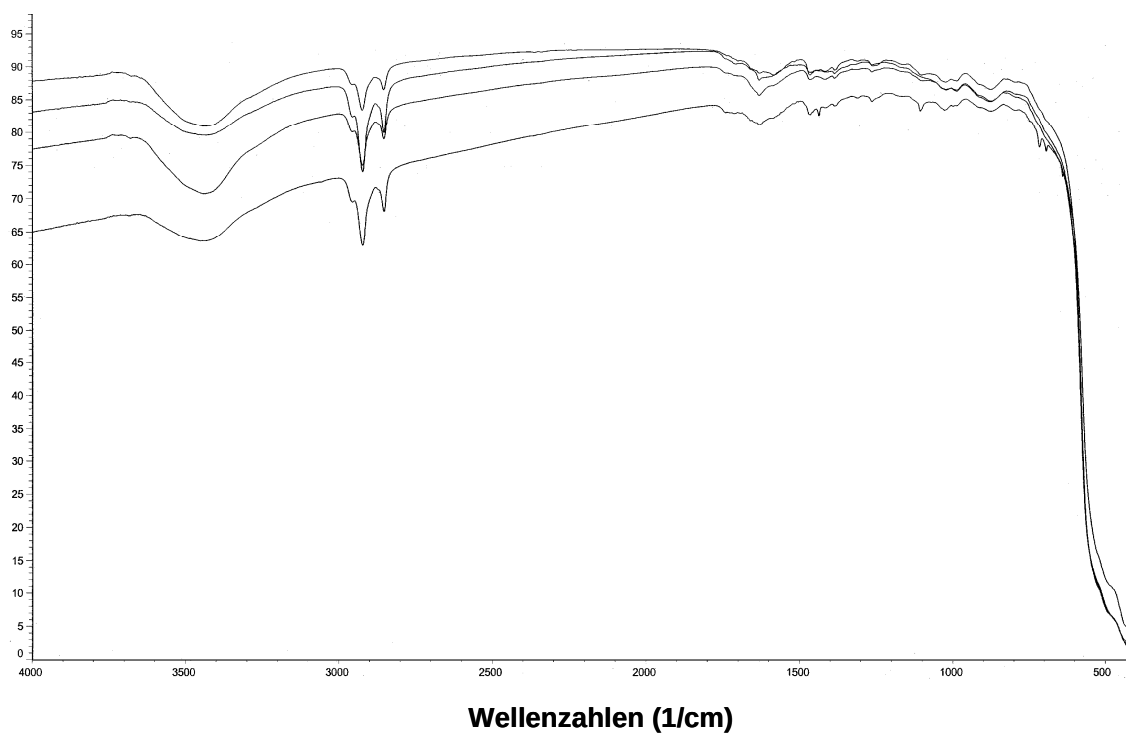


Abbildung A14. REM-Aufnahmen dünner TCO-Filme von **8** (rechts) und **9b** (links) in n -BuOH nach thermischer Zersetzung von bei 350°C (2h)

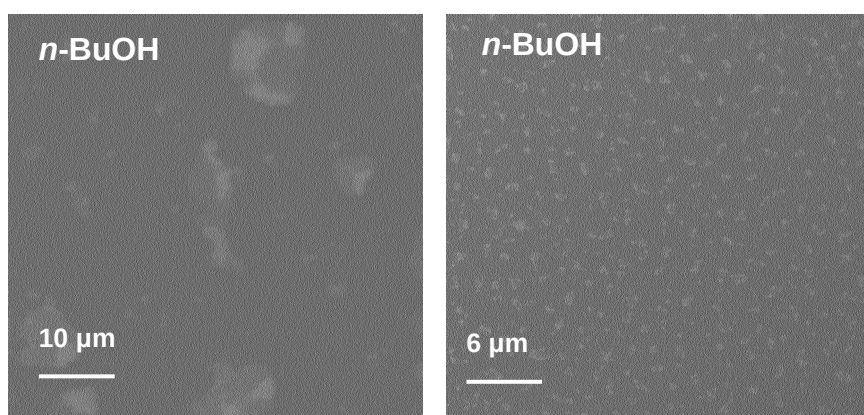


Abbildung A15a. Pulverdiffraktogramm von braunem abfiltriertem Niederschlag (**8**, **9a** und **9b**) (ICDD für Sn 19-1365).

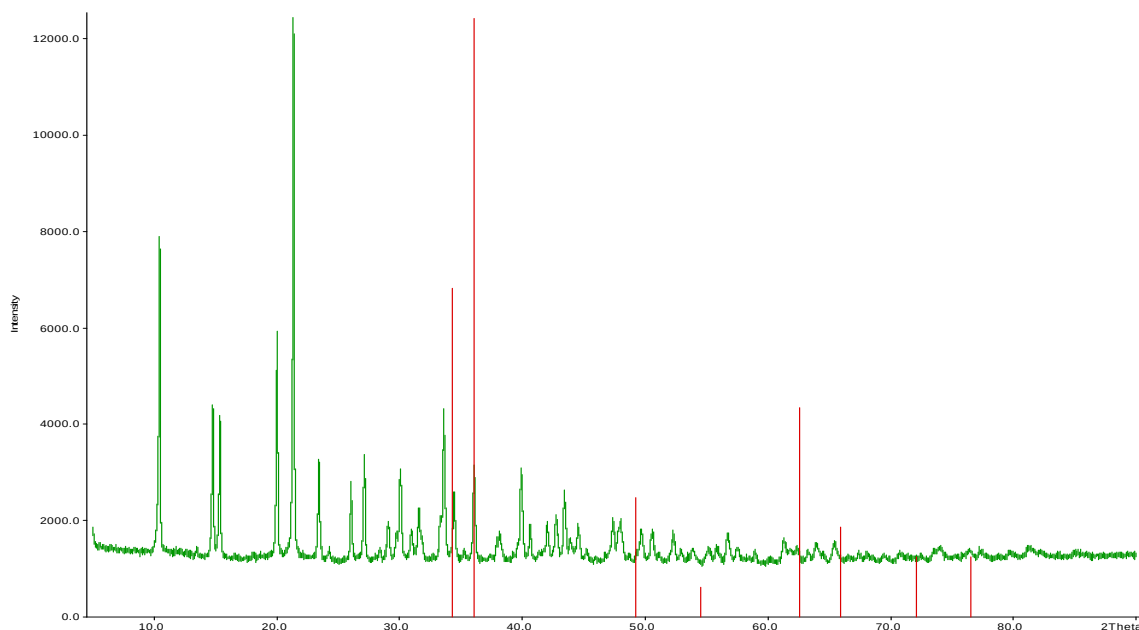


Abbildung A15b. (a) Partikelgrößenverteilung im DLS-Experiment von **9b** mit erhöhter Zn-Konzentration; (b) TEM-Aufnahmen von Partikeln in IPA bei 100°C (2h) und (c) Pulverdiffraktogramm von **9b**.

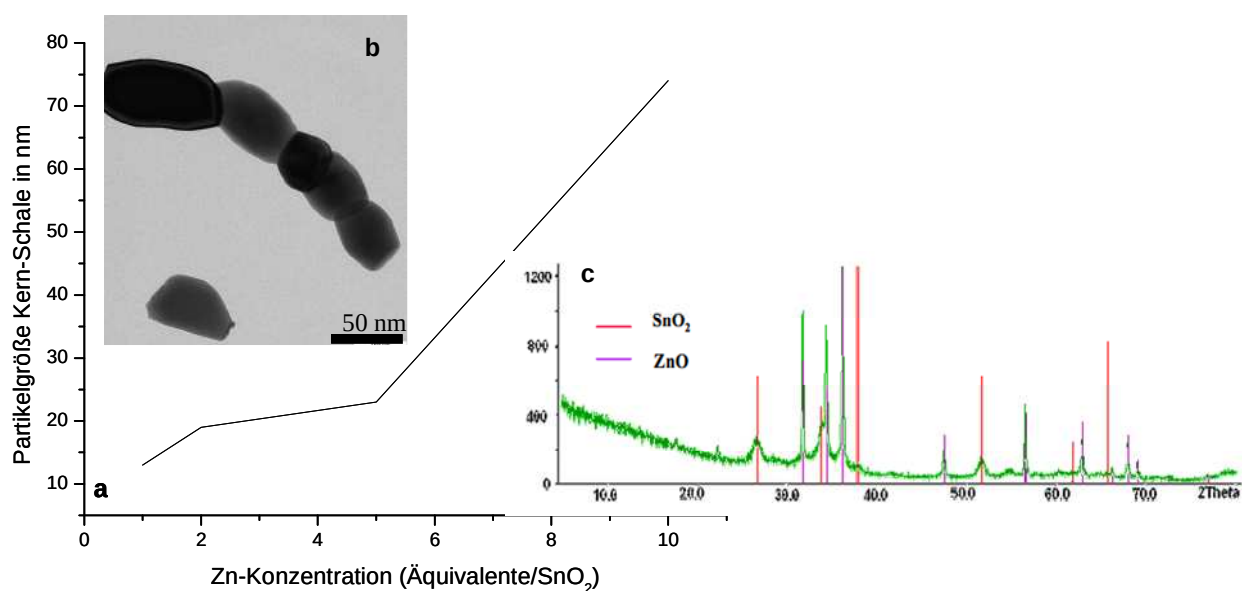


Abbildung A16. Prinzip des FIB-Experiments (Bild aus J. Orloff, M. Utlaut and L. Swanson (2003). „*High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Its Applications*“. Springer Press. ISBN 0-306-47350

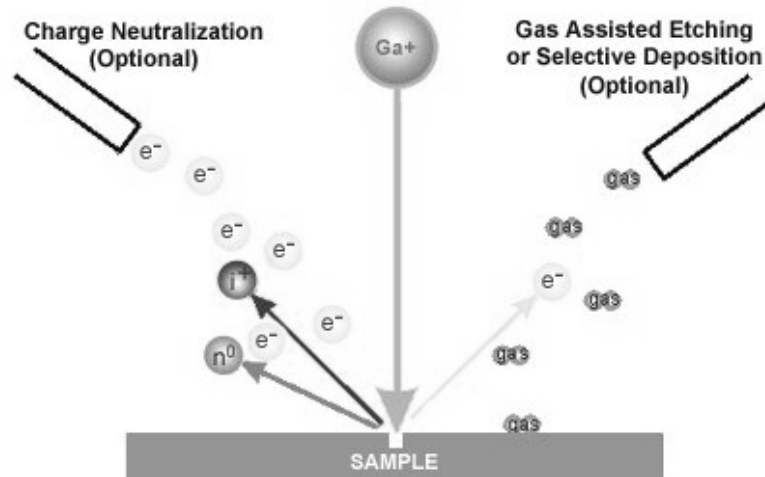


Abbildung A17. Monte-Carlo-Simulation von 9b

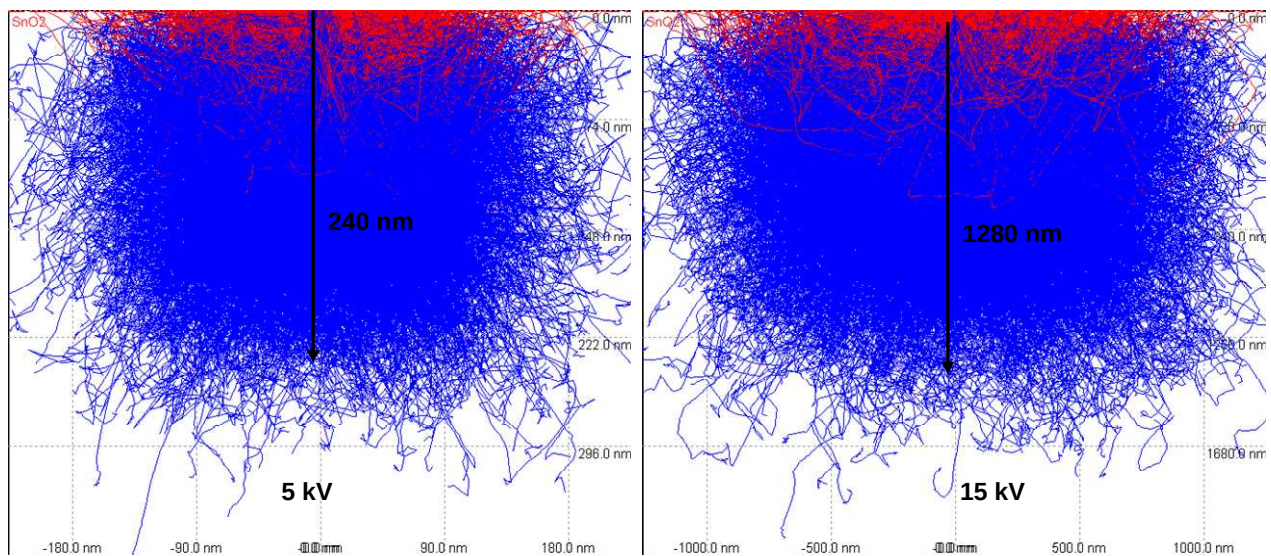


Abbildung A18. TEM-Bilder des Ätzversuch von Kern-Schale Partikeln **9a** mit HCl

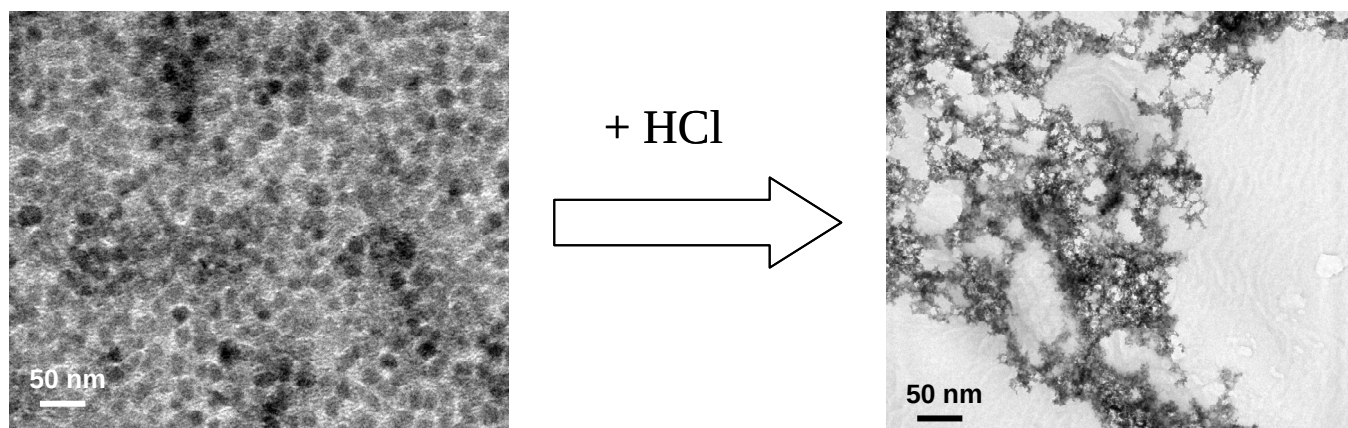


Abbildung A19. REM- Partikelquerschnitt-Aufnahme von **9b** nach der Abtragung durch den Ga-Ionenstrahl (FIB-Experiment)

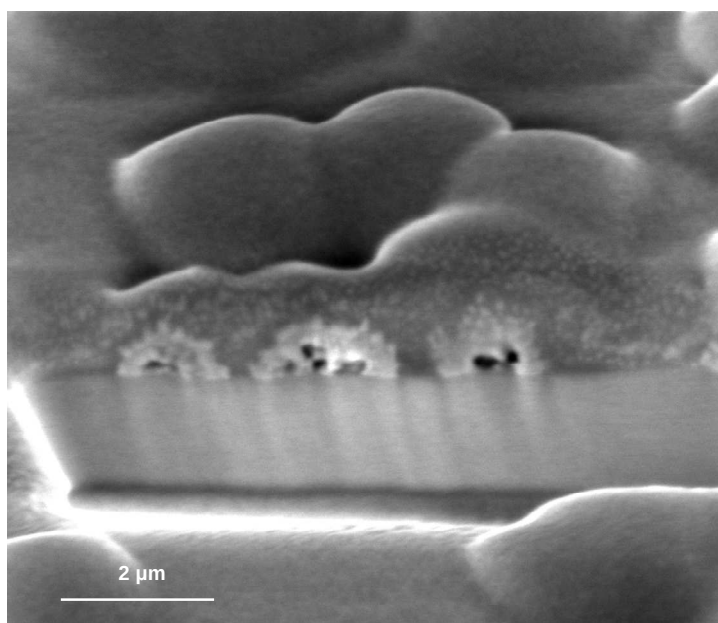


Tabelle A4. REM -Bilder von **8** und **9b** erhalten in verschiedenen Dispergiermitteln (RT → 100°C (2h)).

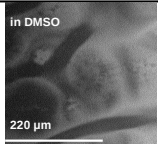
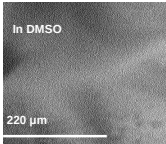
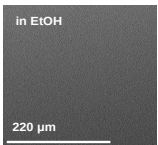
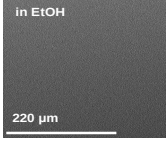
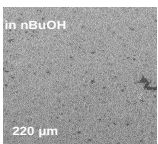
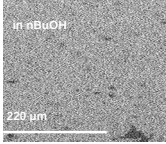
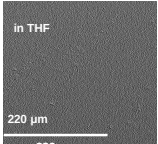
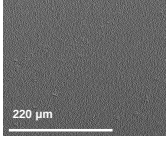
Dispergiermittel	REM-Aufnahmen 8	REM-Aufnahmen 9b	Schicht- morphologie
DMSO			ungleichmäßig
IPA/EtOH			Homogene, glatte Schicht
ⁿ BuOH			Nanokristalline Partikel, Homogenität nicht gegeben
THF			Homogene, gute Schichtqualität

Tabelle A5. Elektrische Effizienz der TFTs hergestellt aus Nanopartikeln **9a** mit verschiedenen Stabilisatoren bei 350°C

Stabilisator	Temperatur (°C)	μ_{FET} (cm ² /Vs)	I_{on} (A)	$I_{\text{on/off}}$ (A)
Octylamin	350	1.0×10^{-5}	3×10^{-4}	1.0×10^2
2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]säure	350	1.6×10^{-4}	3×10^{-3}	1.0×10^3
THF	350	1.0×10^{-2}	2×10^{-4}	1.0×10^4

Tabelle A6a. Elektrische Effizienz der TFTs hergestellt aus Nanopartikeln **8** bei 350°C.

Sn-Gehalt (Gew %)	Temperatur (°C)	μ_{FET} (cm ² /Vs)	I_{on} (A)	$I_{\text{on/off}}$ (A)
1	350	1.0×10^{-3}	2×10^{-4}	1.0×10^3
5	350	1.6×10^{-4}	3×10^{-5}	1.0×10^2
10	350	1.0×10^{-5}	5×10^{-5}	1.0×10^2

Tabelle A6b. Elektrische Effizienz der TFTs hergestellt aus Nanopartikeln **9b** bei 350°C.

Sn-Gehalt (Gew %)	Temperatur (°C)	μ_{FET} (cm ² /Vs)	I_{on} (A)	$I_{\text{on/off}}$ (A)
1	350	1.0×10^{-4}	2×10^{-4}	1.0×10^2
5	350	1.6×10^{-5}	2×10^{-5}	1.0×10^2
10	350	1.0×10^{-6}	1×10^{-5}	1.0×10^2

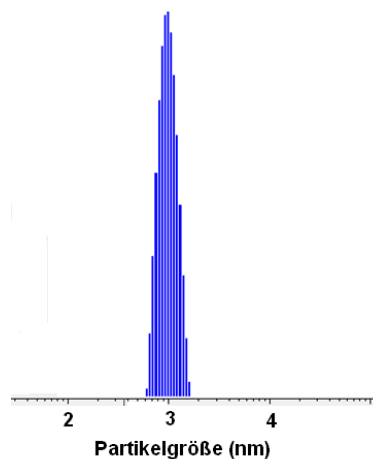
Abbildung A20. Partikelgrößenverteilung von ZnO im DLS-Experiment der Protolyse von **10** in Benzylalkohol

Abbildung A21. UV-vis-Spektrum der transparenten halbleitenden Sn-dotierenden ZnO-Schichten aus **11** und **13**, durch Auftragung Spin-Coating einer Lösung auf eine Glasplatte und anschließender Zersetzung (2 h bei $T_{\text{max}} = 350\text{ °C}$) erhalten.

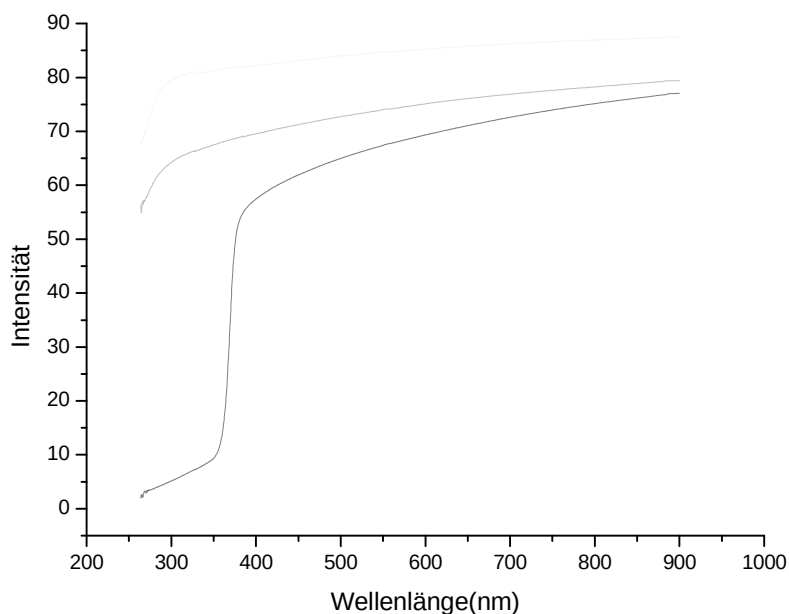


Tabelle A7. Elektrische Effizienz der TFTs hergestellt aus TCO-Schichten aus **10** und unterschiedlichen Gew% Sn aus $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ bei 350 °C .

Sn-Gehalt (Gew %)	Temperatur (°C)	$\mu_{\text{FET}} (\text{cm}^2/\text{Vs})$	$I_{\text{on}} (\text{A})$	$I_{\text{on/off}} (\text{A})$
1	350	1.0×10^{-5}	2×10^{-4}	1.0×10^2
5	350	1.8×10^{-7}	2×10^{-4}	1.0×10^2
10	350	1.2×10^{-6}	2×10^{-4}	1.0×10^2

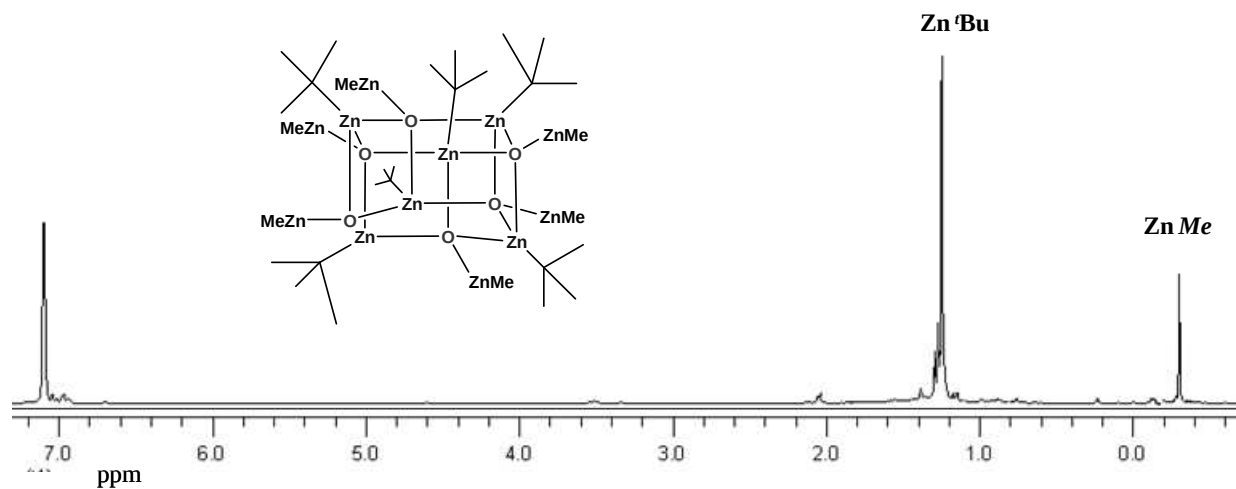
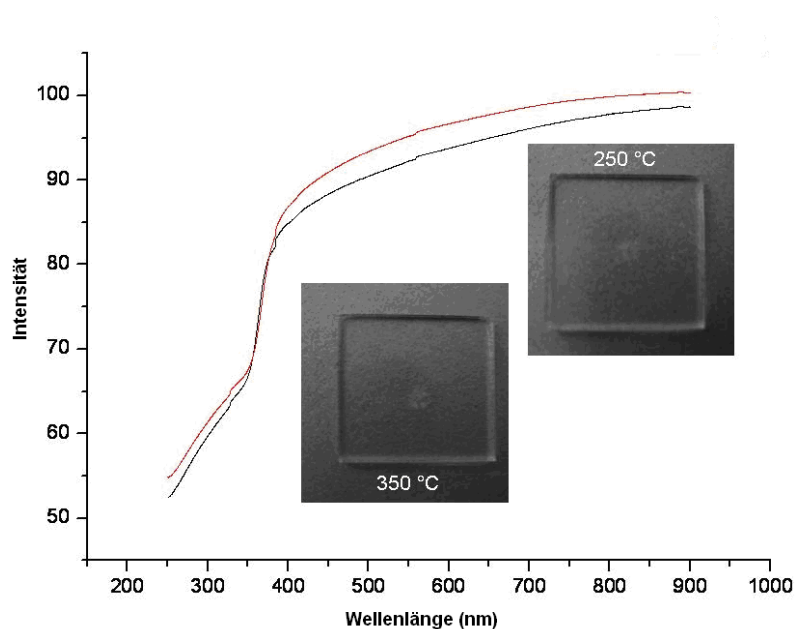
Abbildung A22. NMR-Spektren (^1H (a), ^{13}C (b)) von **10** in C_6D_6 .**Abbildung A23.** UV-vis-Spektrum der transparenten halbleitenden Sn-dotierenden ZnO-Schichten aus **13**, durch Auftragung Spin-Coating einer Lösung auf eine Glasplatte und anschließender Zersetzung (rot) 2 h bei $T_{\text{max}} = 350\text{ }^\circ\text{C}$ in Benzylalkohol und (schwarz) in IPA erhalten.

Abbildung A24. REM-Element-Mapping-Aufnahmen nach thermischen Zersetzung von **13** unter trockener synthetischer Luft RT → 350°C (2h) mit einer Heizrate von 5 K/min.

