

Qualitative und quantitative Evaluierung der Struktureigenschaften von AZO-Nanokristallen mithilfe von Röntgenstromethoden während ihrer Prozessierung zu funktionalen Dünnsfilmen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für
Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Julian Ungerer
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung:

26.09.2022

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Georg Garnweitner

Für meine Eltern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2016 bis 2022 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (IMVM) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl für die sehr interessante Aufgabenstellung, für das mir entgegengebrachte Vertrauen und vor allem für die vielen konstruktiven Gespräche während meiner Promotion am IMVM. Sie hatten auch in schwierigeren Zeiten stets ermutigende Worte parat. Vielen Dank dafür.

Meinen weiteren Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Georg Garnweitner für die freundliche Übernahme des Korreferates und die hervorragende Zusammenarbeit im Rahmen des gemeinsamen DFG-Projektes zur *Strukturaufklärung von AZO-Nanokristallen* aussprechen. Besonders hervorheben möchte ich hierbei die vielen konstruktiven Gespräche während den zahlreichen Projekttreffen und Konferenzen sowie seine fachliche Unterstützung bei der Erarbeitung meiner wissenschaftlichen Veröffentlichungen, die im Wesentlichen zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Hierbei möchte ich außerdem noch meine Projektpartner am Institut für Partikeltechnik (iPAT) der TU Braunschweig, Frau Dr.-Ing. Sabrina Zellmer und Frau Ann-Kathrin Thurm, hervorheben, die wesentlich für eine Verkleinerung meiner anfänglichen Wissenslücken sorgten.

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG NI 414/24-1, DFG NI 414/24-2), die eine Bearbeitung dieser interessanten Aufgabenstellung durch ihre Projektförderung erst ermöglicht hat.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinen ehemaligen und aktuellen Kollegen am IMVM für die angenehme sowie freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich bei meinen langjährigen Büro- und Laborkollegen Herrn Manuel Meier, Frau Kirsten Ullmann und Frau Mira Simmler für Ihre fachliche sowie mentale Unterstützung bedanken, gerade während meinen holprigen Anfangsjahren. Ihr hattet für alles immer ein offenes Ohr. Vielen Dank auch dafür, dass ihr mit mir stets die Stellung am MZE gehalten habt. Außerdem möchte ich mich bedanken bei dem Leiter der mechanischen Werkstatt Herrn Olaf Jörg sowie seinen Mitarbeitern, dem Leiter der Elektrischen Werkstatt Herrn Bernhard Schweigler sowie seinem Mitarbeiter Herrn Stefan Kollbach, allen Mitarbeitern der Partikelmesstechnik unter der Leitung von Herrn Klaus Hirsch und unseren Technikern Andreas Lumpp, Thomas Reutter,

Hans Guigas sowie Richard Ullrich für ihre äußerst fachkundige Unterstützung meiner nicht immer einfachen Anliegen. Besonders hervorzuheben sei hier außerdem die unverzichtbare Unterstützung der Verwaltung, unter der Leitung von Frau Hafendörfer, bei administrativen Aufgaben.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei allen Studentinnen und Studenten, die einen wichtigen Beitrag zum Fortschritt dieser Arbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten oder HiWi-Tätigkeiten geleistet haben. Für ihre große sowie unverzichtbare Einsatzbereitschaft bedanke ich mich im Einzelnen bei Chaima Hamrita, Kevin Basri, Folu Jerry, Tim Köhler, Tim Delrieux, Florian Kaiser und Melanie Fuhrmann.

Einen herzlichen Dank möchte ich meinen Eltern aussprechen, die mir während meines gesamten Werdegangs stets unterstützend zur Seite standen. Ihnen verdanke ich meine positive Lebenseinstellung, die zur Bewältigung der Höhen und Tiefen meiner Promotion sehr hilfreich war.

Zu guter Letzt möchte ich einen besonderen Dank an meine Familie richten, besonders an meine Frau Sorana. Vielen Dank für deine äußerst humorvolle moralische Unterstützung bei missglückten Experimenten, deine Geduld während des Schreibens und vor allem dafür, dass du mir bei all meinen Vorhaben stets zur Seite gestanden hast, sowohl in guten als auch in schwierigen Phasen. Du fandest stets die passenden aufbauenden Worte, die mich immer wieder auf´s Neue positiv stimmten und aus denen ich viel Kraft und Motivation für meine Arbeit schöpfen konnte. Einen herzlichen Dank hierfür und noch für vieles mehr.

Vielen Dank Euch allen!

Zusammenfassung

Die Erforschung nanoskaliger Struktureigenschaften des n-Halbleiters Aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) entlang der gesamten Prozesskette »Synthese→ Stabilisierung→ Beschichtung« hinsichtlich der Prozessierung zu funktionalen Dünnschichten für optoelektronische Anwendungen mithilfe von Labor-basierten Röntgenstreuungsmethoden, u.a. mit der am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (IMVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entwickelte *Kratky*- Kamera, stellt die zentrale Arbeitshypothese der vorliegenden Arbeit dar. Diese hat das Ziel, eine definierte Einstellbarkeit optoelektronischer Anwendungseigenschaften der finalen Dünnschichten auf Grundlage partikulärer Struktureigenschaften von AZO entlang der gesamten Prozesskette zu ermöglichen. Auf Grundlage dieser Arbeitshypothese lagen die Forschungsschwerpunkte der vorliegenden Arbeit auf der Untersuchung sowie Verknüpfung der Teilprozesse »Synthese«, »Stabilisierung« sowie »Beschichtung«, welche in nachfolgende Teilaspekte zusammengefasst wurden:

- (a) *Entwicklung eines zeitaufgelösten Wachstumsmodells zur Entstehung von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute*

Das Ziel dieses Teilaspektes lag in der Entwicklung eines Verfahrenskonzeptes, das einen zeitaufgelösten Zugang zum nicht-wässrigen Sol-Gel Syntheseprozess von AZO über die Benzylaminroute mithilfe der SAXS-Messtechnik bei geringen Prozesskinetiken ermöglichen und damit einen detaillierten Einblick in stattfindende Partikelwachstums- sowie Verbrauchsprozesse des Präkursors auf nanoskaliger Ebene aufzeigen sollte. Hierin erlaubte eine neuentwickelte sowie validierte Quantitative Phasenanalyse (QPA)-Methode mithilfe der *Kratky*-Laborkamera eine zeitaufgelöste Nachverfolgung des Zink-Präkursors sowie eine quantitative Beschreibung des Gesamtprozesses über die Benzylaminroute auf Basis einer Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung. Weiterführende Strukturanalysen auf Basis der Prozesskinetik sowie die Einführung eines maximalen Wachstumsfaktors, als vergleichende dimensionslose Kennzahl verschiedener Wachstumsstadien, widerlegten die ursprüngliche Annahme eines klassischen Kristallwachstums der AZO-Nanokristalle und zeigten stattdessen die Bildung hexagonal-geformter AZO-Mesokristalle mit verbleibenden internen Korngrenzen im Rahmen eines nicht-klassischen Kristallwachstums auf. Weitere zeitaufgelöste SAXS-Studien zu morphologischen sowie fraktalen Struktureigenschaften belegten und erweiterten darüber hinaus die These eines nicht-klassischen Kristallisationsprozesses während der Synthese von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute, worin trotz Agglomeratbildung mehrere simultan ablaufende Prozesse

identifiziert wurden, wie die exponentielle Änderung des Primärpartikelwachstums, ein Mechanismus zur Glättung der Kristalloberfläche sowie ein Verdichtungsvorgang zur Erzeugung dicht gepackter Mesokristalle. Die hierin erlangten Erkenntnisse führten zusammenfassend zur Postulierung eines verallgemeinerten sowie zeitaufgelösten Wachstumsmodells für die Herstellung von AZO über die Benzylaminroute, das detaillierte Einblicke in partikuläre Mechanismen während der Entstehung hexagonaler AZO-Mesokristalle gewährt und damit eine generelle Zugänglichkeit von Partikelmess-technik hinsichtlich zeitaufgelöster Prozesse in der nanoskaligen Ebene demonstriert.

(b) *Untersuchungen zur Entstehung von AZO über die Benzylaminroute bei geringen Reaktionskinetiken*

Anknüpfend an den ersten Teilaspekt bestand das Ziel darin, das nicht-klassische Wachstumsmodell des AZO-Syntheseprozesses für geringe Prozesstemperaturen sowie Präkursor-Konzentrationen zu erweitern, worin im Wesentlichen deren Einflussnahme auf die Wachstumskinetik sowie auf die finale Partikelmorphologie der AZO-Nanokristalle aufzuklären war. Zunächst konnte die Gültigkeit der Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung für die AZO-Synthese um den hier untersuchten Niedertemperaturbereich mithilfe von weiterführenden QPA- und Gravimetrie-Analysen erfolgreich erweitert werden. Die Prozesskinetik zeigte hierbei eine sehr starke Temperatursensitivität gemäß den Gesetzmäßigkeiten des ARRHENIUS-Modells, dessen extrahierte Kinetikparameter den allgemeinen Erwartungen zu aktivierungskontrollierten chemischen Prozessen entsprach. Anhand hochauflösender TEM-Aufnahmen sowie DLS-Analysen, konnte die Bildung hexagonaler AZO-Mesokristalle über den nicht-klassischen Kristallisationsprozess ebenso für den Niedertemperaturbereich nachgewiesen werden, worin sowohl eine Erhöhung der Kristallinität mit zunehmender Prozesstemperatur als auch eine lineare Abhängigkeit der Mesokristallgröße bezüglich der initialen Präkursor-Konzentration zu beobachten waren. Die erzielten Ergebnisse dieses Teilaspektes hinsichtlich der Einflussnahme wesentlicher Parameter auf die AZO-Synthese bei geringen Reaktionskinetiken stellen ein sehr wichtiges Werkzeug im Hinblick auf eine präzise Prozesskontrolle dar und ermöglichen damit eine definierte Steuerbarkeit anwendungsoptimierter Partikel- und Prozesseigenschaften während des Herstellungsprozesses von AZO über die Benzylaminroute. Für die angestrebte Prozessierung von AZO-Nanokristallen zu funktionalen Dünnschichten ist die Einstellung einer möglichst hohen Kristallinität bei gleichzeitiger Minimierung der Anzahl an Korngrenzen anzustreben, weshalb hierzu AZO-Systeme mit hohen Prozesstemperaturen sowie hohen initialen Präkursor-Konzentrationen zu bevorzugen sind. Gleichzeitig könnte sich die hexagonale Kristallform als vorteilhaft gegenüber kugelförmigen Partikeln im Hinblick auf die maximal einstellbare Packungsdichte der Partikel bzw. die Maximierung interpartikulärer Kontaktflächen innerhalb von Dünnschichten erweisen.

(c) *Qualitative und quantitative Bewertung der Stabilitätseigenschaften von AZO-Dispersionen*

Die Zielstellung bestand in der Aufklärung der Dispersionsstabilität von sterisch stabilisierten AZO-Nanokristallen mithilfe der SAXS, unter Berücksichtigung spezifischer Anforderungen an den nachfolgenden Beschichtungsprozess, wie die Einstellbarkeit der Schichthomogenität, der Filmdicke sowie der Packungsdichte innerhalb des Dünnsfilms. Anknüpfend an die Ergebnisse der vorangegangenen Teilaspekte konnte der Nachweis einer hierarchisch angeordneten Kristallstruktur, bestehend aus Primärkristall-, Mesokristall- sowie Aggregat-Ebenen, für das nicht-stabilisierte AZO-System mithilfe der SAXS erbracht werden, welche grundsätzliche Vorhersagen über ein mögliches Stabilisierungsverhalten von AZO auf der Mesokristall-Ebene erlaubten. Ein systematisches Screening potentieller *Stabilisator-Lösungsmittel*-Systeme bewertete das *TODS-EtOH*-System, im Hinblick auf den Stabilisierungserfolg der AZO-Dispersionen, als am besten geeignet für die weiterführende Dünnsfilm-Prozessierung. Durchgeführte Sedimentationsanalysen im Erdschwerefeld an den mittels *TODS-EtOH*-System sterisch stabilisierten AZO-Dispersionen mithilfe der SAXS-Laborkamera erbrachten einerseits den Nachweis über die Existenz eines instabilen Phasenanteils, der mittels Zentrifugation vollständig abgetrennt werden konnte. Andererseits zeigte der stabile Phasenanteil eine Langzeitstabilität über einen Zeitraum von 24h auf, um der Entstehung potentieller Schichtinhomogenitäten während des Beschichtungsprozesses entgegenzuwirken. Ein direkter Vergleich der Strukturebenen zwischen nicht-stabilisierten und stabilisierten AZO-Dispersionen auf Basis weiterer SAXS-Untersuchungen bestätigte die Mesokristall-Ebene als kleinstmöglich zu stabilisierende Strukturebene, die alle relevanten qualitativen Stabilitätskriterien hinsichtlich der definierten Einstellbarkeit partikulärer Dünnsfilm-Parameter erfüllte. Eine neu entwickelte Untersuchungsmethodik auf Basis der SAXS-Messtechnik zeigte eine nicht-invasive Ermittlung von AZO-Konzentrationen sowohl innerhalb der instabilen als auch der stabilen Phasen auf und führte zur quantitativen Bewertung des Stabilisierungserfolges für das *TODS-EtOH*-System, um eine definierten Einstellbarkeit partikulärer Schichtdicken aus AZO im Rahmen der weiteren Dünnsfilm-Prozessierung sicherzustellen. Die hieraus erlangten Erkenntnisse bieten grundlegende verfahrenstechnische Ansätze zur gezielten Anpassung des Stabilitätsverhaltens von AZO-Ausgangsdispersionen an wichtige prozessrelevante Anforderungen hinsichtlich der weiterführenden Prozessierung zu funktionalen Dünnsfilmen aus der Flüssigphase.

(d) *Herstellung von funktionalen AZO-Dünnsfilmen*

Aufbauend auf den vorangegangenen Teilaspekten dieser Arbeit, in denen sowohl der Herstellungs- als auch der daran anknüpfende Stabilisierungsprozess von AZO-Nanokristallen umfassend aufgeklärt wurde, bestand das Hauptziel dieses letzten Teilaspektes in der Entwicklung eines Flüssigphasen-basierten Herstellungsverfahrens von

funktionalen AZO-Dünnschichten mit regelbaren Schicht-, Struktur- und optischen sowie elektronischen Anwendungseigenschaften zur Abbildung der gesamten Prozesskette »Synthese→ Stabilisierung→ Beschichtung«. Im Rahmen einer Evaluation mithilfe von WI-Analysen von drei potentiell zur Verfügung stehenden Flüssigphasen-basierten Beschichtungsverfahren, wie Drop-Casting, Dip- sowie Spin-Coating, hinsichtlich ihrer resultierenden Dünnschichteigenschaften sowie deren Verfahrens-spezifischen Einflussgrößen, erfüllte das Spin-Coating Verfahren die geforderten Kriterien am besten, wie die Sicherstellung einer möglichst hohen Schichthomogenität bei einer vergleichsweise breiten Variabilität der Schichtdicken-Einstellung, und wurde somit als geeignetes Beschichtungsverfahren zur Herstellung von AZO-Dünnschichten für den weiteren Verlauf dieser Arbeit identifiziert. Weiterführende WI-Untersuchungen von Schichteigenschaften an ausschließlich mittels Spin-Coating Verfahren erzeugten AZO-Dünnschichten wurden, unter Ausweitung ihres Parameterbereiches, mit GISAXS-Strukturuntersuchungen verknüpft, sodass zudem Aussagen hinsichtlich des Schichtaufbaus möglich waren, die demzufolge nur Dünnschichten mit einem vollständig gesättigten Monolagen- bzw. übersättigten Multilagen-Schichtaufbau auf Mesokristall-Ebene eine hohe Anzahl an Grenzflächenkontakten bzw. eine optimale Einstellbarkeit optischer sowie elektronischer Dünnschichteigenschaften bescheinigten. Weitere UV-Vis- sowie Vier-Punkt-Leitfähigkeitsuntersuchungen hinsichtlich ausgewählter optischer und elektronischer Eigenschaften des AZO-Systems, wie die optische Dichte sowie die spezifische Schichtleitfähigkeit, ergaben einerseits einen Nachweis über die Transparenz stabilisierter AZO-Ausgangsdispersen im sichtbaren Spektralbereich sowie deren systematische Beeinflussbarkeit mittels des Al-Dotierungsgrades. Hierbei zeigte die Al-Dotierung keinerlei Einfluss auf die Bandlückenenergie, wonach eine durch das Dotierelement induzierte Gitterverzerrung auszuschließen war. Andererseits konnte die spezifische Schichtleitfähigkeit und deren Beeinflussbarkeit durch die Schichtdicke sowie die Al-Dotierung an ausgewählten AZO-Dünnschichten mit optimierten Schicht- und Struktureigenschaften erfolgreich nachgewiesen werden. Obwohl im Vergleich zu Literaturwerten weiterer Flüssigphasen-basierter Dünnschicht-Systeme noch Verbesserungspotential in der Höhe der gemessenen Schichtleitfähigkeitswerte hinsichtlich der thermischen Nachbehandlung sowie der Schichtdicken-Einstellung bestand, konnte jedoch, auf Grundlage der definierten Einstellbarkeit von Schicht-, Struktur-, optischer sowie elektronischer Eigenschaften, eine grundsätzliche Integrationsfähigkeit der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten AZO-Dünnschichten in optoelektronische Bauteile erfolgreich aufgezeigt werden.

Abstract

Investigating structural properties on the nanoscale of the n-semiconductor Aluminum Doped Zinc Oxide (AZO) along the entire process chain »synthesis→ stabilization→ coating« with respect to processing into functional thin films for optoelectronic applications using laboratory-based X-ray scattering methods, among others with the *Kratky*- camera developed at the Institute for Mechanical Process Engineering and Mechanics (IMVM) of the Karlsruhe Institute of Technology (KIT), represents the central working hypothesis of the present work. This had the purpose to enable a defined adjustability of optoelectronic application properties of the final thin films based on particulate structural properties of AZO along the total process chain. Based on this working hypothesis, the research focus of the present work was on the investigation as well as the interlinking of the sub-processes »synthesis«, »stabilization« and »coating«, which were summarized in the following sub-aspects:

- (a) *Development of a time-resolved growth model for the formation of AZO nanocrystals via the benzylamine route*

The objective of this sub-aspect is the development of a procedure allowing a time-resolved access to the non-aqueous sol-gel synthesis process of AZO via the benzylamine route using the SAXS measurement technique at low process kinetics and thus providing a detailed insight into the particle growth and consumption processes of the precursor on a nanoscale level. Here, a newly developed and validated quantitative phase analysis (QPA) method using the *Kratky* laboratory camera enabled a time-resolved monitoring of the zinc precursor and a quantitative specification of the overall process via the benzylamine route on the basis of pseudo-first order reaction kinetics. Further structural analyses based on the process kinetics as well as the introduction of a maximum growth factor as a comparative dimensionless parameter of different growth stages refuted the original assumption of classical crystal growth of AZO nanocrystals and indicated instead the formation of hexagonally shaped AZO mesocrystals with remaining internal grain boundaries in the context of non-classical crystal growth. Further time-resolved SAXS studies on morphological as well as fractal structural properties also supported and extended the hypothesis of a non-classical crystallization process during the synthesis of AZO nanocrystals via the benzylamine route, identifying several simultaneous processes despite agglomerate formation, such as the exponential primary particle growth, a mechanism for smoothing the crystal surface, and a densification process to generate densely packed mesocrystals. In conclusion, the insights gained in this study resulted in

the postulation of a generalized as well as time-resolved growth model for the synthesis of AZO via the benzylamine route, providing detailed insights into particulate mechanisms during the formation of hexagonal AZO mesocrystals and thus demonstrating a general accessibility of particle measurement techniques concerning time-resolved processes at the nanoscale level.

(b) *Studies concerning the formation of AZO via the benzylamine route at low reaction kinetics*

Continuing with the first aspect, the objective was to expand the non-classical growth model of the AZO synthesis process for low process temperatures and precursor concentrations, clarifying their influence on the growth kinetics and the final particle morphology of the AZO nanocrystals. Initially, the validity of the pseudo-first order reaction kinetics for AZO synthesis was successfully extended to the low temperature range investigated here using further QPA and gravimetric analyses. In this context, the process kinetics showed a very strong temperature sensitivity according to the rules of the ARRHENIUS model, whose extracted kinetics parameters were in compliance with the general expectations on activation-controlled chemical processes. Using high-resolution TEM images and DLS analyses, the formation of hexagonal AZO mesocrystals via the non-classical crystallization process was also demonstrated for the low-temperature range, wherein both an increase in crystallinity with increasing process temperature and a linear correlation of the mesocrystal size with respect to the initial precursor concentration were observed. The obtained results of this sub-aspect regarding the influence of essential parameters on the AZO synthesis at low reaction kinetics provide a very important tool with respect to a precise process control and thus enable a defined controllability of application-optimized particle and process properties during the production process of AZO via the benzylamine route. For the intended processing of AZO nanocrystals into functional thin films, the goal is to achieve the highest possible crystallinity while minimizing the number of grain boundaries, thus AZO systems with high process temperatures as well as high initial precursor concentrations are to be preferred. Simultaneously, the hexagonal crystal shape could provide advantages compared to spherical particles regarding the maximum adjustable packing density of the particles or the maximization of interparticle contact areas within thin films.

(c) *Qualitative and quantitative evaluation of the stability properties for AZO dispersions*

The objective was to study the dispersion stability of sterically stabilized AZO nanocrystals using SAXS, taking into account specific requirements for the subsequent coating process, such as the adjustability of the layer homogeneity, the film thickness and the packing density within the thin film. Following on from the results of the previous sub-aspects, a hierarchically arranged crystal structure, consisting of primary crystal, mesocrystal and aggregate levels, was identified for the non-stabilized AZO system using SAXS,

allowing fundamental predictions regarding the possible stabilization behavior of AZO at the mesocrystal level. A systematic screening of potential *stabilizer-solvent* systems evaluated the *TODS-EtOH* system, in terms of stabilization success of AZO dispersions, as being most suitable for further thin film processing. Earth gravity field sedimentation analysis of the AZO dispersions which were sterically stabilized by the *TODS-EtOH* system using the SAXS laboratory camera revealed, on the one hand, the existence of an unstable phase fraction which could be completely separated by centrifugation. On the other hand, the stable phase fraction showed long-term stability over a period of 24h to prevent the formation of potential layer inhomogeneities during the coating process. A direct comparison of the structural levels between non-stabilized and stabilized AZO dispersions based on further SAXS investigations confirmed the mesocrystal level as the smallest possible structural level to be stabilized, which fulfilled all relevant qualitative stability criteria concerning the defined adjustability of particulate thin film parameters. A newly developed investigation procedure based on the SAXS measurement technique showed a non-invasive determination of AZO concentrations within the unstable as well as the stable phases leading to a quantitative evaluation of the stabilization success for the *TODS-EtOH* system in order to ensure a defined adjustability of particulate layer thicknesses from AZO in the context of further thin film processing. The knowledge obtained here provides fundamental process engineering strategies for the systematic adaptation of the stability behavior of AZO initial dispersions to important process-relevant requirements in terms of further processing to functional thin films out of the liquid phase.

(d) *Production of functional AZO thin films*

Based on the previous sub-aspects of this work, in which both the formation and the subsequent stabilization process of AZO nanocrystals were comprehensively elucidated, the main objective of this last sub-aspect was the development of a liquid-phase-based manufacturing process of functional AZO thin films with controllable layer, structural and optical as well as electronic application properties to map the entire process chain »synthesis→ stabilization→ coating«. Within the context of an evaluation supported by WI analyses of three potentially available liquid-phase-based coating processes, such as drop casting, dip coating and spin coating, concerning their resulting thin-film properties as well as their process-specific influencing variables, the spin coating process best fulfilled the required criteria, such as ensuring the highest possible film homogeneity with a comparatively broad variability of the film thickness setting, and was thus identified as the suitable coating process for the production of AZO thin films for the further process of this work. Further WI investigations of layer properties on AZO thin films produced exclusively by spin-coating processes with extended parameter range were linked with GISAXS structure investigations, thus allowing conclusions to be drawn with regard to the layer structure, confirming that only thin films with a fully saturated

monolayer or supersaturated multilayer layer structure at the mesocrystal level have a high number of interfacial contacts and optimum tunability of optical and electrical thin film properties. Further UV-Vis and Four-Point Conductivity investigations with respect to selected optical and electronic properties of the AZO system, such as the optical density and the specific layer conductivity, provided evidence of the transparency of stabilized AZO initial dispersions in the visible spectral range as well as their systematic modifiability by means of the Al doping level. Here, the Al doping showed no influence on the band gap energy, so that a lattice distortion induced by the doping element could be excluded. Furthermore, the specific film conductivity and its influenceability by the film thickness as well as the Al doping could be successfully demonstrated on selected AZO thin films with optimized film and structural properties. Although there was still potential for improvement in the level of the measured film conductivity values with regard to thermal post-treatment and film thickness adjustment compared with literature values for further liquid-phase-based thin-film systems, a fundamental ability to integrate the AZO thin films produced in the current work into optoelectronic components was successfully demonstrated on the basis of the defined adjustability of film, structural, optical and electronic properties.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Zusammenfassung	iii
Abstract	vii
Abkürzungen und Symbole	xv
1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	3
2 Grundlagen der Röntgenstreuungsmethoden	7
2.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie	7
2.2 Interferenz und Streuamplitude	7
2.3 Streuverhalten partikulärer Systeme	9
2.4 Gyrationradius und Guinier-Gesetz	10
2.5 Fraktale Dimension und Porod-Gesetz	11
2.6 Röntgenbeugung an periodischen Strukturen	13
3 Grundlagen zur Herstellung von AZO-Nanokristallen	17
3.1 Sol-Gel-Verfahren	17
3.2 Herstellung von AZO über die Benzylaminroute	19
3.3 Keimbildungs- und Partikelwachstumsprozess	21
3.4 Einführung in die Reaktionskinetik	23
3.4.1 Reaktionsgeschwindigkeit	23
3.4.2 Geschwindigkeitsgesetz	24
3.4.3 Temperaturabhängigkeit: ARRHENIUS - Gleichung	26
4 Grundlagen zur Stabilität von kolloidalem AZO	29
4.1 Klassische DLVO-Theorie	29
4.1.1 LONDON-VAN DER WAALS-Kraft und BORNSCHE Abstoßung	30
4.1.2 Elektrostatische Wechselwirkungen	31
4.2 Erweiterte DLVO-Theorie	34
4.2.1 Sterische Wechselwirkungen	34

5	Herstellung und Prozessierung von AZO-Nanokristallen zu Dünnschichten	37
5.1	Synthese von AZO über die Benzylaminroute	37
5.1.1	Offener, ideal durchmischter Reaktor – OpenBatch	37
5.1.2	Geschlossener, ideal durchmischter Reaktor – ClosedBatch	38
5.2	Aufreinigungs- und Charakterisierungsmethoden	39
5.3	Sterischer Stabilisierungsprozess	41
5.4	Beschichtungs- und Trocknungsverfahren	42
5.4.1	Beschichtungsverfahren	42
5.4.2	Trocknungsverfahren	45
6	Charakterisierung von AZO mithilfe von Röntgenstreuungsmethoden	47
6.1	Aufbau und Funktionsweise der SAXS-Laborkamerasysteme	47
6.2	Datenaufbereitung zur Erzeugung der SAXS-Streukurve	50
7	Entwicklung eines zeitaufgelösten Wachstumsmodells zur Entstehung von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute	53
7.1	Kinetikmodell zur Beschreibung des Wachstums von AZO-Nanokristallen	54
7.2	Wachstumsverhalten von AZO auf Basis von Kinetik-Modell und TEM	57
7.3	Morphologische Analyse des Kristallwachstums von AZO mittels SAXS	62
7.4	Fraktale Analyse des Kristallwachstums von AZO mittels SAXS	65
7.5	Wachstumsmodell zur Entstehung von AZO über die Benzylaminroute	68
7.6	Zusammenfassung – Wachstumsmodell über AZO-Entstehung	69
8	Untersuchungen zur Entstehung von AZO bei geringen Reaktionskinetiken	71
8.1	Validierung von Kinetik-Modell bei niedrigen Prozesstemperaturen	72
8.2	Steuerbarkeit der Wachstumskinetik von AZO	73
8.3	Einstellbarkeit des Reaktionsumsatzes von AZO	76
8.4	Beeinflussbarkeit der Partikelmorphologie und -größe von AZO	78
8.5	Zusammenfassung – AZO-Synthese bei geringen Reaktionskinetiken	82
9	Qualitative und quantitative Bewertung der Stabilitätseigenschaften von AZO-Dispersionen	85
9.1	Referenzsystem: Nicht-stabilisierte AZO-Dispersionen	86
9.2	Evaluation von Stabilisator–LM-Systemen für AZO	90
9.3	Qualitative Bewertung mittels TODS stabilisierter AZO-Dispersionen	93
9.4	Quantitative Bewertung mittels TODS stabilisierter AZO-Dispersionen	98
9.5	Zusammenfassung – Dispersionsstabilität von AZO	101
10	Herstellung von funktionalen AZO-Dünnschichten	103
10.1	Evaluation potentieller Beschichtungsverfahren	104
10.2	Weiterführende Schicht- und Struktureigenschaften	113
10.3	Optische und elektronische Eigenschaften	118

10.4 Zusammenfassung – AZO-Dünnsfilmherstellung	123
11 Schlussfolgerungen	125
Literaturverzeichnis	131
A Publikationsliste	145

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AZO	Aluminiumdotiertes Zinkoxid
Al	Aluminium
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl.: Chemical Vapor Deposition</i>)
ClosedBatch	geschlossener, ideal durchmischter Reaktor
GCSG	Modell nach GOUY, CHAPMAN, STERN und GRAHAM
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DSM	Doppelschichtmodell
EtOH	Ethanol
GI	Streifender Einfall (<i>engl.: Grazing Incidence</i>)
HRTEM	hochauflösende Transelektronenmikroskopie
ICDD	Datenbank für Beugungsmuster (<i>engl.: International Centre for Diffraction Data</i>)
IMVM	Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik
ITO	Indiumzinnoxid
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LM	Lösungsmittel
Me	Metall
OD	Optische Dichte
OLED	Organische Leuchtdiode
OpenBatch	offener, ideal durchmischter Reaktor
PDF	Referenzdaten für Beugungsdiagramme (<i>engl.: Powder Diffraction File</i>)
QPA	Quantitative Phasenanalyse
RCF	Relative Zentrifugalkraft (<i>engl.: Relative Centrifugal Force</i>)

SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (<i>engl.: Small Angle X-ray Scattering</i>)
TCO	Transparent leitfähiges Oxid (<i>engl.: Transparent Conductive Oxid</i>)
TEM	Transelektronenmikroskopie
TODS	Trioxadecansäure
VE	vollentsalzt
WI	Weißlichtinterferometrie
WW	Wechselwirkungen

Konstanten

π	Kreiszahl Pi:	3,14159...	[–]
k_B	BOLTZMANN-Konstante:	$1,38064852 \cdot 10^{-23}$	$[m^2 kg s^{-2} K^{-1}]$
R	universelle Gaskonstante:	8,31446261815324	$[kg m^2 s^{-2} mol^{-1} K^{-1}]$
e	Elementarladung:	$1,602176634 \cdot 10^{-19}$	[C]
A_H	HAMAKER-Konstante:	$10^{-19} - 10^{-20}$	[J]
h	PLANCKSCHE Wirkungsquantum:	$6,62607015 \cdot 10^{-34}$	[J s]
ϵ_0	elektrische Feldkonstante:	$8,8541878128 \cdot 10^{-12}$	$[As V^{-1} m^{-1}]$
g	Erdbeschleunigung:	9,81	$[ms^{-2}]$
c_0	Lichtgeschwindigkeit:	$2,998 \cdot 10^8$	$[ms^{-1}]$

Lateinische Symbole und Variablen

Kleinbuchstaben

a	Grenzflächenabstand	[nm]
c_p	Potential-Konstante	[–]
d_{Bragg}	Streucentren-Abstand	[nm]
d_K	Kugeldurchmesser	[nm]
d_{hkl}	Netzebenenabstände	[nm]
erf	Gaußsche Fehlerfunktion	[–]

i	Strukturebene (-level)	$[-]$
i_{SZ}	Streuzentrum	$[-]$
k	Geschwindigkeitskonstante	$[(mol\ m^{-3})^{1-\alpha} s^{-1}]$
k_0	Frequenzfaktor	$[s^{-1}]$
\vec{k}	Wellenvektor Sekundärwelle	$[nm^{-1}, \text{\AA}^{-1}]$
$ \vec{k} $	Wellenzahl Sekundärwelle	$[nm^{-1}, \text{\AA}^{-1}]$
\vec{k}_0	Wellenvektor Primärwelle	$[nm^{-1}, \text{\AA}^{-1}]$
\vec{k}_C	Wellenvektor nach totaler Reflexion	$[nm^{-1}, \text{\AA}^{-1}]$
l	Weglänge	$[cm]$
\tilde{n}	Stoffmenge	$[mol]$
n_{SE}	Anzahl Strukturebenen (-level)	$[-]$
n_{Bragg}	Grad der Interferenzmaxima	$[-]$
n^0	Teilchenkonzentration in Lösung	$[cm^{-3}]$
\vec{q}, q	Streuvektor	$[nm^{-1}, \text{\AA}^{-1}]$
q_{min}	minimal auflösbarer Streuvektor	$[nm^{-1}, \text{\AA}^{-1}]$
Δq	Streuvektor-Auflösung der SAXS-Messtechnik	$[nm^{-1}, \text{\AA}^{-1}]$
r_K	Kugelradius	$[nm]$
\tilde{r}	molare Reaktionsgeschwindigkeit	$[mol\ L^{-1} s^{-1}]$
\vec{r}	Ortsvektor	$[-]$
s_{max}	maximaler Sedimentationsweg	$[m]$
t_C	Zentrifugationszeit	$[s]$
t_R	Prozesszeitpunkt	$[min]$
t_R^∞	Gesamtprozesszeit	$[min]$
t_{SK}	Separationszeit im Zentrifugalfeld nach STOKES	$[s]$
w_{Stab}	Massenanteil an Stabilisator	$[-]$
\tilde{w}_{Al}	Molanteil an Aluminium	$[mol\-%]$
x	Abstand zur Festkörperoberfläche	$[nm]$
x_{DL}	DEBYE-Länge	$[nm]$
$x_{F,max}$	maximaler FERET-Durchmesser	$[nm]$
$x_{50,i}$	gewichteter mittlerer Kugel-Äquivalenzdurchmesser	$[nm]$

z Ladungszahl $[-]$

Großbuchstaben

A	Gesamtstreuamplitude	$[m]$
A_e	Amplitude jedes Streuzentrums	$[m]$
$A_0(q)$	Reelle Streuamplitude	$[m]$
A_{vdw}	London-Van der Waals-Konstante	$[-]$
A_{abs}	Absorptionsfaktor	$[-]$
A_{abs}^*	Angepasster Absorptionsfaktor	$[-]$
B	POROD-Konstante	$[-]$
C	Massenkonzentration	$[g L^{-1}]$
\tilde{C}	Stoffmengenkonzentration	$[mol L^{-1}]$
C^*	Gleichgewichtskonzentration (=Sättigungsgrenze)	$[g L^{-1}]$
C_k	kritische Übersättigungskonzentration	$[g L^{-1}]$
C_E	Initiale Präkursor-Konzentration	$[g L^{-1}]$
C_{AZO}	AZO-Konzentration	$[g L^{-1}]$
C_{Stab}	Stabilisatorkonzentration	$[g L^{-1}]$
C_V	Volumenkonzentration	$[-]$
C_N	Anzahlkonzentration	$[L^{-1}]$
C_V^*	Grenzwert der Volumenkonzentration	$[-]$
C_S	Massenkonzentration der stabilen Phase	$[g L^{-1}]$
D_{fm}	Massenfraktale Dimension	$[-]$
D_{fs}	Oberflächenfraktale Dimension	$[-]$
E_A	Aktivierungsenergie	$[kJ mol^{-1}]$
E_{kin}	Kinetische Energie	$[J]$
E_{therm}	Thermische Energie	$[J]$
E_X	Extinktionsfaktor	$[-]$
E_λ	Extinktion bzw. Absorbanz	$[-]$
$F^{\{hkl\}}$	Strukturfaktor der Netzebene $\{hkl\}$	$[-]$

G	GUINIER-Vorfaktor	$[-]$
$G^{\{hkl\}}$	Winkelabhängiger Beugungsparameter	$[-]$
H	Flächenhäufigkeitsfaktor	$[-]$
I	Streuintensität	$[a.u.]$
K	Konstante	$[-]$
K^*	Angepasste Konstante	$[-]$
L	LORENTZ-Faktor	$[-]$
$L_{SE,i}$	Strukturebene	$[-]$
\tilde{M}	Molare Masse	$[g\ mol^{-1}]$
N	Teilchenanzahl	$[-]$
$P(q)$	Formfaktor	$[-]$
P	Polarisationsfaktor	$[-]$
P_{el}	Elektrische Leistung	$[W]$
R_g	Gyrationsradius	$[nm]$
R^2	Bestimmtheitsmaß	$[\%]$
S	Stabilitätsparameter	$[-]$
$S(q)$	Strukturfaktor	$[-]$
S_p	Partikeloberfläche	$[m^2]$
T	Temperatur	$[K, ^\circ C]$
T_R	Prozesstemperatur	$[^\circ C]$
\dot{T}	Heizrate	$[K\ min^{-1}]$
V_K	Kugelvolumen	$[m^3]$
V_R	Reaktionsvolumen	$[mL]$
V_{Rt}	Volumen Reaktorbehälter	$[mL]$
V_p	Partikelvolumen	$[m^3]$
V_{Pr}	Belichtetes Probenvolumen	$[m^3]$
V_{EZ}	Volumen Einheitszelle	$[m^3]$
X	Wachstumsfaktor	$[-]$
X_S	Trennkorngrenze nach STOKES	$[nm]$
\tilde{Y}	Molarer Reaktionsumsatz	$[-]$

Griechische Symbole und Variablen

α	Gesamtreaktionsordnung	[–]
α_i	Teilreaktionsordnung	[–]
α_{Pol}	Polarisierbarkeit von Molekülen bzw. Atomen	[–]
α_C	Reflexionswinkel	[–]
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz zwischen Fest- und Flüssigphase	$[g\text{ cm}^{-3}]$
$\Delta\rho_e$	Exzesselektronendichte	$[g\text{ cm}^{-3}]$
ϵ	Dielektrizitätszahl	[–]
ϵ_λ	dekadischer Extinktionskoeffizient	$[L\text{ g}^{-1}\text{ cm}^{-1}]$
ϵ_λ^*	Extinktionskoeffizient	$[L\text{ g}^{-1}\text{ cm}^{-1}]$
η_S	Dynamische Viskosität der Flüssigphase	[–]
2θ	Streuwinkel	[°]
ϑ	Fraktaler Parameter, Stöchiometrischer Koeffizient	[–]
κ	Spez. elektr. Leitfähigkeit	$[(\Omega\text{ cm})^{-1}]$
λ	Wellenlänge	$[nm]$
μ_m^*	Effektiver Massenabsorptionskoeffizient	[–]
μ^*	Linearer Absorptionskoeffizient	[–]
ν	Frequenz	$[Hz]$
$\rho_e(\vec{r})$	Elektronendichte	$[g\text{ cm}^{-3}]$
$\rho_{e,m}$	Ortsunabhängige Elektronendichte	$[g\text{ cm}^{-3}]$
ρ	Festkörperdichte	$[g\text{ cm}^{-3}]$
σ	Flächenladungsdichte	$[C\text{ cm}^{-2}]$
ϕ	Phasenfaktor	[–]
Ψ	Potential	$[J\text{ C}^{-1}]$
Ψ_R	Resultierendes Potential	$[J\text{ C}^{-1}]$
Ψ_V	LONDON-VAN DER WAALS-Potential	$[J\text{ C}^{-1}]$
Ψ_B	BORNSCHES Abstoßungspotential	$[J\text{ C}^{-1}]$
Ψ_E	Elektrostatishes Oberflächenpotential	$[J\text{ C}^{-1}]$
Ψ_m	Potentialbarriere	$[J\text{ C}^{-1}]$

Ψ_{Δ}	Potentialdifferenz	$[J C^{-1}]$
ω	Spin-Drehzahl	$[min^{-1}]$

Operatoren und mathematische Symbole

∇	Nabla-Operator
$\partial/\partial x$	Differential-Operator
Δ	Laplace-Operator

Allgemeine Indizes

max	maximal
min	minimal
0	Anfang
∞	Ende
—	gemittelt
$\{hkl\}$	Netzebene mit MILLERSCHEN Indizes
Kin	Kinetik-Modell-Daten
Gr	Gravimetrie-Daten
TEM	TEM-Daten
SAXS	SAXS-Daten

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Im Rahmen der Energiewende spielt die Energiegewinnung aus erneuerbaren Rohstoffen, wie Sonne, Wind und Wasser eine immer wichtigere Rolle für unsere Gesellschaft. Besonders die hohen Kosten für den Einsatz von seltenen Erden Materialien im Bereich der Halbleiterelektronik erschweren momentan, aufgrund deren begrenzten Verfügbarkeit, die weltweite Durchsetzung von Solarenergie als kostengünstige Alternative gegenüber konventionellen Energieträgern und stellen zudem keine langfristig nachhaltige Lösung dar. Hierbei soll vor allem der n-Halbleiter Aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) die bisher eingesetzten Indium-basierten Oxide, wie z.B. Indiumzinnoxid (ITO), als transparent leitfähige Oxid (TCO)-Dünnschichten bei der Herstellung von Displays, Leuchtdioden und insbesondere von Dünnschicht-Solarzellen kostengünstig ersetzen [1–5]. AZO weist hierbei im Vergleich zu ITO ähnlich attraktive Anwendungseigenschaften, wie eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich, eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie eine hohe mechanische Stabilität auf [6, 7]. Außerdem bietet die Weiterentwicklung der Herstellungsverfahren von elektronischen Komponenten hin zur druckbaren Elektronik völlig neue Möglichkeiten hinsichtlich der Integration AZO-basierter nanopartikulärer TCO's in stets komplexere Systeme [8–12]. Der Einsatz partikulärer Tinten ermöglicht beispielsweise das kostengünstige Drucken elektronischer Systeme aus der Flüssigphase, welches somit im Vorteil gegenüber wesentlich teuren Gasphasen-basierten Prozessen, wie der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *chemical vapor deposition*), ist.

Da die Funktionalität Partikel-basierter (AZO-)Dünnschichten aufgrund von erhöhten interpartikulären Grenzflächenwiderständen bisher nur eingeschränkt nutzbar ist, gilt dies als besondere Herausforderung, bei der konventionell genutzte Prozessformen durch eine reine Flüssigphasenprozessierung ersetzt werden sollen. Die Beibehaltung eines Phasenzustandes ist vorteilhaft hinsichtlich der Erlangung eines umfassenden Verständnisses der gesamten Herstellungskette von der Synthese der AZO-Nanokristalle, ihrer Überführung in stabile Dispersionen bis hin zur Beschichtung und Trocknung bzw. Aufbereitung der Schichten. Hierbei soll maßgeblich der Einfluss struktureller Partikeleigenschaften (Größe, Form, Agglomerationsgrad, Morphologie etc.) von maßgeschneiderten AZO-Nanokristallen entlang der gesamten Prozesskette »Synthese→Stabilisierung→Beschichtung« im Fokus der Betrachtungen liegen, da die Nachverfolgung struktureller Eigenschaften in einer Vielzahl von Forschungsarbeiten zumeist

nur auf einzelne Prozessschritte, wie z.B. die Aufklärung von Nanopartikel-Wachstum während der Synthese, und Zustandsformen, wie z.B. die Charakterisierung von pulverförmigen Partikeln, beschränkt ist.

Die komplexen Anwendungsbereiche funktionaler AZO-Dünnschichten erfordern insbesondere ein umfangreiches Verständnis des Synthese- und Stabilisierungsprozesses, um die Verfügbarkeit qualitativ hochwertiger AZO-Nanokristalle mit definierten Größen, Formen sowie Al-Dotierungsgraden für die gezielte Einstellbarkeit von optischen, elektrischen sowie mechanischen Anwendungseigenschaften der finalen AZO-Dünnschichten sicherzustellen [13, 14]. Im Gegensatz zu Gasphasen- und Feststoffprozessen [15] oder Fällungsreaktionen [16], ermöglichen Lösungsmittel-basierte Flüssigphasensynthesen eine bessere Prozesskontrolle bei moderaten Reaktionsgeschwindigkeiten [17, 18] und bieten damit der Messtechnik einen verbesserten Zugang hinsichtlich zeitaufgelöster Analysen von stattfindenden Partikelbildungs- sowie Wachstumsprozessen, welche einen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen. Zur Herstellung hochkristalliner Metalloxid-Nanopartikel mit engen Größenverteilungen eignet sich insbesondere der nicht-wässrige Sol-Gel-Syntheseprozess, worin das aromatische Lösungsmittel sowohl die Partikelmorphologie als auch die Wachstumskinetik signifikant beeinflusst [19–22].

Für den messtechnischen Zugang zur nanoskaligen Strukturebene wird häufig die Elektronenmikroskopie als gängige Analyseverfahren eingesetzt, welche jedoch aufgrund von Verdünnungs- und Trocknungsschritten eine aufwändige sowie invasive Probenpräparation voraussetzt. Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS, engl. *small angle X-ray scattering*) ermöglicht hingegen eine nicht-invasive Erfassung nanoskaliger Struktureigenschaften sowohl über mehrere Prozessschritte innerhalb einer Prozesskette hinweg als auch unabhängig der jeweils vorliegenden partikulären Zustandsform [23–26]. Deshalb bildet die SAXS-Analysemethodik das zentrale Instrument zur umfassenden Aufklärung partikulärer Einflüsse der AZO-Nanokristalle entlang der gesamten Prozesskette im Hinblick auf deren Prozessierung zu funktionalen AZO-Dünnschichten.

1.2 Zielsetzung

Die Erlangung eines umfassenden Prozessverständnisses hinsichtlich der Herstellung funktionaler AZO-Dünnschichten mit einstellbarer Funktionalität mithilfe von Röntgenstreuungsmethoden entlang der gesamten Prozesskette »Synthese→ Stabilisierung→ Beschichtung« stellt die zentrale Arbeitshypothese dieser Arbeit dar, worin die enthaltenen Forschungsschwerpunkte in nachfolgende Teilaspekte zusammengefasst sind:

- (a) *Entwicklung eines zeitaufgelösten Wachstumsmodells zur Entstehung von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute*

Im Rahmen dieses Teilaspektes wird ein neues Konzept hinsichtlich zeitaufgelöster Analysemethoden erarbeitet, das umfassende Einblicke in den Partikelbildungsprozess von AZO-Nanokristallen gewährt und damit zu einem verallgemeinerten Wachstumsmodell für die nicht-wässrigen AZO-Synthese über die Benzylaminroute führt. Die größte Herausforderung besteht darin, der Messtechnik einen zeitaufgelösten Zugang zum Reaktionsprozess zu ermöglichen, da die Arbeit von Zellmer et al.[22] demselben Prozess eine sehr kurze Synthesedauer ($\leq 30\text{min}$) bei sehr hohen Temperaturen ($\sim 200^\circ\text{C}$) sowie hohen Präkursor-Konzentrationen ($\sim 50\text{g L}^{-1}$) bescheinigte. Um dennoch eine ausreichende messtechnische Auflösung des Kristallwachstums zu erzielen, sind jedoch kleinere Reaktionsraten bei deutlich geringeren Prozesstemperaturen ($\ll 200^\circ\text{C}$) nötig, die wiederum physikalische Limitierungen bezüglich der Prozesssteuerung, wie die abnehmende Löslichkeit des Präkursors sowie die ansteigende Viskosität der Partikeldispersion, hervorrufen. Zudem sind die hohe Korrosivität des Lösungsmittels sowie die starke Agglomerationsneigung nanoskaliger Partikelsysteme eine weitere Limitierung für konventionelle Messtechniken, wie dynamische Lichtstreuung (DLS) oder Transelektronenmikroskopie (TEM).

Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Limitierungen hinsichtlich der Prozesssteuerung sowie der Analysemethoden, wird in diesem Teilaspekt ein neues Verfahrenskonzept entwickelt, das einerseits einen zeitaufgelösten Zugang zum Syntheseprozess mithilfe der SAXS-Messtechnik bei geringen Prozesstemperaturen $T_R < 120^\circ\text{C}$ ermöglicht und damit andererseits eine zeitaufgelöste Untersuchung stattfindender Partikelwachstums- und Verbrauchsprozesse des Präkursors trotz Agglomeration aufzeigt. Im Detail wird der zeitaufgelöste Verbrauch des kristallinen Zink-Präkursors auf Basis quantitativer Phasenanalyse (QPA) mittels der *Kratky*-Laborkamera detektiert und anschließend mithilfe von gravimetrischen Analysen hinsichtlich einer Kinetik pseudo-erster Ordnung für die gesamte AZO-Synthese über die Benzylaminroute validiert. Auf Basis der erhaltenen Prozesskinetik-Daten werden optimale Probenentnahmeintervalle hinsichtlich zu erwartender morphologischer Änderungen von AZO diskutiert. In einem weiteren Schritt liefert der Vergleich zwischen Kinetik- und TEM-Analysen erste Rückschlüsse

über das Wachstumsverhalten von AZO-Nanokristallen auf Basis ihrer morphologischen Änderungen. Darüber hinaus ermöglicht eine weiterführende SAXS-Studie detaillierte Einblicke über zeitaufgelöste morphologische sowie fraktale Änderungen der ablaufende Partikelentstehungs- und Wachstumsprozesse. Abschließend wird ein neues verallgemeinertes Wachstumsmodell für AZO-Nanokristalle über die Benzylaminroute auf Basis der in diesem Abschnitt erzielten TEM-, SAXS-, und Prozesskinetik-Daten postuliert, welches einen wertvollen Beitrag zur Gewinnung eines umfassenden Verständnisses hinsichtlich partikulärer Bildungsmechanismen auf der Nanoskala liefert.

(b) *Untersuchungen zur Entstehung von AZO über die Benzylaminroute bei geringen Reaktionskinetiken*

Anknüpfend an den ersten Teilaspekt dieser Arbeit, in dem das Wachstumsverhalten der AZO-Nanokristalle über die Benzylaminroute bei der niedrigen Prozesstemperatur $T_R = 110^\circ\text{C}$ mithilfe von SAXS eingehend untersucht wurde, liegt der Schwerpunkt in diesem Teilaspekt sowohl in der Erweiterung der Prozessparameter in Richtung geringerer Prozesstemperaturen ($T_R \leq 120^\circ\text{C}$) sowie Präkursor-Konzentrationen ($C_E \leq 25\text{gL}^{-1}$) als auch in umfassenden Untersuchungen zu deren Einflussnahme hinsichtlich der Wachstumskinetik sowie der Partikelmorphologie von AZO-Nanokristallen.

In einem ersten Schritt wird die Gültigkeit der Wachstumskinetik pseudo-erster Ordnung der AZO-Synthese über die Benzylaminroute bei $T_R = 110^\circ\text{C}$ aus dem vorherigen Teilaspekt um den Niedertemperaturbereich $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ erweitert. Hierin werden die QPA-Analysen auf Basis der Röntgenstreuung mit gravimetrischen Analysen dahingehend verknüpft, um die stattfindenden Verbrauchs- und Wachstumsprozesse von AZO unabhängig ihrer Morphologie sowie ihres Agglomerationszustandes, detailliert zu beschreiben. Darüber hinaus wird die Einflussnahme wesentlicher Prozessparameter (C_E , T_E) auf die Prozesskinetik der AZO-Syntheseroute, unter Verwendung des ARRHENIUS-Modells, detailliert untersucht. Abschließend klären weiterführende TEM- und DLS-Analysen die grundlegende Frage auf, inwieweit sich der Reaktionsumsatz an AZO sowie dessen partikuläre Eigenschaften (Größe, Form, Kristallinität usw.) durch die o.g. Prozessparameter gezielt beeinflussen lassen. Die gewonnenen Erkenntnisse dieses Teilaspektes stellen damit ein geeignetes Werkzeug zur umfassenden Prozesskontrolle dar, welches eine gezielte Einstellbarkeit partikulärer Eigenschaften von AZO während ihres Herstellungsprozesses hinsichtlich späterer Anwendungseigenschaften ermöglicht.

(c) *Untersuchungen zur Dispersionsstabilität von AZO hinsichtlich ihrer Prozessierung zu partikulären Dünnschichten*

Innerhalb dieses Teilaspektes steht der Folgeprozess der vorangegangenen Partikelsynthese, die Dispersionsstabilität von sterisch stabilisierten AZO-Nanokristallen, unter Berücksichtigung der Anforderungen an den nachfolgenden Beschichtungsprozess, im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Hierbei wird zunächst das AZO-System nach der Synthese, der Aufreinigung und vor der Stabilisierung eingehend mithilfe der *Xeuss 2.0*-Laborkamera untersucht, um den nicht-stabilisierten Ausgangszustand von AZO-Dispersionen durch Identifikation und Zuordnung verschiedener Strukturebenen detailliert zu beschreiben. Alle SAXS-Ergebnisse werden bezüglich der partikulären sowie der fraktalen Eigenschaften von AZO mittels DLS- und TEM-Daten dahingehend validiert, um das Potential einer Stabilisierung für AZO im Hinblick auf die Anforderungen des nachfolgenden Beschichtungsprozesses zu bewerten. In einem weiteren Schritt steht die Evaluation wichtiger Stabilisierungs- sowie Prozessparameter für das AZO-System, wie die Wahl geeigneter Stabilisatoren und Lösungsmittel hinsichtlich ihres Betrages zum Stabilisierungserfolg, im Fokus der Untersuchungen. Aus diesen Untersuchungen geht ein optimales Stabilisator-Lösungsmittel-System für das AZO-System hervor, dessen Stabilitätsverhalten gegenüber Sedimentation im Erdschwerefeld zunächst quantitativ mittels einer zeitaufgelösten SAXS-Studie untersucht wird, um hierdurch induzierte potentielle Schichtinhomogenitäten während eines späteren Beschichtungsprozesses frühzeitig aufzuklären. Darüber hinaus zeigt eine weitere SAXS-Studie über strukturelle Eigenschaften stabilisierter AZO-Systeme eine grundsätzliche Stabilität auf dem kleinstmöglichen Strukturlevel und stellt damit eine maximal mögliche Partikelbelegungsdichte für AZO im finalen Dünnschicht sicher. Abschließend erlaubt eine neu entwickelte quantitative Untersuchungsmethode mittels SAXS eine nicht-invasive Bestimmbarkeit von AZO-Konzentrationen sowohl für stabilisierte als auch nicht stabilisierte Systeme. Nach vorangegangener Kalibrierung der SAXS-Laborkamera, werden hiermit deutlich größere Partikelkonzentrationsbereiche abgedeckt, im Vergleich zu gängigen Messmethoden, wie z.B. UV-Vis-Spektroskopie. Zudem erlaubt die Einführung eines empirischen Koeffizienten quantitative Aussagen im Hinblick auf den Stabilitätserfolg von AZO, welcher wiederum eine wesentliche Einflussgröße auf die finale Schichtdicke funktionaler AZO-Dünnschichten darstellt.

(d) *Herstellung von funktionalen AZO-Dünnschichten*

Auf Basis der vorangegangenen drei Teilaspekte dieser Arbeit, in denen die beiden Teilprozesse »Synthese« und »Stabilisierung« bereits umfassend untersucht wurden, beschäftigt sich dieser Teilaspekt mit der Etablierung eines nachgeschalteten Flüssigphasen-basierten Beschichtungsprozesses zur Herstellung funktionaler Dünnschichten aus AZO-Nanokristallen.

Zunächst erfolgt die Identifikation eines geeigneten Beschichtungsverfahrens für das AZO-System im Rahmen einer Evaluation der zur Verfügung stehenden Flüssigphasenbasierten Verfahren, wie Drop-Casting, Dip- sowie Spin-Coating, auf Basis einer Weißlichtinterferometrie (WI)-Analyse. Hierin wird die Einstellbarkeit wichtiger Schichteigenschaften, wie die Filmdicke sowie die Schichthomogenität, anhand der jeweiligen Prozess-spezifischen Kenngrößen bewertet. Im weiteren Verlauf erfolgen weiterführende Schicht- und Strukturuntersuchungen im erweiterten Parameterbereich für ein aus gewähltes Beschichtungsverfahren sowohl mittels WI-Analysen als auch durch den Einsatz der GI-Anordnung der *Xeuss 2.0*-Laborkamera. Hierbei werden neben der Einstellbarkeit definierter Filmdicken bei gleichbleibend hoher Schichthomogenität auch strukturelle Einflüsse während der Filmbildung eingehender untersucht. Durch Verknüpfung der Schicht- und Struktureigenschaften werden wichtige qualitative sowie quantitative Rückschlüsse bezüglich des Schichtaufbaus von AZO-Dünnschichten getroffen, wie die Anzahl an Partikel-Lagen sowie den Sättigungszustand der Partikelbelegung, um die für optimale funktionelle Dünnschichteigenschaften benötigten interpartikulären Grenzflächenkontakte zu maximieren. Abschließend werden ausgewählte optische sowie elektronische Anwendungseigenschaften des AZO-Systems, wie die Transparenz im sichtbaren Bereich, Bandlückenenergie und die spezifische Schichtleitfähigkeit im Hinblick auf die potentielle Einsatzfähigkeit der finalen AZO-Dünnschichten innerhalb von z.B. in Dünnschichtsolarzellen mittels UV-Vis-Analysen sowie 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen überprüft.

2 Grundlagen der Röntgenstremethoden

2.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Das Wechselwirkungsverhalten elektromagnetischer Strahlung (Primärwelle) gegenüber Elektronen im Wellenlängenspektrum der Röntgenstrahlung von $10^{-3}nm$ bis $5nm$ (Röntgenspektrum) wird im allgemeinen durch Streu-, Brechungs- und Absorptionsprozesse beschrieben. Der Brechungseffekt kann für nahezu alle Materialien vernachlässigt werden, da ihre Brechungsindizes im Röntgenspektrum einen Wert von etwa eins aufweisen. Die Abschwächung der Energie und Intensität von Strahlung ist dem Absorptionsprozess zugeordnet, welcher jedoch experimentell korrigiert werden kann. Folglich stellt der Streuprozess, welcher die Änderung der Ausbreitungsrichtung von Strahlung (Sekundärwelle) berücksichtigt, den dominierenden Prozess für das Wechselwirkungsverhalten von Röntgenstrahlung mit Materie dar, da dieser wichtige Strukturinformationen enthält. Hierbei wird zwischen *elastischer Streuung* (Thomson-Streuung), worin die Wellenlänge der Sekundär- gegenüber der Primärwelle unverändert bleibt, und *inelastischer Streuung* (Compton-Streuung), welche eine Energieübertragung auf das Streuzentrum beinhaltet und eine Vergrößerung der Sekundärwellenlänge zur Folge hat. Die Compton-Streuung ist für die winkelabhängige Streuintensität bei geringen Streuwinkeln $2\theta < 4$ im Kleinwinkel(SAXS)-Bereich zu vernachlässigen, da sich die Änderung der Wellenlänge durch den Compton-Effekt proportional zu $\sin^2(2\theta)$ verhält. Darüber hinaus gibt es im Umgang mit experimentellen Streudaten in der Praxis weitere Vereinfachungen, wie die Vernachlässigung der Vielfachstreuung aufgrund der schwachen Röntgenstreuung durch Materie. Zudem erfolgt die Betrachtung der Sekundärwellen einerseits als ebene Wellen (Fraunhofer-Näherung) aufgrund des großen Abstandes von Röntgenquelle zur Probe und der Probe zum Detektor gegenüber der verwendeten Wellenlänge λ und andererseits als Kugelwellen, da die Streuzentren als punktförmige freie Elektronen angesehen werden können.[27]

2.2 Interferenz und Streuamplitude

Das Streuverhalten monochromatischer Röntgenstrahlung nach der Fraunhofer-Näherung kann mithilfe von Abbildung 2.1 erläutert werden. Hierin wird eine einfallende, ebene Primärwelle mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 an einem Streuzentrum (Elektron) i_{SZ} am Ort \vec{r} , innerhalb einer

Probe mit der Elektronendichte $\rho_e(\vec{r})$, einmal elastisch gestreut und eine kohärente, ebene Sekundärwelle mit \vec{k} unter dem Streuwinkel 2θ ausgesandt.

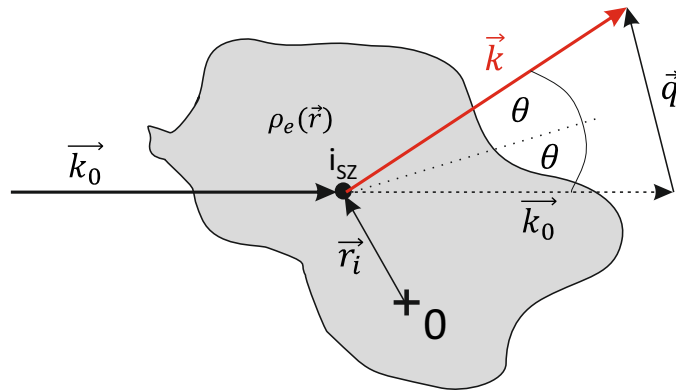


Abbildung 2.1: Streugeometrie nach der Fraunhofer-Näherung

Da zu untersuchende Objekte eine Vielzahl von Streuzentren aufweisen, entstehen streuwinkelabhängige Interferenzen zwischen den erzeugten Sekundärwellen, die durch Einführung eines sog. Streuvektors

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0, \quad (2.1)$$

in der Quantenphysik auch als Impulsübertrag bezeichnet, beschrieben werden können. Mithilfe der Definition der Wellenzahl

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.2)$$

und der trigonometrischen Beziehungen aus Abbildung 2.1 ergibt sich für den Betrag des Streuvektors folgender Ausdruck:

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta). \quad (2.3)$$

Die anhand der Interferenzen auftretenden Interferenzmaxima werden über die nach dem britischen Physiker WILLIAM LAWRENCE BRAGG benannte BRAGG-Gleichung

$$n_{\text{Bragg}} \lambda = 2 d_{\text{Bragg}} \sin(\theta) \quad (2.4)$$

erfasst, worin n_{Bragg} den Grad des Maximums, d_{Bragg} den Abstand der Streuzentren und θ den halben Streuwinkel beschreiben. Durch das Zusammenfassen der Gleichungen 2.3 & 2.4 zeigt die folgende Darstellung der BRAGG-Gleichung

$$q = \frac{2\pi}{d_{\text{Bragg}}} \quad (2.5)$$

einen direkten reziproken Zusammenhang zwischen der Größe des zu untersuchenden Objektes und des Streuvektors.

Die Gesamtstreuamplitude $A(\vec{q})$ in Gleichung 2.6 resultiert aus der auftretenden Interferenz der Sekundärwellen an allen Streuzentren der Probe und entspricht einer Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung im Ortsraum[28]. Hierbei leistet jedes Volumenelement, das durch $\rho_e(\vec{r})$ ausgedrückt wird, einen proportionalen Beitrag zur Amplitude jedes einzelnen Streuzentrums A_e unter Berücksichtigung des Gangunterschiedes zweier Sekundärwellen im Phasenfaktor $\phi = e^{-i\vec{q}\vec{r}}$.

$$A(\vec{q}) = A_e \int_V \rho_e(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.6)$$

2.3 Streuverhalten partikulärer Systeme

Betrachtet man nun das Streuverhalten eines idealisierten Systems, das aus einem Einzelteilchen mit der Elektronendichte $\rho_e(\vec{r})$ in einem kontinuierlichen Medium mit der ortsunabhängigen Elektronendichte $\rho_{e,m}$ besteht, wird die Differenz der Elektronendichten zwischen Partikel und Umgebungsmedium als Exzesselektronendichte $\Delta\rho_e(\vec{r})$ bezeichnet, die den Kontrast zwischen Partikel und Umgebung abbildet. Da in der Praxis häufig Systeme mit radialsymmetrischen Elektronendichteverteilungen $\Delta\rho_e(r)$ inklusive der radialen Ortskoordinate r vorkommen, ist es gebräuchlicher die Gesamtstreuamplitude aus Gleichung 2.6 in Kugelkoordinaten zu transformieren. Demnach ergibt sich eine auf A_e bezogene, reelle Streuamplitude [28, 29]:

$$A_0(q) = \frac{A(q)}{A_e} = 4\pi \int_0^{r_{max}} \Delta\rho_e(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr. \quad (2.7)$$

Das Integral in Gleichung 2.7 lässt sich unter Annahme ideal kugelförmiger Partikel mit dem Radius r_K und dem Volumen V_K wie folgt auflösen:

$$A_0(q) = \Delta\rho_e V_K \left[3 \frac{\sin(qr_K) - qr_K \cos(qr_K)}{q^3 r_K^3} \right]. \quad (2.8)$$

Die experimentell bestimmbare Größe der Streuintensität für ein kugelförmiges Einzelteilchen ergibt sich schließlich aus dem Quadrat der Streuamplitude, worin der in Klammern stehende Faktor in einem sog. Formfaktor $P(q)$ zusammengefasst wird[30]:

$$I_0(q) = \Delta\rho_e^2 V_K^2 \underbrace{\left[3 \frac{\sin(qr_K) - qr_K \cos(qr_K)}{q^3 r_K^3} \right]^2}_{P(q)}. \quad (2.9)$$

Da die zu untersuchenden Proben in der Regel nicht aus einem Einzelteilchen, sondern aus Vielteilchensysteme mit N identischen Einzelteilchen im belichteten Probenvolumen V_{Pr}

bestehen, lässt sich die Gesetzmäßigkeit zur experimentell ermittelbaren Streuintensität in Gleichung 2.9 wie folgt erweitern:

$$I(q) = \frac{N}{V_{Pr}} \Delta\rho_e^2 V_K^2 P(q) S(q). \quad (2.10)$$

Hierin charakterisiert der Formfaktor $P(q)$ den *intrapartikulären* Streuanteil der Einzelpartikelstreuung (siehe Gleichung 2.9), während die *interpartikulären* Wechselwirkungen des Vielteilchensystems im Strukturfaktor $S(q)$ berücksichtigt werden. Der Formfaktor ist hauptsächlich von der Partikelgeometrie abhängig, sodass für verschiedene Partikelformen entsprechende Annahmen hinsichtlich des Formfaktors getroffen werden müssen[31]. Der Einfluss des Strukturfaktors hingegen kann einerseits im Falle stark verdünnter Suspensionen aus nicht agglomerierten Partikeln und andererseits zur Beschreibung von Partikelwechselwirkungen im Bereich $qR_g > 10$ mit $S(q) \rightarrow 1$ vernachlässigt werden[32]. Der Gyrationradius R_g wird in nachfolgendem Abschnitt näher erläutert.

2.4 Gyrationradius und Guinier-Gesetz

Der Gyrationradius R_g stellt im Rahmen der Röntgenkleinwinkelstreuung eine wichtige experimentell bestimmbare Kenngröße dar, welche die mittlere Ausdehnung der Elektronen eines Objektes in alle drei Raumkoordinaten mit dem Abstandsvektor \vec{r} ausgehend vom Elektronenschwerpunkt beschreibt und somit in Analogie zum Massengyrationradius der klassischen Mechanik steht[28, 33]:

$$R_g^2 = \frac{\int_V \Delta\rho_e(\vec{r}) \vec{r}^2 d\vec{r}}{\int_V \Delta\rho_e(\vec{r}) d\vec{r}}. \quad (2.11)$$

Für ein kugelförmiges Partikel mit homogener Elektronendichte gilt vereinfachend nachfolgende Beziehung zwischen dem Kugelradius r_K und dem Gyrationradius:

$$R_g^2 = \frac{3}{5} r_K^2. \quad (2.12)$$

Im Vergleich zu den Ausdrücken für weitere Partikelgeometrien[33], liefert die Gleichung 2.12 einen eindeutigen Zusammenhang zwischen R_g und der geometrischen Kenngröße r_K .

Zur experimentellen Bestimmung von R_g eines Systems aus beliebig geformten Partikeln anhand von Streudaten wird das nach dem französischen Physiker ANDRÉ GUINIER benannte GUINIER-Gesetz

$$I(q) \approx G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (2.13)$$

angewendet, welches im Allgemeinen eine Gültigkeit im Bereich kleiner Streuvektoren $qR_g \ll 1$ besitzt. Der Gültigkeitsbereich für kugelförmige Partikel kann jedoch bis zu $qR_g < 1,4$ erweitert werden[33]. Der exponentielle GUINIER-Vorfaktor G stellt die Vorwärtsstreuung $I(q=0)$ dar, welcher sich für ein beliebiges Partikelsystem mit mittlerem Partikelvolumen \bar{V}_p aus folgender Beziehung bestimmen lässt:

$$G = \frac{N}{V_{pr}} 2\pi \Delta\rho_e^2 \bar{V}_p^2. \quad (2.14)$$

In diesem Ausdruck ist eine quadratische Beziehung zwischen Partikelvolumen und Streuintensität sichtbar, wodurch innerhalb von polydispersen Partikelsystemen eine deutlich stärkere Gewichtung der großen Partikelfraktionen gegenüber den kleinen Fraktionen im Kleinwinkelbereich erfolgt.

2.5 Fraktale Dimension und Porod-Gesetz

Bei Fraktalen handelt es sich im Allgemeinen um komplexe geometrische Körper, deren Struktur stark »zerklüftet« bzw. »gebrochen« (lat. »fractus«) ist und ein hoher Grad an Selbstähnlichkeit aufweist. Zur Charakterisierung struktureller Parameter von fraktalen Partikelsystemen verwendete SORENSEN[34] das Konzept der fraktalen Dimension, welche eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung des fraktalen Aufbaus darstellt. Hierbei wird grundsätzlich unterschieden zwischen sog. *Oberflächenfraktalen*, die einen kompakten Kern mit hoher Dichte und rauer Oberflächenstruktur aufweisen, und sog. *Massenfraktalen*, die eine porenartige Struktur mit geringer Dichte besitzen.

Die Bestimmung fraktaler Eigenschaften anhand einer experimentell ermittelten Streukurve erfolgt über folgendes Potenz-Gesetz:

$$I(q) \sim q^{-\vartheta}. \quad (2.15)$$

Die fraktalen Informationen sind hierbei im Parameter ϑ enthalten, woraus sowohl die massenfraktale Dimension D_{fm} als auch die oberflächenfraktale Dimension D_{fs} , unter Berücksichtigung folgender Beziehungen, abgeleitet werden können:

$$\vartheta = D_{fm} \quad \text{für Massenfraktale im Bereich } 1 < D_{fm} < 3; \quad (2.16)$$

$$\vartheta = 6 - D_{fs} \quad \text{für Oberflächenfraktale im Bereich } 2 < D_{fs} < 3. \quad (2.17)$$

Im Spezialfall von $\vartheta = 4$, welches der oberflächenfraktalen Dimension einer glatten Kugel mit $D_{fs} = 2$ entspricht, ergibt der Ausdruck in Gleichung 2.15 das nach dem österreichischen Physiker GÜNTHER POROD benannte POROD-Gesetz[35]:

$$I(q) = Bq^{-4}. \quad (2.18)$$

Der Vorfaktor B wird demnach als sog. POROD-Konstante bezeichnet, worin die mittlere Partikeloberfläche \bar{S}_p enthalten ist:

$$B = \frac{N}{V_{Pr}} 2\pi \Delta\rho_e^2 \bar{S}_p. \quad (2.19)$$

Zur experimentellen Ermittlung der wichtigen strukturellen Kenngrößen R_g , $D_{f,m}$ und $D_{f,s}$ eines Partikelsystems führte GREGORY BEAUCAGE[36] das sog. UNIFIED-FIT-Modell ein, mit dem eine Streukurve jedes beliebigen Partikelsystems, bestehend aus einer Anzahl verschiedener Strukturebenen n_{SE} (z.B. Primärpartikel- und Aggregatebene), durch Summation lokaler Guinier- und Potenz-Gesetze jeder Strukturebene sehr gut approximiert werden kann:

$$I(q) \simeq \sum_{i=1}^{n_{SE}} \left(G_i \exp(-q^2 R_{g,i}^2/3) + B_i \exp(-q^2 R_{g,i+1}^2/3) \times \left\{ [\operatorname{erf}(q R_{g,i}/6^{0,5})]^3 / q \right\}^{\vartheta_i} \right). \quad (2.20)$$

Hierbei sind die exponentiellen Vorfaktoren G_i und B_i dem lokalen GUINIER- bzw. Potenz-Gesetz, $R_{g,i}$ dem lokalen Gyrationradius und ϑ_i dem Exponenten des lokalen Potenz-Gesetzes innerhalb der i -ten Strukturebene zuzuordnen.

Die Anwendung der Approximation nach BEAUCAGE hinsichtlich der Auswertung lokaler GUINIER- bzw. Potenz-Gesetze auf Basis von experimentellen Streudaten ist in Abbildung 2.2 genauer veranschaulicht. Hierin sind zwei mittels Gleichung 2.20 modellierte Streukurven eines Partikelsystems mit jeweils $n_{SE} = 1$ (Primärpartikel) und $n_{SE} = 2$ (Aggregate) Strukturebenen unter Vorgabe der lokalen Parameter $R_{g,L_{SE}}$, $D_{f,m}$ und $D_{f,s}$ abgebildet. Die Primärpartikel ($L_{SE,1}$)- und Aggregat ($L_{SE,2}$)-Strukturebenen lassen sich am Übergang der beiden Streukurven bei $q \approx 0,5nm^{-1}$ sehr gut unterscheiden, da die beiden Partikelsysteme einerseits dieselben lokalen Parameter $R_{g,L_{SE,1}} = 2nm$, $D_{f,s} = 2$ in der Primärpartikelebene aufweisen und sich andererseits ihre Größenskalen $R_{g,L_{SE,1}} = 2nm$ und $R_{g,L_{SE,2}} = 200nm$ sehr stark voneinander unterscheiden. Jeder Strukturebene wird jeweils ein lokales Potenz- (Gleichung 2.15) und GUINIER-Gesetz (Gleichung 2.13) zugeordnet, wobei in dieser Arbeit die Nomenklatur der Ebenen $L_{SE,1}$, $L_{SE,2} \dots n_{SE}$ ausgehend vom Streuverhalten der kleinsten auflösbaren Strukturen (i.d.R. Primärpartikel) bei großen Streuvektoren festgelegt ist. In einer doppel-logarithmischen Auftragung, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, ist das lokale Potenz-Gesetz anhand einer Geraden mit gleichbleibender Steigung $\vartheta_{L_{SE,i}}$ erkennbar, während das lokale GUINIER-Gesetz im Übergangsbereich der sich ändernden Steigung der Streukurve Anwendung findet.

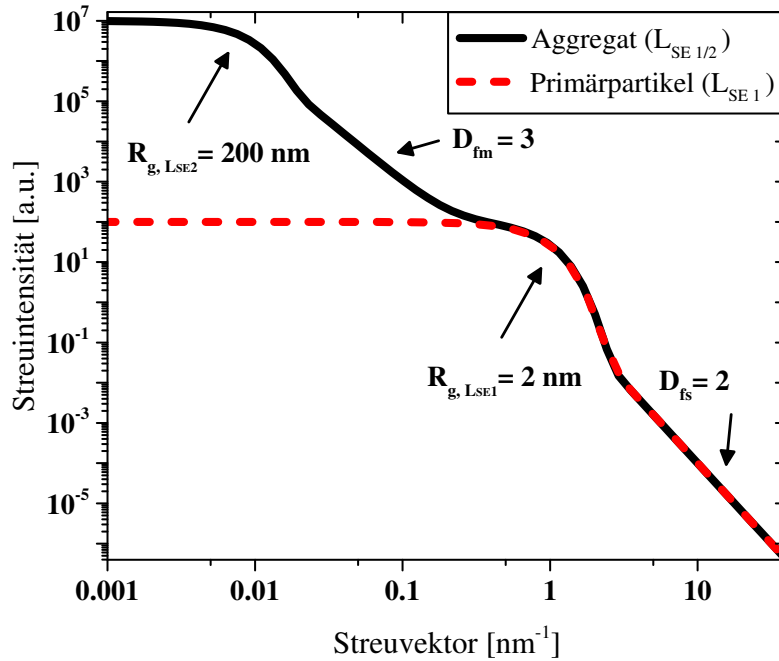


Abbildung 2.2: Modellierung der Streukurve nach BEAUCAGE unter Verwendung von Gleichung 2.20 am Beispiel eines Partikelsystems, das einerseits als nicht aggregierte Primärpartikel mit $R_{g, L_{SE,1}} = 2\text{nm}$, $D_{fs} = 2$ bei $n_{SE} = 1$ und andererseits als Aggregat mit $R_{g, L_{SE,2}} = 200\text{nm}$, $D_{fm} = 3$ bei $n_{SE} = 2$ vorliegt.

2.6 Röntgenbeugung an periodischen Strukturen

Treten Röntgenstrahlen in Wechselwirkung mit Elektronen innerhalb geordneter Strukturen von Kristallen, wirkt dessen periodischer Aufbau als Beugungsgitter und führt zu einer kohärenten Streuung der Strahlung. Man spricht in diesem Fall von der sog. Beugung der Strahlung an Kristallen. Die daraus erhaltenen Beugungsmuster treten typischerweise im Streuwinkelbereich $0^\circ < 2\theta < 140^\circ$ auf und enthalten wichtige Rückschlüsse auf die atomare Struktur eines Kristalls. Sie werden aufgrund ihrer Einzigartigkeit als »Fingerabdruck« für eine kristalline Substanz angesehen. Beugungseffekte treten jedoch nur an bestimmten Netzebenen mit der Indizierung $\{hkl\}$ (MILLERSche Indizes[37]) auf, deren Netzebenenabstände d_{hkl} dieselbe Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung aufweisen. Da d_{hkl} mit zunehmender Indizierung abnimmt, wird zur Erfassung von hochindizierten Netzebenen kurzwellige Röntgenstrahlung benötigt.

Für die experimentelle Identifikation und Charakterisierung polykristalliner Substanzen durch Röntgenbeugung wird das nach den Physikern PETER DEBYE und PAUL SCHERRER benannten DEBYE-SCHERRER-Verfahren verwendet[38], welches eine experimentelle Vereinfachung gegenüber dem ausschließlich für Einkristalle gültigen LAUE-Verfahren darstellt[39]. Analog zur Röntgenstreuung in Abschnitt 2.2 folgen die Beugungsinterferenzen monochromatischer

Röntgenstrahlung an zufällig angeordneten Kristalliten ebenso der Gesetzmäßigkeit der Bragg-Gleichung aus Gleichung 2.4, worin jedoch der Abstand der Streuzentren d_{Bragg} mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} des periodischen Kristallgitters gleichzusetzen ist. Erfüllen genügend Kristalle mit einer bestimmten Netzebene $\{hkl\}$ die BRAGG-Gleichung, bildet diese Netzebene an einem festen Streuwinkel 2θ , auch BRAGG-Winkel genannt, einen charakteristischen Peak in einem sog. Beugungsdiffraktogramm. Die Kristallstrukturanalyse kann anhand einer Vielzahl von charakteristischen Parametern, wie Anzahl, Lage, Intensität und Form, der auftretenden Beugungspeaks erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit beschränkt sich die Auswertung der Beugungspeaks in einem Beugungsdiffraktogramm auf die Methoden der *qualitativen* und der *quantitativen Phasenanalyse*, die nachfolgend näher erläutert werden. Unter dem Begriff *Phase* sind im Sinne der Thermodynamik die Bereiche eines Stoffsystems zu verstehen, die eine gleiche bzw. gleichartige Struktur mit denselben thermodynamischen, chemisch-physikalischen Eigenschaften und derselben chemischen Zusammensetzung aufweisen[40]. Für eine umfassende Betrachtung der hier vorgestellten Verfahren sowie der Verwendung weiterer Auswertungsmethoden wird auf einschlägige Literatur verwiesen[40, 41].

Die qualitative Phasenanalyse charakterisiert die Art einer vorkommenden kristallinen Phase in einer Probe, sodass sie aufgrund der Existenz einer Vielzahl charakteristischer Beugungsdiffraktogramme für die unterschiedlichsten Kristallstrukturen aller Elemente und Verbindungen auch als »Fingerprint«-Methode bezeichnet wird. Hierbei wird jeder einzelne Beugungspeak einer bestimmten Netzebene $\{hkl\}$ zugeordnet, wodurch eine sog. Indizierung der Beugungsdiffraktogramme erfolgt. Die Indizierung der Beugungsdiagramme wird im Wesentlichen durch einen manuellen Abgleich mit Referenzdaten aus einer PDF-Datei (Powder Diffraction File) von der frei zugänglichen Datenbank des ICDD (International Centre for Diffraction Data) durchgeführt[40].

Das Ziel der quantitativen Phasenanalyse (QPA) besteht darin, die Mengen- bzw. Volumenanteile bestimmter kristalliner Phasen aus einer mehrphasigen Probe, anhand von Intensitätswerten der streuwinkelabhängigen Beugungspeaks, zu ermitteln. Zur Erhöhung der Genauigkeit des Verfahrens werden für die Auswertung i.d.R. nur die intensitätsstärksten Peaks einer Phase berücksichtigt. Hierbei gilt für die integrale Intensität eines Beugungspeaks[40]:

$$I^{\{hkl\}} = K L(2\theta) P(2\theta) E_X H |F^{\{hkl\}}|^2 A_{\text{abs}} \frac{V_{\text{Pr}}}{(V_{\text{EZ}})^2} \quad \text{mit} \quad (2.21)$$

K	:Konstante	L	:LORENTZ-Faktor	P	:Polarisationsfaktor
A_{abs}	:Absorptionsfaktor	E_X	:Extinktionsfaktor	H	:Flächenhäufigkeitsfaktor
$F^{\{hkl\}}$:Strukturfaktor	V_{Pr}	:belichtetes Volumen	V_{EZ}	:Volumen der Einheitszelle

Hierbei berücksichtigen K die Einflüsse der Primärstrahlintensität, L den winkelabhängigen Anteil des am Detektor ankommenden diffraktierten Lichtes, P eine winkelabhängige Intensitätsabschwächung unter Berücksichtigung der Polarisationsrichtung, E_X eine von der Wellenlänge abhängige Intensitätsabschwächung, H die maximale Anzahl äquidistanter Netzebenen innerhalb einer Elementarzelle, A_{abs} die Absorption des Materials und $F^{\{hkl\}}$ das strukturabhängige Streuvermögen eines Kristalls.

Für ein Kristallgemisch wird Gleichung 2.21 für die Intensität der Phase i mit der Volumenkonzentration C_{Vi} und dem Absorptionsfaktor A_{abs}^* entsprechend angepasst:

$$\begin{aligned} I_i^{\{hkl\}} &= K L_i(2\theta) P_i(2\theta) E_{Xi} H_i |F_i^{\{hkl\}}|^2 A_{\text{abs}}^* \frac{C_{Vi}}{(V_{EZ})^2} \\ &= K G_i^{\{hkl\}} A_{\text{abs}}^* C_{Vi} \end{aligned} \quad (2.22)$$

mit $G = L P E H |F^2| (V_{EZ})^{-2}$.

Mit der Annahme einer nicht winkelabhängigen Absorption und unter Berücksichtigung des linearen Absorptionskoeffizienten der Probe μ^* gilt für $A_{\text{abs}}^* = 1/(2 \mu^*)$. Ersetzt man zudem noch μ^* durch den Massenabsorptionskoeffizienten $\mu_m^* = \mu^*/\rho$ und C_{Vi} durch die Massenkonzentration C_i so ergibt sich für Gleichung 2.22 folgender Ausdruck:

$$I_i^{\{hkl\}} = K^* G_i^{\{hkl\}} \frac{1}{\mu_m^*} \frac{C_i}{\rho_i}. \quad (2.23)$$

Bei gleichbleibender experimenteller Röntgenanordnung sind die Konstante K^* , die winkelabhängigen Parameter in $G_i^{\{hkl\}}$ sowie die Festkörperdichte der Phase ρ_i von der Massenkonzentration unabhängig und können damit als konstant betrachtet werden. Der effektive Massenabsorptionskoeffizient des Gemisches μ_m^* ist zum einen konzentrationsabhängig und zum anderen nur unter sehr hohem Aufwand experimentell bestimmbar, da nur für den Fall $\mu_m^* = \mu_{mi}^*$ ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Phasenanteil besteht. Deshalb wird zur Bestimmung des Phasenanteils in einer Probe mit unbekannter Zusammensetzung häufig auf die Methode mit äußeren Kalibrierstandards zurückgegriffen, worin die Intensitäten der Probe und der reinen Phase i unter gleichbleibenden experimentellen Bedingungen mittels Kalibrierkurven direkt gegenübergestellt werden[42, 43].

3 Grundlagen zur Herstellung von AZO-Nanokristallen

Zur Herstellung nanoskaliger Partikelsysteme sind eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren bekannt. Grundsätzlich lassen sich die Herstellungsprozesse von Nanopartikeln in sog. *Top-Down*- und *Bottom-Up*-Prozesse einteilen. Bei den *Top-Down*-Prozessen handelt es sich um mechanische Zerkleinerungsverfahren, die ausgehend von einem makroskopischen Material Partikelgrößen im Nanometerbereich bis etwa 50nm erzeugen können. Häufig eingesetzte Verfahren stellen Mahlprozesse dar, in denen die Zerkleinerung durch mechanische Beanspruchung bei hohem spezifischen Energieeintrag erfolgt, wie z.B. in Rührwerkskugelmöhlen. Nachteilig für die Erzeugung nanoskaliger Produkte ist hierbei, neben dem hohen Energieeinsatz, die fehlende Einstellbarkeit definierter Partikeleigenschaften, wie z.B. enge Größenverteilungen, Morphologie, Oberflächenbeschaffenheit. Im *Bottom-Up*-Verfahren können hingegen nanoskalige Partikel aus molekularen Strukturen während chemischer Reaktionen in einer Größenordnung ab einem Nanometer kontrolliert erzeugt werden, sodass enge Partikelgrößenverteilungen im unteren nanoskaligen Bereich mit einstellbarer Morphologie sowie unter wesentlich geringerem energetischen Aufwand möglich sind. Hierzu gehören neben den Gasphasenprozessen, wie z.B. die Falmensspraypyrolyse, auch Flüssigphasenprozesse, wie z.B. Fällungsprozesse, Hydrothermal-Prozesse sowie das Sol-Gel-Verfahren als dessen bekanntester Vertreter. Flüssigphasenprozesse bieten gegenüber Gasphasenprozessen den Vorteil, dass der gesamten Partikelbildungsprozess bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und damit bei geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten besser kontrolliert werden kann. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Grundlagen über das Sol-Gel-Verfahren im Hinblick auf den nass-chemischen Herstellungsprozess von AZO-Nanokristallen genauer erläutert.[44]

3.1 Sol-Gel-Verfahren

Beim Sol-Gel-Verfahren handelt es sich um ein weit verbreitetes nass-chemisches Herstellungsverfahren von Nanopartikeln, das in einer Vielzahl technischer Anwendungen zum Einsatz kommt, wie in der Herstellung optischer Schichten, keramischen Pulvern und funktionalisierten Gläsern[45–47]. Im Gegensatz zur industriell häufig eingesetzten Gasphasensynthese, lassen sich über das Sol-Gel-Verfahren sowohl poröse als auch kristalline Metalloxide auf direktem Wege herstellen. Eine zusätzlicher thermischer Nachbehandlungsschritt, wie er üblicherweise

bei entstehenden Hydroxiden oder Oxyhydroxiden aus Fällungsprozessen durchgeführt wird, ist ebenfalls überflüssig[48].

Während des Sol-Gel-Verfahrens wird ein flüssiges Sol in einer sog. Sol-Gel-Transformation in ein festes zweiphasiges Gel überführt, das aus einer dreidimensionalen Vernetzung der instabil vorliegenden Nanopartikel (Sole) als erste Phase und einem Dispersionsmittel als Zweitphase besteht. Je nach Art des Dispersionsmittels unterscheidet man zwischen Hydro- (wässrige Zweitphase), Xero- (gasförmige Zweitphase) oder Alkogel (alkoholische Zweitphase). Im Allgemeinen besteht der klassische Sol-Gel-Prozess zunächst aus einer Hydrolysereaktion zur Bildung homogener Keime, die anschließend aufgrund einer Polykondensation weiter anwachsen. Die Bildung stabiler Sole oder hochvernetzter Gele ist hierbei im wesentlichen von den Stabilitätsmechanismen der Sol-Partikel bzw. von den Reaktionsparametern, wie z.B. pH-Wert, Einsatz von Stabilisatoren etc. während des Prozesses abhängig, die zugleich Einfluss auf Partikeleigenschaften wie Primärpartikelgröße und -konzentration nehmen. In Abbildung 3.1 ist der Einfluss des pH-Wertes auf die Partikelmorphologie des Zielproduktes schematisch dargestellt. In saurer Umgebung ($pH < 7$) verläuft die Hydrolysereaktion schnell-

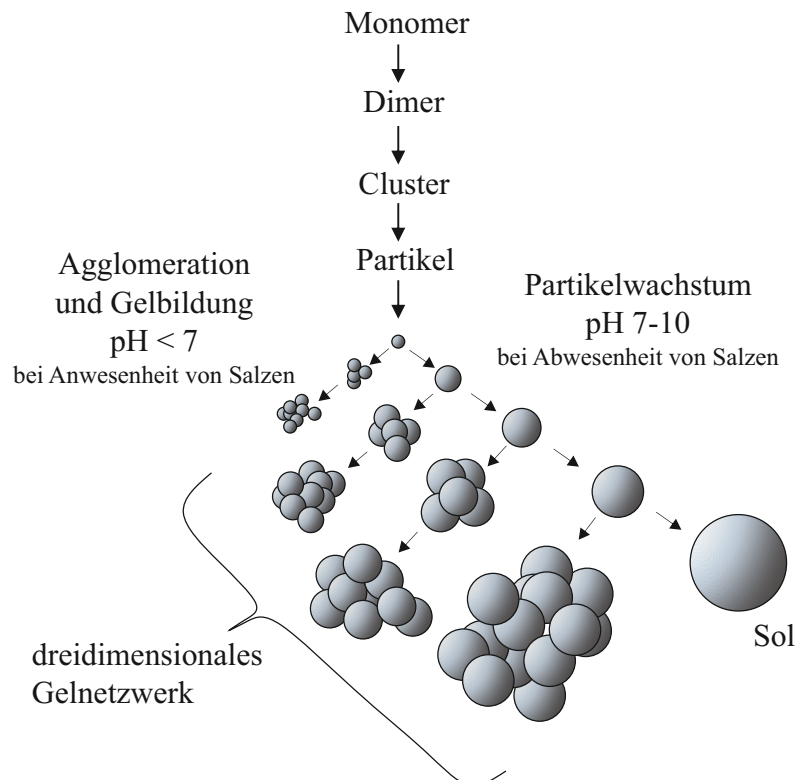


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Verfahrens in Abhängigkeit vom pH-Wert[49]

er als die Polykondensation, wobei zunächst eine hohe Anzahl an instabilen Partikelkeimen gebildet wird, die infolgedessen zu einem dreidimensionalen Gel-Netzwerk kondensieren[49].

Im Basischen ($pH = 7 - 10$) dominiert hingegen die Polykondensation, wobei sich stabile Einzelpartikel bilden, die weiter anwachsen[49]. Im bekanntesten Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung monodisperser SiO_2 -Nanopartikel im Größenbereich von $20nm - 2\mu m$, dem sog. Stöber Verfahren[50], erfolgt die Regulierung des pH-Wertes über die Zugabe von Ammoniak, das zugleich als Katalysator sowohl die Hydrolyse- als auch die Polykondensationsreaktion mit unterschiedlicher Gewichtung beschleunigt[51]. Für diesen Prozess sind die ablaufenden Reaktionsmechanismen aufgrund langjähriger Forschung bereits sehr gut verstanden und können in einschlägiger Literatur nachgeschlagen werden[52, 53]. Im Gegensatz zu den klassischen Sol-Gel-Verfahren in wässrigen Medien, sind die genauen Mechanismen während des sog. nicht-wässrigen Sol-Gel-Verfahrens nur ansatzweise verstanden[54], welche im folgenden Unterkapitel mit Bezug auf die Herstellung von AZO-Nanokristallen näher beschrieben werden.

3.2 Herstellung von AZO über die Benzylaminroute

Da der Hydrolyseprozess in der wässrigen Synthese sehr schnell abläuft, entstehen hierbei vorwiegend amorphe Zielprodukte, die für viele Anwendungen durch eine zusätzliche Behandlung bei hohen Temperaturen kristallisiert werden müssen[55]. Für die direkte Erzeugung hochkristalliner Nanopartikel, wie z.B. Al_2O_3 [56], TiO_2 [57], ZnO [58] sowie ZrO_2 [59], wird jedoch ein wasserfreier Prozess benötigt, das sog. nicht-wässrige Sol-Gel-Verfahren. Mit dem Ausschluss von Wasser wird die Reaktionsgeschwindigkeit unter Abwesenheit des Hydrolyse-Schrittes drastisch reduziert, sodass hochkristalline Partikel bereits bei vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperaturen erzeugt werden können. Im Gegensatz zur klassischen wässrigen Sol-Gel-Synthese beinhaltet das nicht-wässrige Verfahren zusätzlich ablaufende Kondensationsmechanismen wie Ester- oder Ethereliminierungen, wodurch ein hohes Maß an Kontrolle über den Partikelbildungsprozess sowie über die Einstellbarkeit verschiedenster Partikelmorphologien möglich ist[60]. Die Kontrolle über den Reaktionsmechanismus in nicht-wässrigen Syntheserouten wird im wesentlichen vom eingesetzten Lösungsmittel übernommen. So wird mit der Wahl von häufig verwendeten hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Benzylalkohol oder Benzylamin, neben der Form auch die Stabilitätseigenschaften der entstehenden Nanopartikel aufgrund einer selektiven Adsorption an dessen Oberfläche festgelegt[22, 54]. Da dem eingesetzten Lösungsmittel im nicht-wässrigen Prozess eine zentrale Rolle zukommt, werden die Syntheserouten häufig danach benannt.

Für die Umsetzung eines Metall-Acetylacetonates ($Me(acac)_x$) in ein hochkristallines Metall-Oxid (MeO_x) über die Benzylaminroute bei $200^\circ C$ wurde der Reaktionsmechanismus von der Arbeitsgruppe um MARKUS NIEDERBERGER[61] mithilfe eines umfassenden Reaktionsmonitorings der anorganischen sowie organischen Ziel- und Nebenprodukte näher untersucht. Hierbei konnten, trotz unterschiedlicher anorganischer Zielprodukte, große Ähnlichkeiten im Reaktionsschema der organischen Phase beobachtet werden, sodass ein allgemein gültiger

Ablauf der Hauptreaktionen sowie möglicher Nebenreaktionen während der nicht-wässrigen Sol-Gel-Synthese über die Benzylaminroute postuliert werden konnte. Da der Prozess unter Ausschluss von Wasser stattfindet, erfolgt die Bereitstellung des für die Me – O – Me-Bindungen im Zielprodukt benötigten Sauerstoffs über einen zusätzlich zur Kondensation stattfindenden Solvolyseprozess. Am Beispiel von Eisen(III)-Acetylacetonat ($Fe(acac)_3$) ist das Reaktionsschema für den kombinierten Solvolyse-Kondensations-Mechanismus mit dem Lösungsmittel Benzylamin in Abbildung 3.2 dargestellt.

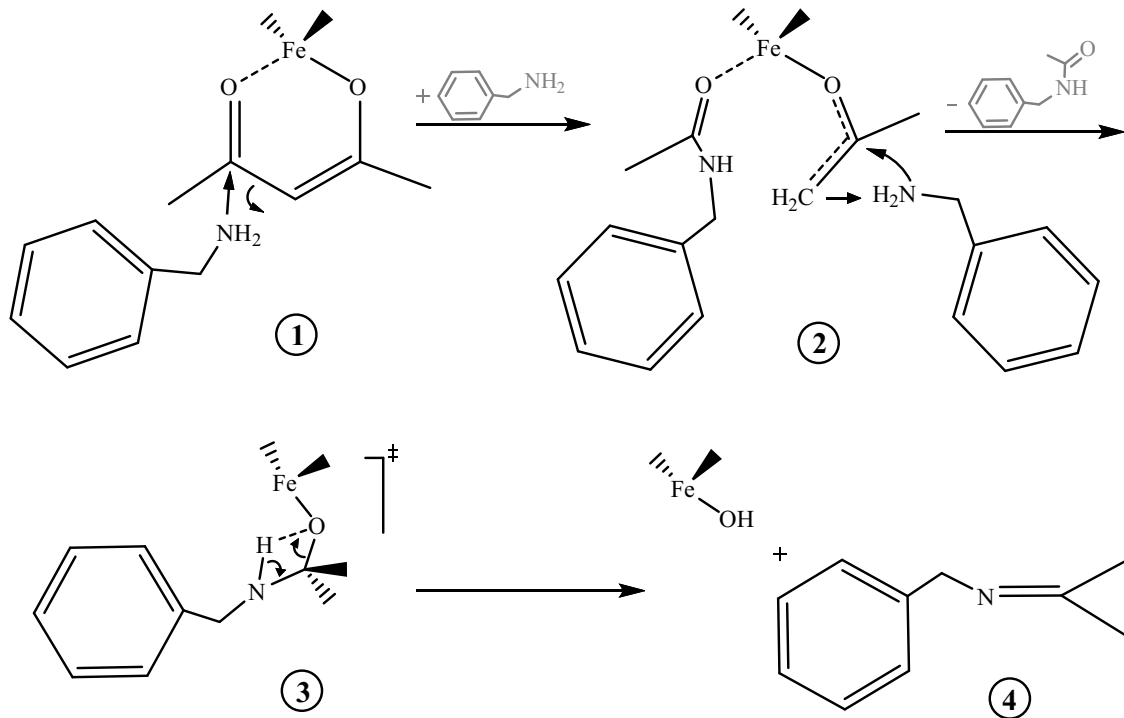
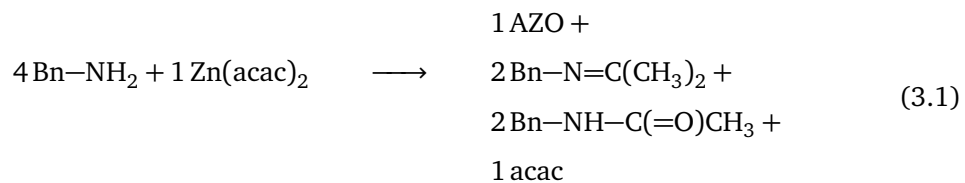


Abbildung 3.2: Allgemein gültiges Reaktionsschema zur Umsetzung von $Me(acac)_x$ zu kristallinem MeO_x während des nicht-wässrigen Sol-Gel-Prozesses über die Benzylaminroute am Beispiel von $Fe(acac)_3$.

In Schritt ① erfolgt ein nukleophiler Angriff der Amino-Gruppe des Benzylamin-Moleküls an der Carbonyl-Gruppe des Acetylacetonat-Restes. Die anschließend stattfindende Solvolyse führt in ② zur Bildung des N-Benzylacetamides unter Ausbildung eines Acetonat/Enolat-Restes am Eisen-Atom. Danach erfolgt ein erneuter nukleophiler Angriff eines weiteren Benzylamin-Moleküls an der Acetonat-Gruppe, der zur Auslösung einer Kondensationsreaktion mit anschließender Freisetzung einer Hydroxyl-Gruppe in ③ und der Entstehung eines Imins in ④ führt. Der Kristallisations- bzw. Keimbildungsprozess startet nun im Rahmen einer weiteren Kondensationsreaktion mit dem Angriff der am Eisen-Atom angebotenen Hydroxylgruppe an einem weiteren Eisenkern unter Ausbildung einer Fe – O – Fe-Bindung. Normalerweise würde hierbei aufgrund der Reaktion zweier Hydroxyl-Gruppen Wasser als Nebenprodukt entstehen, was jedoch in der Reaktionsmischung nur in vernachlässigbaren Mengen nachweisbar war.

Deshalb wurde von der Gruppe um MARKUS NIEDERBERGER eine alternative Kondensationsreaktion als wahrscheinlicher angenommen, in der ein nukleophiler Angriff der Hydroxyl-Gruppe an einem Eisenkern des Eisen(III)-Acetylacetonates zur Abspaltung von Acetylaceton (acac) führt. Der Ausschluss von Hydrolyseprozessen würde zudem die Prozessbedingungen des nicht-wässrigen Sol-Gel-Verfahrens erfüllen. Neben dieser Hauptreaktionsroute führen noch eine Vielzahl an Nebenreaktionen zu weiteren organischen Nebenprodukten, die ebenso von der Gruppe um MARKUS NIEDERBERGER untersucht wurden, jedoch über den Themenschwerpunkt dieser Arbeit hinausgehen.[61]

In Analogie an das Eisen(III)-Acetylacetonat, kann das Reaktionsschema in Abbildung 3.2 ebenso auf das in dieser Arbeit synthetisierte Aluminiumdotierte Zinkoxid aus Zink(II)-Acetylacetonat und Aluminium-Isopropoxid über die Benzylaminroute übertragen werden (vgl. Kapitel 5). Unter der Annahme, dass Aluminium-Isopropoxid ausschließlich zu Dotierungszwecken dient und am Bildungsprozess des ZnO-Gitters unbeteiligt ist, ergibt sich für AZO nachfolgende Reaktionssequenz, in der die Benzylgruppe durch Bn ersetzt wurde:



Für die organische Phase besteht somit ein allgemein gültiges Reaktionsschema, das sich für den nicht-wässrigen Umsatz einer Vielzahl von Me(acac)_x über die Benzylaminroute anwenden lässt. Für die anorganische Phase lässt sich hingegen keine verallgemeinerte Vorhersage zur Partikelstruktur des MeO_x Zielproduktes, wie Form oder Größe, treffen, da sehr viele Einflussfaktoren einwirken. Deshalb ist ein allgemeiner zeitaufgelöster Mechanismus für den nicht-wässrigen Sol-Gel-Prozess über die Benzylaminroute hinsichtlich der ablaufenden partikulären Keimbildungs- und Wachstumsprozesse für die Vielzahl an möglichen kristallinen Zielprodukten bisher noch nicht ableitbar.

3.3 Keimbildungs- und Partikelwachstumsprozess

Das bekannteste und am häufigsten verwendete Modell zur qualitativen Beschreibung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse von Nanopartikel während eines chemischen Herstellungsprozesses wurde von den Chemikern VICTOR LAMER und ROBERT DINEGAR mithilfe eines kinetischen Ansatzes im Jahre 1950 erstmals postuliert[62]. Ursprünglich wurde das Modell für die Herstellung von monodispersen Schwefelhydrosolen in der Flüssigphase entwickelt. Es wird jedoch heutzutage zur Beschreibung sowohl von Flüssigphasen- als auch von Gasphasenprozessen verwendet. Das Modell beschreibt in Abbildung 3.3 den zeitlichen Konzentrationsverlauf der schwerlöslichen Phase $C(t_R)$ nach dem Vermischen aller Edukte

zum Zeitpunkt $t_R = 0$. Das Modell ist im Allgemeinen in drei zeitabhängige Bereiche I-III unterteilt, die nachfolgend näher erläutert werden:

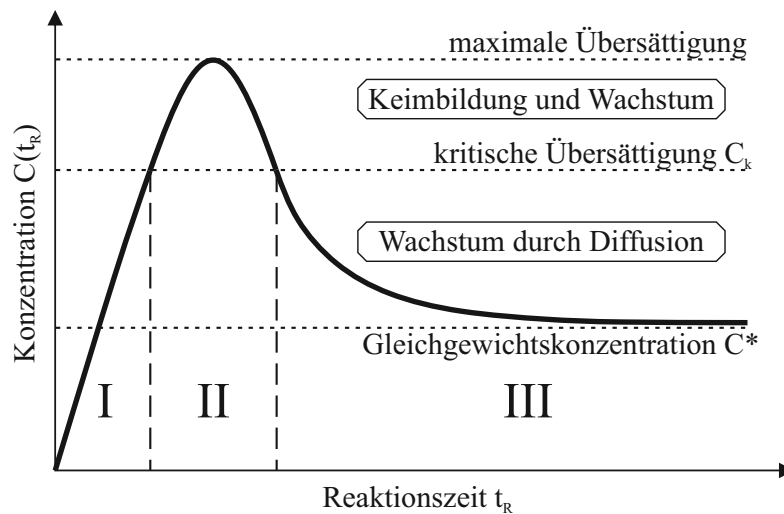


Abbildung 3.3: Zeitlicher Konzentrationsverlauf nach LaMer und Dinegar [62]

In **Bereich I** kommt es nach der Vermischung aller Edukte zur Bildung der schwerlöslichen Phase aufgrund einer chemischen Reaktion, dessen Konzentration $C(t_R)$ zunächst bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration C^* (= Sättigungsgrenze) stetig ansteigt. Nach Überschreitung der Sättigungsgrenze bilden sich aus den Monomeren metastabile Cluster aus. Diese zerfallen jedoch wieder, da sich ihre Größe noch unterhalb des für eine stabile Keimbildung benötigten kritischen Keimradius befindet und sie damit aus thermodynamischer Sichtweise instabil sind.

Nach Überschreiten der kritischen Übersättigungskonzentration C_k kommt es im **Bereich II** spontan zur homogenen Keimbildung (Nukleation) während eine sehr hohe Anzahl an stabilen Keimen gebildet wird, die im weiteren Verlauf anwachsen. Liegen in diesem Bereich bereits Keime aufgrund von z.B. Verunreinigungen vor, kommt es anstelle der Bildung homogener Keime bevorzugt zu einer heterogenen Keimbildung an Fremdkeimen, da dieser Prozess gegenüber der homogenen Keimbildung aus thermodynamischer Sicht begünstigt wird. Nach Erreichen einer maximalen Übersättigung sinkt $C(t_R)$ bis zum erneuten Erreichen von C_k und die Keimbildung abgeschlossen ist. In diesem Bereich findet sowohl die Keimbildung als auch das Partikelwachstum parallel statt, sodass dieser Zeitraum für monodisperse Partikelgrößenverteilungen möglichst kurz zu halten ist[63]. In diesem Fall wird eine hohe Nukleationsgeschwindigkeit des Reaktionssystems bevorzugt, damit eine schnelle Konzentrationsabnahme und damit eine zeitliche Verkürzung des Bereiches II ermöglicht wird.

Im **Bereich III** sinkt $C(t_R)$ unterhalb C_k , sodass $C(t_R)$ in diesem Bereich ausschließlich durch diffusionsgesteuertes Wachstum an bereits gebildeten Partikel weiter abnimmt bis erneut C^*

erreicht wird und der Partikelwachstumsprozess endet. Aufgrund des diffusionkontrollierten Wachstums liegt in diesem Bereich ein sogenannter Selbstschärfungsmechanismus vor, da kleine Partikel im Vergleich zu den Großen eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen. Folglich wird die Partikelgrößenverteilung mit fortschreitender Reaktionsdauer monodisperser, wie bereits mehrfach für den Stöber-Prozess zu beobachten war[64–66].

3.4 Einführung in die Reaktionskinetik

Die Thematik der Reaktionskinetik umfasst die quantitative Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten anhand des zeitabhängigen Reaktionsumsatzes für alle beteiligten Edukte sowie für die entstehenden Produkte während einer chemischen Reaktion bis zur Einstellung ihres chemischen Gleichgewichtes. Sie ist wichtiger Bestandteil der physio-chemischen Charakterisierung von chemischen Reaktionsprozessen und wird deshalb in den folgenden Unterkapiteln in seinen wesentlichen Grundzügen behandelt. Dabei wird sowohl auf die Grundlagen der Reaktionsgeschwindigkeit inklusive wichtiger Einflussparameter als auch auf die Geschwindigkeitsgesetze chemischer Reaktionen näher eingegangen, da diese im Rahmen der nicht-wässrigen Sol-Gel-Synthese von AZO-Nanokristallen in dieser Arbeit Anwendung finden.

3.4.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit beruht auf der von den Chemikern MAX TRAUTZ im Jahre 1916 und WILLIAMS C. LEWIS im Jahre 1918 entwickelten Kollisions- bzw. Stoßtheorie für Gasreaktionen[67, 68]. Darin sind sowohl ein Stoß zwischen den beteiligten Reaktionspartnern als auch die Überwindung der Aktivierungsbarriere mittels kinetischer Energie für das Stattfinden einer Elementarreaktion notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Elementarreaktionen betrachtet, dessen Reaktionsabläufe nur von Edukt(en) zu Produkt(en) ohne Rückreaktion gerichtet sind. Die Stoßtheorie ist ebenso auf die meisten Flüssigphasenreaktionen übertragbar. Demnach ist die molare Reaktionsgeschwindigkeit \tilde{r}_i eines Reaktanten i im wesentlichen von der zeitlichen Änderung der Kollisionswahrscheinlichkeit bzw. der Stoffmenge \tilde{n}_i der beteiligten Ausgangsstoffe im Reaktionsvolumen V_R abhängig und nachfolgend definiert[69]:

$$\tilde{r}_i = \frac{1}{V_R} \left(\frac{d\tilde{n}_i}{dt} \right). \quad (3.2)$$

Unter Annahme der Inkompressibilität aller beteiligten Stoffsysteme für Flüssigphasenreaktionen lässt sich Gleichung 3.2 mithilfe der Stoffmengenkonzentration \tilde{C}_i ausdrücken:

$$\tilde{r}_i = \left(\frac{d\tilde{C}_i}{dt} \right). \quad (3.3)$$

Für die Überwindung der Aktivierungsbarriere müssen die Teilchen ausreichend kinetische Energie E_{kin} aufbringen, die ausschließlich über die thermische Energie E_{therm} in das System eingebracht wird. Damit gilt neben der Stoffmengenkonzentration die Reaktionstemperatur T_R als weitere wichtige Einflussgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die E_{kin} bzw. E_{therm} in Abhängigkeit der BOLTZMANN-Konstante k_B wie folgt beeinflusst:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{therm}} = \frac{3}{2} k_B T_R. \quad (3.4)$$

Für eine Elementarreaktion mit bekannter Stöchiometrie



lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten aller beteiligten Reaktanten \tilde{r}_i über ihre jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten ϑ_i wie folgt ineinander umrechnen:

$$-\frac{\tilde{r}_A}{\vartheta_A} = -\frac{\tilde{r}_B}{\vartheta_B} = \frac{\tilde{r}_C}{\vartheta_C} = \frac{\tilde{r}_D}{\vartheta_D}. \quad (3.6)$$

Die Geschwindigkeiten der Reaktanten werden hierbei auf der Produkt- bzw. Entstehungsseite mit einem positiven und auf der Edukt- bzw. Verbrauchsseite mit einem negativen Vorzeichen gewichtet. Bei Elementarreaktionen gibt der stöchiometrische Koeffizient eines Reaktanten ϑ_i dessen spezifische Teilreaktionsordnung α_i mit $\vartheta_i = \alpha_i$ an, wobei für die Summe aller Teilordnungen hinsichtlich der Gesamtordnung α einer Reaktion gilt:

$$\sum_i \alpha_i = \alpha. \quad (3.7)$$

3.4.2 Geschwindigkeitsgesetz

Anhand der Gesamtordnung einer Elementarreaktion sowie mithilfe der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit aus Gleichung 3.3 lässt sich das allgemeine differentielle Geschwindigkeitsgesetz in Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k für eine Elementarreaktion herleiten[69]:

$$\tilde{r}_i = \left(\frac{d\tilde{C}_i}{dt} \right) = k \prod_i \tilde{C}_i^{\alpha_i}. \quad (3.8)$$

Durch die zeitliche Integration von Gleichung 3.8 mit

$$\int_{t_R=0}^{t_R} \left(\frac{d\tilde{C}_i}{dt} \right) dt = \int_{t_R=0}^{t_R} k \prod_i \tilde{C}_i^{\alpha_i} dt \quad (3.9)$$

ergeben sich in Abhängigkeit der Gesamtordnung einer Elementarreaktion spezifische integrale Geschwindigkeitsgesetze für das Edukt A, die in Tabelle 3.1 jeweils für die Gesamtordnungen 0 – 2 aufgeführt sind.

Tabelle 3.1: Auflistung der integralen Geschwindigkeitsgesetze in Abhängigkeit der Reaktionsordnung für das Edukt A und der jeweils dazugehörigen Reaktionsschemata inklusive entsprechender Konzentrationsbeziehungen.

Ordnung	Schema	Bedingung	Geschw.gesetz Edukt A
0	$A \longrightarrow C$	$\tilde{C}_A = \text{const.}$	$\tilde{C}_A(t_R) = \tilde{C}_A(0) - kt_R$
1	$A \longrightarrow C$	$\tilde{C}_A \neq \text{const}$	$\tilde{C}_A(t_R) = \tilde{C}_A(0)e^{-kt_R}$
2	$A + B \longrightarrow C$	$\tilde{C}_A = \tilde{C}_B$	$\tilde{C}_A(t_R) = \frac{\tilde{C}_A(0)}{\tilde{C}_A(0)kt_R + 1}$
pseudo-1	$A + B \longrightarrow C$	$\tilde{C}_A \gg \tilde{C}_B$	$\tilde{C}_A(t_R) = \tilde{C}_A(0)e^{-kt_R}$

Für den Fall einer Reaktionsordnung 1 bzw. pseudo-1 lässt sich das integrale Geschwindigkeitsgesetz aus Tabelle 3.1 für den Reaktanten C auf der Produktseite mit $\tilde{C}_C(t_R) = \tilde{C}_A(0) - \tilde{C}_A(t_R)$ bei Vollumsatz ($\tilde{C}_C(\infty) = \tilde{C}_A(0)$) entsprechend umformen:

$$\tilde{C}_C(t_R) = \tilde{C}_C(\infty)(1 - e^{-kt_R}). \quad (3.10)$$

Zum Vergleich der Geschwindigkeitsgesetze aus Tabelle 3.1 sind in Abbildung 3.4 die Reaktionsumsätze des Eduktes A für die Reaktionsordnungen 0 – 2 sowie des Produktes C für die Reaktionsordnung 1 bzw. pseudo-1 aus Gleichung 3.10 bei gleichbleibendem Geschwindigkeitskoeffizienten über der Reaktionszeit aufgetragen. Aufgrund des reziproken Verhaltens der zeitabhängigen Konzentrationsverläufe bezüglich der Reaktionsordnung ist in Abbildung 3.4 erkennbar, dass, neben der Eduktkonzentration und der Temperatur, die Ordnung einen weiteren wichtigen Einflussfaktor auf die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Elementarreaktionen darstellt. Anhand der Stoßtheorie lässt sich dieses Verhalten damit erklären, dass die Stoßwahrscheinlichkeiten zwischen den beteiligten Reaktionspartnern auf der Eduktseite mit jedem hinzukommenden Reaktionspartner weiter abnimmt. Damit gilt bei Stößen zwischen den Molekülen gleicher Reaktanten während einer unimolekularen Reaktion der Ordnung 1 eine höhere Stoßwahrscheinlichkeit, als bei Zweierstößen einer bimolekularen Reaktion der Ordnung 2, da mehr Stoßmöglichkeiten existieren[70].

Die Dimension des Geschwindigkeitskoeffizienten $[k]$ ist wie folgt von der Gesamtordnung einer Reaktion abhängig:

$$[k] = \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)^{1-\alpha} \frac{1}{\text{s}}. \quad (3.11)$$

Im Falle einer Reaktion 1. bzw. pseudo-1. Ordnung ist die Verwendung von Massenkonzentrationen C_i im Geschwindigkeitsgesetz ohne Weiteres möglich, da der Stoffmengenbezug in der Dimension von k entfällt. Für alle anderen Ordnungen ist eine Umrechnung unter Einbezug der molaren Masse nötig. Bei gleichbleibender Reaktionstemperatur spricht man bei k auch von der sog. Geschwindigkeitskonstanten, da ausschließlich $k(T_R)$ die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit festlegt, wie im nachfolgenden Teilkapitel näher erläutert wird.

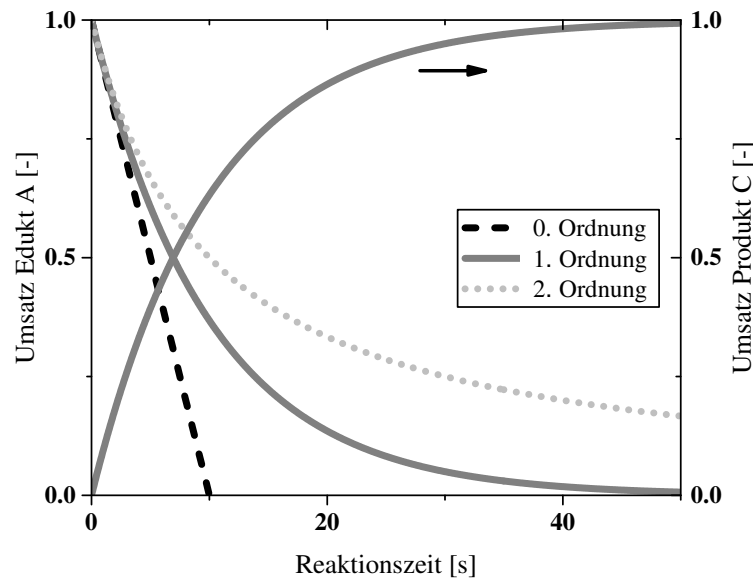


Abbildung 3.4: Übersicht der zeitabhängigen Konzentrationsverläufe vom Edukt A in Abhängigkeit der Reaktionsordnung aus Tabelle 3.1 sowie vom Produkt C aus Gleichung 3.10 bei gleichbleibendem Geschwindigkeitskoeffizienten.

3.4.3 Temperaturabhängigkeit: ARRHENIUS - Gleichung

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion wurde 1889 von dem schwedischen Physiker und Chemiker SVANTE ARRHENIUS empirisch ermittelt[71]. In der nach ihm benannten ARRHENIUS-Gleichung beschreibt er einen quantitativen Zusammenhang zwischen k und T_R für physikalische sowie chemische Prozesse auf monomolekularer Ebene, bei denen eine Aktivierungsenergie E_A überwunden werden muss.

Daraus ergibt sich in Abhängigkeit eines Frequenzfaktors k_0 , der die Stoßzahl und die räumliche Orientierung der Moleküle nach der Stoßtheorie berücksichtigt, sowie der universellen Gaskonstanten R nachfolgender Zusammenhang:

$$k(T_R) = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT_R}}. \quad (3.12)$$

Sowohl der Frequenzfaktor als auch die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion lassen sich, nach entsprechender Umformung der Gleichung 3.12 zu der Geradengleichung

$$\ln(k(T_R)) = -\frac{E_A}{RT_R} + \ln(k_0), \quad (3.13)$$

aus ihrer Auftragung in einem sog. ARRHENIUS-Plot in Abbildung 3.5 empirisch aus der Steigung m sowie dem Ordinatenabschnitt der Geraden $\ln(k_0)$ ermitteln[72].

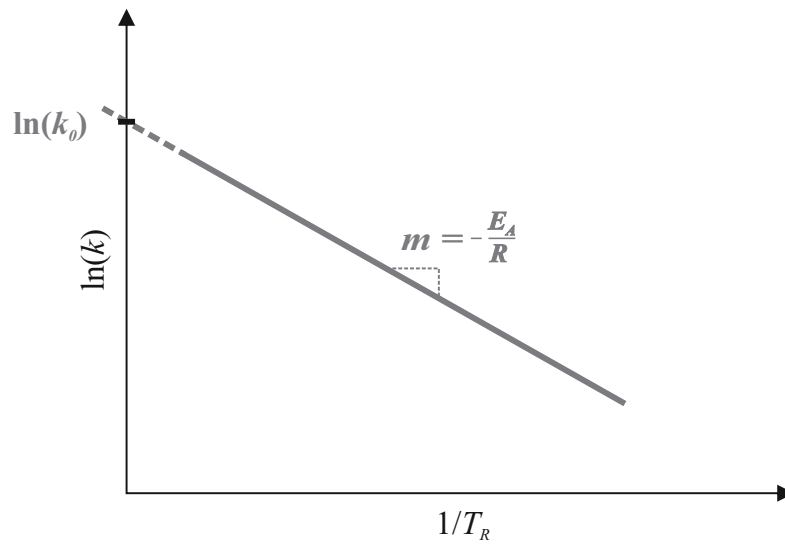


Abbildung 3.5: Empirische Ermittlung von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor aus der ARRHENIUS-Gleichung 3.12 anhand des ARRHENIUS-Plots.

4 Grundlagen zur Stabilität von kolloidalem AZO

Bei kolloidalen Systemen handelt es sich um eine anorganische (z.B. AZO) oder organische (z.B. Ruß) disperse Phase im Größenbereich $1\text{nm} - 1\mu\text{m}$, die homogen verteilt in einem Dispersionsmedium vorliegt. Solche Systeme zeichnen sich durch eine sehr hohe spezifische Oberfläche aus, sodass ihre Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Grenzflächenpotentiale, gegenüber den Festkörpereigenschaften, wie z.B. die Schwerkraft, dominieren. Die wesentlichen Grenzflächenpotentiale von kolloidalem AZO, deren allgemeines Wechselwirkungsverhalten sowie deren Beeinflussbarkeit hinsichtlich der Stabilitätseigenschaften werden in diesem Kapitel in ihren Grundzügen erläutert.

4.1 Klassische DLVO-Theorie

Die klassische DLVO-Theorie, benannt nach ihren Entwicklern DERJAGUIN und LANDAU aus Russland[73] sowie VERWEY und OVERBEEK aus den Niederlanden[74], wurde in den 40er Jahren des vorigen Jahrhunderts erstmals postuliert und stellt seitdem ein wichtiges Werkzeug zum Verständnis der Kolloidstabilität dar. Sie beschreibt in Abbildung 4.1 den quantitativ Zusammenhang des resultierenden Potentialverlaufes Ψ_R an der Grenzfläche von starren Kugeln in Abhängigkeit ihres Grenzflächenabstandes a . Dieser Potentialverlauf resultiert aus dem Wechselwirkungsverhalten der an den Grenzflächen der Partikel auftretenden Potentiale, wie dem anziehenden LONDON-VAN DER WAALS-Potential Ψ_V , der BORNSCHEN Abstoßung Ψ_B sowie dem abstoßenden elektrostatischen Oberflächenpotential Ψ_E .

Das Kolloid befindet sich thermodynamisch im Gleichgewicht sobald sich für Ψ_R ein Minimum einstellt. Bei Annäherung zweier starren Kugeln ist zunächst das sekundäre Minimum mit geringem energetischen Aufwand zu erreichen, da davor keine Energiebarriere vorhanden ist. Hier aggregiert das Kolloid reversibel aufgrund des geringen Anziehungspotentials, sodass man auch von *Flockung* spricht. Für das Erreichen des primären Minimums wird die Überwindung einer Energiebarriere benötigt, deren Höhe Ψ_m sowie Breite ausschließlich von Ψ_E und dessen Reichweite abhängt und dementsprechend anpassbar ist (siehe Abs. 4.1.2), während Ψ_V und Ψ_B ausschließlich von der chemischen Zusammensetzung des Kolloids festgelegt werden und somit fest vorgegeben sind (siehe Abs. 4.1.1). Ist die Energiebarriere Ψ_m entsprechend niedrig, kann sie über eine Temperaturzufuhr und der damit einhergehenden stärkeren BROWNSCHEN Bewegung des Systems überwunden werden. Erreicht Ψ_R das primäre Minimum, welches

im Vergleich zum sekundären Minimum ein deutlich höheres Anziehungspotential besitzt, aggregiert das Kolloid irreversibel und man spricht von *Koagulation*. Die Geschwindigkeit der Koagulation ist dabei von der Breite und Höhe der Barriere abhängig und damit über Ψ_E regelbar. Für eine hinreichende Kolloidstabilität sind Ψ_m sowie die Reichweite der repulsiven Kräfte durch entsprechende Beeinflussung von Ψ_E möglichst hoch zu wählen, sodass sich das sekundäre Minimum auflöst. In diesem Fall befindet sich das System nun in einem thermodynamisch metastabilen Zustand.[75] Die in der klassischen DLVO-Theorie enthaltenen

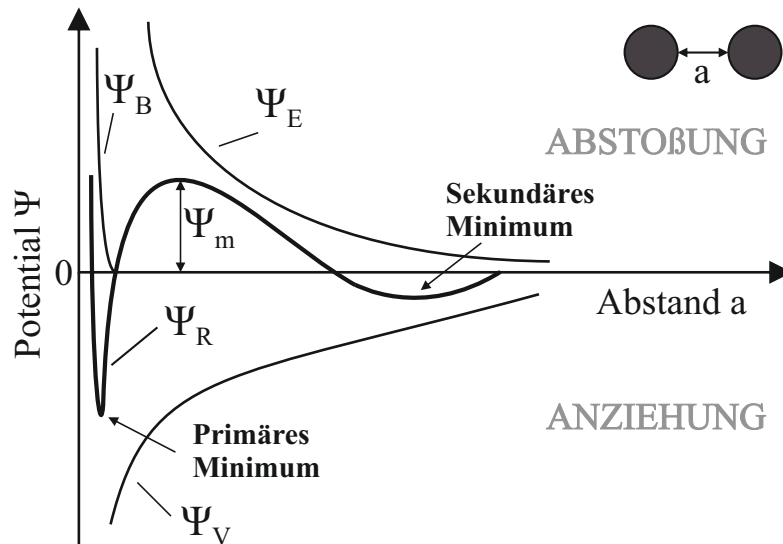


Abbildung 4.1: Quantitative Beschreibung der einzelnen sowie der resultierenden Wechselwirkungspotentiale Ψ_i an der Grenzfläche von starren Kugeln in Abhängigkeit ihres Grenzflächenabstandes a nach der klassischen DLVO-Theorie.

Wechselwirkungspotentiale Ψ_B , Ψ_V und Ψ_E sowie deren Beitrag zur gezielten Beeinflussbarkeit der Kolloidstabilität werden jeweils in den nachfolgenden Teilabschnitten 4.1.1 & 4.1.2 in ihren Grundzügen erläutert.

4.1.1 LONDON-VAN DER WAALS-Kraft und BORNSCHE Abstoßung

Der niederländische Physiker JOHANNES VAN DER WAALS bestätigte erstmals im Jahre 1873 die Existenz von Anziehungskräften zwischen unpolaren Molekülen, welche anschließend von dem deutsch-amerikanischen Physiker FRITZ LONDON im Jahre 1930 quantenmechanisch erklärt werden konnten[76, 77]. Es handelt sich hierbei um zwischenmolekulare elektromagnetische Kräfte, die aus der Elektronenbewegung resultieren und heute als LONDON-VAN DER WAALS-Kräfte bezeichnet werden. Das Anziehungspotential Ψ_V zwischen zwei Atomen nimmt mit der sechsten Potenz ihres Grenzflächenabstandes a ab:

$$\Psi_V = -\frac{A_{vdw}}{a^6}. \quad (4.1)$$

Die Konstante A_{vdw} wurde durch LONDON in Abhängigkeit der Polarisierbarkeit des Atoms bzw. Moleküls α_{pol} , dem PLANCKSCHEN Wirkungsquantum h und einer vom Ionisations-Potential abhängigen charakteristischen Frequenz ν über folgende Beziehung ausgedrückt[77]:

$$A_{\text{vdw}} = \frac{3}{4} h \nu \alpha_{\text{pol}}^2. \quad (4.2)$$

Je geringer der Abstand zwischen zwei Atomen ist, desto stärker wird die Anziehung in Gleichung 4.1 bis der Wechselwirkungsbereich der Elektronen erreicht ist.

Wechselwirken die Elektronen jedoch auf nichtbindenden Orbitalen, wirkt das sogenannte BORNSCHE Abstoßungspotential Ψ_B . Dabei lässt sich Ψ_B ebenfalls als abnehmende Exponentialfunktion mit der zwölften Potenz des Grenzflächenabstandes mit

$$\Psi_B \sim \frac{1}{a^{12}} \quad (4.3)$$

näherungsweise beschreiben. Die Summe aus dem BORNSCHE Abstoßungs- und dem LONDON-VAN DER WAALS-Anziehungspotential ergibt das nach dem britischen Mathematiker JOHN LENNARD-JONES benannte und hier nicht näher ausgeführte LENNARD-JONES-Potential Ψ_L , das häufig für die Beschreibung kolloidaler Systeme herangezogen wird[78]. Auf Basis des LENNARD-JONES-Potentials ergibt sich, unter der Annahme einer extrem kleinen Reichweite der BORNSCHEN Abstoßung, folgendes Wechselwirkungspotential für die Betrachtung zweier kugelförmiger Kolloide mit dem Radius r_K im Abstand a :

$$\Psi_L = -\frac{A_H r_K}{12 a}. \quad (4.4)$$

Hierin berücksichtigt die nach dem niederländischen Physiker CHRISTIAAN HAMAKER benannte HAMAKER-Konstante A_H die Stoffeigenschaften der beiden nicht ausschließlich identischen Kolloide sowie des dazwischen befindlichen Mediums[79]. Anhand der Gleichung 4.4 wird ersichtlich, dass Ψ_L ausschließlich von Stoffparametern der Kolloide sowie dem umgebenden Medium abhängig ist und hinsichtlich der Einstellbarkeit einer Kolloidstabilität im Sinne der klassischen DLVO-Theorie nicht angepasst werden kann.

4.1.2 Elektrostatische Wechselwirkungen

Die meisten Kolloid-Systeme weisen eine Oberflächenladung auf, sodass, neben den bisher beschriebenen BORNSCHEN Abstoßungs- und LONDON-VAN DER WAALS Anziehungskräften, weitere elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen im Rahmen der klassischen DLVO-Theorie zu berücksichtigen sind. Das Vorhandensein von Oberflächenladung kann mehrere Ursachen haben. Im Fall des in dieser Arbeit behandelten Halbleiters AZO liegt die Ursache in der ladungsgleichen Substitution des zweiwertigen Zn^{2+} -Ions durch ein dreiwertiges Al^{3+} -Dotierelement im ZnO-Gitter. Dieser als n-Dotierung bezeichnete Vorgang erhöht

die Leitfähigkeit des Halbleiters, da dem Gitter nun ein freies (negativ geladenes) Elektron zusätzlich zur Verfügung steht. Dies führt wiederum zu einer positiven Oberflächenladung, da das Dotierelement nach Abgabe eines negativen Ladungsträgers positiv geladen ist. Darüber hinaus können ionisierbare Gruppen auf der Oberfläche zu Ladungen führen, da z.B. die Si-OH-Gruppen bei Silikaten in Abhängigkeit vom pH-Wert zu SiO^- oder SiOH^{2+} ionisiert werden können[80].

Aufgrund der Oberflächenladungen kommt es in wässrigen Medien zu Wechselwirkungen mit den dort vorhandenen Ionen, welche zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an den Grenzflächen führen. Die Abbildung 4.2 zeigt ein Modell von GOUY, CHAPMAN, STERN und GRAHAM (GCSG-Modell) zur quantitativen Beschreibung des resultierenden Potentialverlaufs innerhalb der elektrischen Doppelschicht in Abhängigkeit des Abstandes zur positiv geladenen Oberfläche eines Kolloid-Systems. Historisch betrachtet stammt das erste starre Doppelschicht-

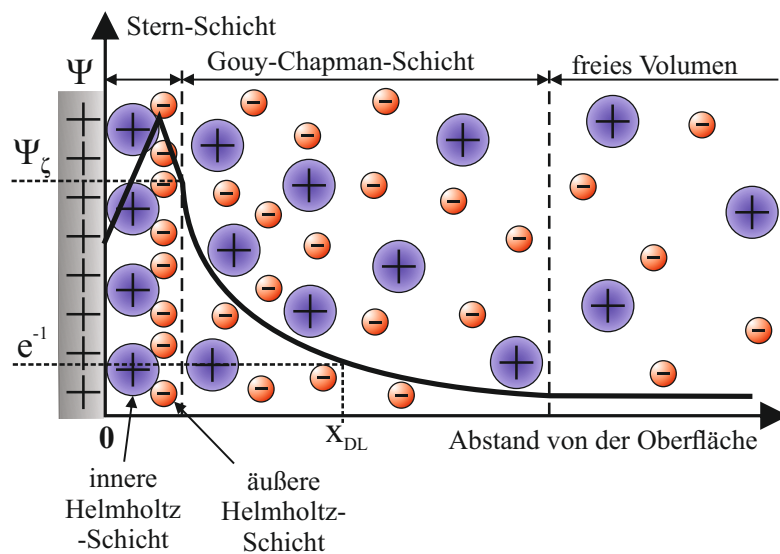


Abbildung 4.2: Quantitative Beschreibung des elektrostatistischen Wechselwirkungspotentials an der Grenzfläche eines kolloidalen Systems auf Basis des GCSG-Doppelschichtmodells.

modell (DSM) aus dem Jahre 1853 vom deutschen Physiker HERMANN VON HELMHOLTZ, in dem sich gleichzahlige positive sowie negative Ladungen starr auf beiden Seiten der Grenzfläche anordnen (HELMHOLTZ-Doppelschicht) und keine weiteren Wechselwirkungen in das wässrige Medium hineinreichen[81].

Der lineare Potentialverlauf innerhalb der starren HELMHOLTZ-Doppelschicht kann in Analogie eines Plattenkondensators mittels der POISSON-Gleichung berechnet werden:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0} \quad \rightarrow \quad \Psi = c_{p1}x + c_{p2} \quad \text{mit} \quad \sigma = 0 \quad (4.5)$$

Ψ	:Potential am Ort r	x	:Abstand zur Festkörperoberfläche
ϵ	:Dielektrizitätszahl	ϵ_0	:Elektrische Feldkonstante
σ	:Flächenladungsdichte	c_p	:Potential-Konstanten

Als Weiterentwicklung des starren DSM nach HELMHOLTZ führten der französische Physiker LOUIS GOUY[82] im Jahr 1910 und der englische Physiochemiker DAVID CHAPMAN[83] im Jahr 1913 ein DSM ein, das keine starre sondern nur eine sogenannte *diffuse* Grenzschicht (vgl. GOUY-CHAPMAN-Schicht in Abbildung 4.2) beinhaltet, deren Reichweite im wässrigen Medium von der thermischen Beweglichkeit der Moleküle sowie der Ionen beeinflusst wird. Der Potentialverlauf entlang der GOUY-CHAPMAN-Grenzschicht wird anhand der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung wie folgt beschrieben:

$$\frac{\partial^2 \Psi_{\Delta}(x)}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(-\frac{z_i e(\Psi - \Psi_S)}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad \Psi_{\Delta} = \Psi - \Psi_S \quad (4.6)$$

Ψ_S	:Potential im freien Volumen	e	:Elementarladung
z	:Teilchen-Ladungszahl	n^0	:Teilchenkonzentration in Lösung

Die Reichweite einer diffusen Grenzschicht wird durch die charakteristische DEBYE-Länge x_{DL} ausgedrückt, auf welcher das elektrische Potenzial in der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung auf das $1/e$ -fache abfällt:

$$x_{DL} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{2n_i^0 z_i^2 e^2}} \quad (4.7)$$

Anhand der Beziehungen $x_{DL} \sim 1/\sqrt{n_i^0} \sim 1/\sqrt{z_i^2} \sim \sqrt{T}$ aus Gleichung 4.7 ist ersichtlich, dass durch Verringerung der Elektrolytkonzentration n_i^0 , der Absenkung der Ionenwertigkeit im Elektrolyt z_i sowie mit Erhöhung der Temperatur die Potentialreichweite erhöht und damit die Kolloidstabilität verbessert werden kann.

Der deutsche Physiker OTTO STERN kombinierte im Jahr 1924 das HELMHOLTZ- mit dem GOUY-CHAPMAN-Modell, indem er die starre HELMHOLTZ-Schicht (vgl. *äußere* HELMHOLTZ-Schicht in Abb. 4.2) und die diffuse GOUY-CHAPMAN- Schicht in Reihe schaltete[84]. Hierbei kombinierte er die Vorteile beider Modelle und bildete die Realität von den bisher beschriebenen Modellen am besten ab. Eine Erweiterung des STERN-Modells veröffentlichte der amerikanische Physiochemiker DAVID GRAHAME im Jahr 1947, welches schließlich im GCSG-Modell aus Abbildung 4.2 resultiert[85]. Er erweiterte die HELMHOLTZ-Doppelschicht (vgl. *äußere* HELMHOLTZ-Schicht in Abbildung 4.2) um eine *innere* HELMHOLTZ-Schicht zur sogenannten STERN-Schicht, in der auch die bevorzugte Adsorption von Ionen mit gleicher Ladung an der

Festkörperoberfläche berücksichtigt wird. Diese adsorbierten Ionen erhöhen zunächst das Potential an der Oberfläche, welches mit zunehmendem Abstand innerhalb der äußeren HELMHOLTZ-Schicht bis zum Erreichen des sogenannten Zeta-Potentials Ψ_ζ an der Abscherschicht linear und dann innerhalb der GOUY-CHAPMAN-Schicht exponentiell abnimmt bis die Potentialreichweite der Feststoffoberfläche erschöpft und das konstante Potential der Elektrolytlösung im freien Volumen erreicht ist.

Neben der bereits erwähnten Erhöhung der Potentialreichweite durch gezielte Anpassungen der Elektrolytlösung, lässt sich die Kolloidstabilität zudem durch eine Erhöhung von Ψ in Gleichung 4.6, z.B. durch Steigerung des Dotierungsgrades bzw. der Wertigkeit des Dotierelementes oder durch Adsorption von Ladungsträgern an der Oberfläche, verbessern. Dies würde im Rahmen der klassischen DLVO-Theorie in einer positiven Y-Achsenverschiebung des elektrostatischen Abstoßungspotentials Ψ_E aus Abbildung 4.1 resultieren und damit sowohl zu einer Erhöhung der Energiebarriere Ψ_m als auch zur Abschwächung bzw. Entfernung des sekundären Minimums führen.

4.2 Erweiterte DLVO-Theorie

Neben der klassischen DLVO-Theorie wird die Stabilität von Kolloiden in wässriger Umgebung zusätzlich von Nicht-DLVO-Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Kräfte, Hydrationsdruck, Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen ohne Ladungstransfer sowie sterischen Wechselwirkungen, im Rahmen einer erweiterten DLVO-Theorie beeinflusst. Nachfolgend wird ausschließlich das Prinzip der sterischen Wechselwirkungen näher erläutert, da dies im Zuge der Stabilitätsuntersuchung von AZO-Nanokristallen in dieser Arbeit Anwendung findet (vgl. Kapitel 9). Für ein weiterführendes Verständnis über die Nicht-DLVO-Wechselwirkungen sowie deren Einfluss auf die Kolloidstabilität wird auf die Arbeit von GRASSO et al.[86] verwiesen.

4.2.1 Sterische Wechselwirkungen

Sterische Wechselwirkungen treten nach Adsorption von langkettigen Makromolekülen, wie z.B. Polymere, Tenside etc., an Oberflächen eines kolloidalen Systems auf, indem die Makromoleküle zwischen den Oberflächen direkt miteinander interagieren, sobald der Grenzflächenabstand mit einer zweifachen Adsorptionsschichtdicke unterschritten wird[87]. Je nach Eigenschaft des adsorbierten Moleküls[88], u.a. auch gegenüber dem Dispersionsmedium, können die Wechselwirkungen sowohl anziehend als auch abstoßend wirken. Im Fall von abstoßenden Wechselwirkungen spricht man von einer sterischen Stabilisierung, sobald die jeweiligen Feststoffoberflächen soweit auf Abstand gehalten werden können, damit eine Annäherung und somit eine Aggregation bzw. Destabilisierung des kolloidalen Systems verhindert

wird[89]. GRASSO et al.[86] erläuterte in seinem Übersichtsartikel zwei physikalische Ursachen für die sterische Abstoßung, auf welche in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird:

Effekt der Volumenbeschränkung durch Entropieverlust des Systems aufgrund der Einschränkung von Bewegungsfreiheitsgraden der adsorbierten Makromoleküle bei Verringerung des interpartikulären Volumens während der Annäherung, der von HESSELINK et al.[90, 91] erstmals quantitativ beschrieben wurde. Hierin sorgt die Kompression der Makromoleküle für den Verlust ihrer Konfigurationsentropie, welcher die wichtigste physikalische Ursache im Rahmen der repulsiven sterischen Hinderung darstellt, und führt damit zu Abstoßungskräften zwischen den Partikeln.

Mischungs- bzw. Osmotischer Effekt aufgrund der relativ hohen Konzentration an adsorbierten Makromolekülen in der Annäherungszone zwischen den Oberflächen, welcher mithilfe der sog. FLORY-KRIGBAUM-Theorie[92] quantitativ erfasst wurde. Hierin kann das Wechselwirkungsverhalten zwischen den adsorbierten Makromolekülen und den Molekülen des Lösungsmittels, welches durch die Annäherung der Partikeloberflächen eingeschränkt wird und folglich ebenso in einem Verlust an Konfigurationsentropie der Makromoleküle resultiert, als Ursache repulsiver Kräfte angeführt werden.

Der Erfolg einer sterischen Wechselwirkung ist maßgeblich von der Auswahl bzw. Qualität des verwendeten Lösungsmittels abhängig. In einem sog. »idealen« Lösungsmittel, auch als *theta* Lösungsmittel bezeichnet, findet keine Interaktion zwischen den adsorbierten Makromolekülen statt, da die Wechselwirkungen sowohl zwischen den Makromolekülen als auch mit dem Lösungsmittel ähnlich stark ausgeprägt sind. Im sog. »guten« Lösungsmittel bevorzugen die Makromoleküle den Kontakt zum Lösungsmittel und bilden repulsive Kräfte bei Annäherung aus, während in einem sog. »armen« Lösungsmittel der gegensätzliche Effekt zu anziehenden Kräften führt[93]. Zudem kann ein »armes« Lösungsmittel mit steigender Temperatur in ein »gutes« Lösungsmittel umgewandelt werden, da die Makromolekül-Lösungsmittel Wechselwirkungen maßgeblich von der Temperatur beeinflussbar sind. Für die Beschreibung weiterer Effekte zur Beeinflussung der sterischen Hinderung, wie z.B. die Art der Adsorption der Makromoleküle an die Oberfläche (physikalisch oder gefropft), die Dichte der Makromoleküle auf der Oberfläche (abhängig von deren Absorptionsstärke) oder die Struktur der Makromoleküle selbst, verweisen wir auf die einschlägige Literatur[94–100].

5 Herstellung und Prozessierung von AZO-Nanokristallen zu Dünnschichten

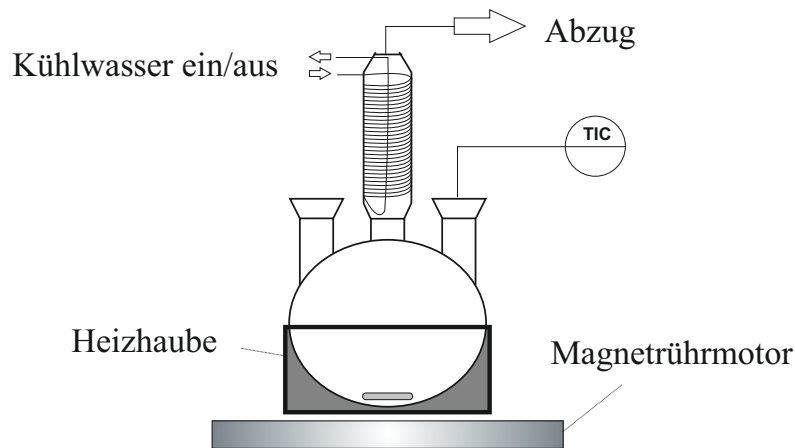
In diesem Kapitel erfolgt eine detaillierte Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Herstellungs-, Aufreinigungs-, Stabilisierungs-, Beschichtungs- sowie Trocknungsmethoden von AZO-Nanokristallen.

5.1 Synthese von AZO über die Benzylaminroute

Zur Herstellung von AZO-Nanokristallen kam die nicht-wässrige Sol-Gel Synthese über die Benzylaminroute (vgl. Abschnitt 3.2) zum Einsatz, in der die beiden pulverförmigen Edukte Zink-Acetylacetonat-Hydrat ($\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$, Aldrich) und Aluminiumisopropoxid ($\text{Al}(\text{OiPr})_3$, $\geq 98\%$, Aldrich) bei initialen Präkursor-Konzentrationen $6,25 \text{ g L}^{-1} \leq C_E \leq 25 \text{ g L}^{-1}$ und bei Prozesstemperaturen $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ im Reaktionsmedium Benzylamin (BnNH_2 , $\geq 99\%$, Merck) umgesetzt wurden. Hierin lag der molare Anteil des Aluminium-Präkursors stets bei $2,5 \text{ mol}\%$. Die Durchführung des Syntheseprozesses erfolgte in zwei ideal gerührten sowie beheizten Reaktorsystemen im Batch-Betrieb, deren Aufbau und Reaktionsführung in den nachfolgenden Teilabschnitten detailliert beschrieben werden.

5.1.1 Offener, ideal durchmischter Reaktor – OpenBatch

In Abbildung 5.1 ist der schematische Aufbau des offenen, ideal durchmischten Batch-Reaktors (*OpenBatch*) veranschaulicht. Das Reaktorsystem besteht im wesentlichen aus einem ideal gerührten 500 mL -Drehhalskolben, dessen Inhalt mittels PID-Regelung über eine an der Außenseite angebrachte Heizhaube im Temperaturbereich $T \leq 200^\circ\text{C}$ mit $\Delta T = 0.1^\circ\text{C}$ indirekt temperierbar ist. Zur Minimierung von Lösungsmittelverlusten durch austretende Lösungsmitteldämpfe, ist die einzige Öffnung des Reaktionsgefäßes mit einem auf $T = 21^\circ\text{C}$ temperierten Rückflusskühler, unter Abzug der Umgebungsluft, versehen. Die Reaktionsführung des *OpenBatch*-Systems startete mit Vorlage und langsamer Temperierung des Reaktionsmediums bei der Heizrate $\dot{T} = 5 \text{ K min}^{-1}$ bis zum Erreichen der gewünschte Reaktionstemperatur T_R , um ein Überschwingen des PID-Reglers zu vermeiden. Anschließend wurde der Beginn der Synthesereaktion $t_R = 0$ durch Zugabe der Edukte über einen Seitenstutzen des Glaskolbens initiiert. Die Entnahme und das abschließende Quenchen der Probe im Wasserbad erfolgte

Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des *OpenBatch*-Reaktorsystems

zu definierten Reaktionszeitpunkten $t_R > 0$. Dieses Reaktorsystem wurde aufgrund seiner einfachen Bedienbarkeit im Wesentlichen für die Untersuchungen zur Dispersionsstabilität von AZO in Kapitel 9 eingesetzt.

5.1.2 Geschlossener, ideal durchmischter Reaktor – *ClosedBatch*

Der schematische Aufbau des geschlossenen, ideal durchmischten Batch-Reaktorsystems (*ClosedBatch*) in Abbildung 5.2 zeigt einen geschlossenen Reaktorbehälter aus Edelstahl mit inertem Glaseinlass sowie dem maximalen Reaktorvolumen $V_{Rt} = 235\text{mL}$. Das Reaktorsystem wurde speziell für die Durchführung sowie zeitaufgelöste Untersuchung solvothemer Reaktionsprozesse bei Reaktionstemperaturen $T_R \leq 300^\circ\text{C}$ und einem Überdruck von bis zu $40\text{bar}_ü$ ausgelegt. Die direkte Temperierung des Reaktionsgemisches erfolgt über zwei Heizpatronen mit einer Leistung von jeweils $P_{el} = 150\text{W}$, um ein schnelles Aufheizen bei $\dot{T} > 30\text{Kmin}^{-1}$ zu erzielen. Die Heizpatronen fungieren zusätzlich als Stromstörer, um das Ausbilden einer Lufttrombe im Reaktorbehälter zu verhindern und somit eine verbesserte Durchmischung des Reaktionsgemisches zu gewährleisten. Die Reaktionstemperatur, der Reaktordruck sowie der Rührmotor werden über ein Prozessleitsystem (*LabView*, Fa. *National Instruments*) überwacht und geregelt. Die pulsationsarme Probenentnahme der flüssigen Proben erfolgt pneumatisch über eine Steigleitung durch Überdruck im Reaktorbehälter, wobei ein Nadelventil eine präzise Regelung des Volumenstroms ermöglicht. Da nicht alle Reaktionsbedingungen einen ausreichenden Behälterüberdruck für die vollständige Entleerung des Reaktorinhaltes erzeugen, sorgt ein externer Druckluftanschluss für den Ausgleich des Druckverlustes während des Probenentnahmeprozesses. Sicherheitsrelevante Maßnahmen am Reaktorsystem, wie der Einbau einer teflonbeschichteten Berstscheibe sowie der Einsatz einer Übertemperaturüberwachung, verhindern zudem die Überschreitung der zugelassenen Betriebsgrenzen und sorgen somit für zusätzliche Betriebssicherheit des Systems. Im Gegensatz zum *OpenBatch*-System,

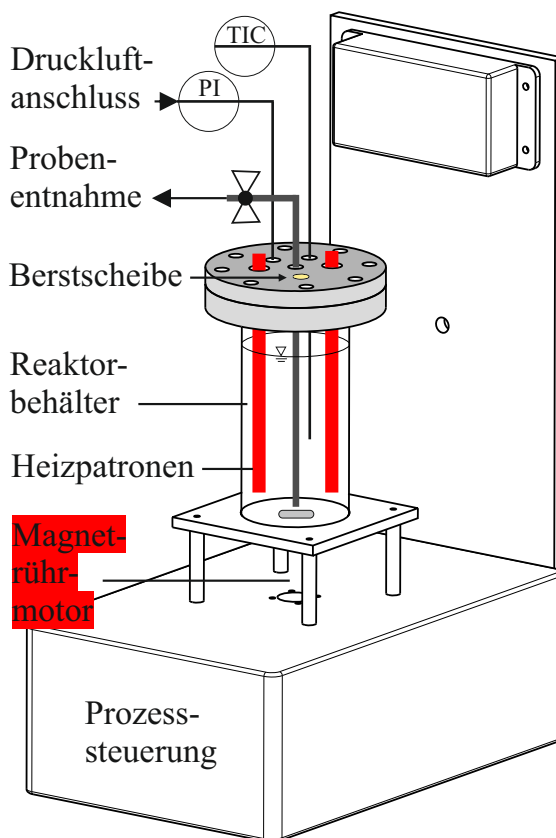


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau des ClosedBatch-Reaktorsystems

waren die Edukte im *ClosedBatch*-System dem Reaktionsgemisch konstruktionsbedingt noch vor Beginn der Aufheizphase zuzugeben. Die eigentliche Synthesereaktion startete ($t_R = 0$) anschließend beim Erreichen der gewünschten T_R . Während der kurzen Aufheizphase konnte keine vorzeitige Partikelbildung nachgewiesen werden, sodass die Dauer des Aufheizprozesses gegenüber der Gesamtprozessdauer t_R^∞ vernachlässigbar war. Das geschlossene Reaktorsystem kam im Wesentlichen bei der Entwicklung des verallgemeinerten Wachstumsmodells für AZO in Kapitel 7 sowie bei der Untersuchung des Wachstumsverhaltens von AZO bei geringen Reaktionskinetiken in Kapitel 8 zum Einsatz.

5.2 Aufreinigungs- und Charakterisierungsmethoden

Um der Messtechnik einen zeitaufgelösten on-line Zugang an den Syntheseprozess von AZO über die Benzylaminroute zu ermöglichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer post-synthetischer Aufreinigungsprozess entwickelt, welcher sowohl die limitierte Löslichkeit des Präkursors $\text{Zn}(\text{acac})_2$ bei $T_R < 50^\circ\text{C}$ als auch die hohe Korrosivität des Reaktionsmediums $\text{Bn}(\text{NH})_2$ gegenüber der verwendeten Messtechnik berücksichtigt. Hierzu sind in Abbildung

5.3 die Abfolge der eingesetzten Probenpräparationsschritte sowie deren assoziierten Messmethoden veranschaulicht.

Während dem laufenden Syntheseprozess bei $T_R \geq 80^\circ\text{C}$ befindet sich ausschließlich die kristalline AZO-Phase im Reaktionsmedium $\text{Bn}(\text{NH})_2$. Nach der zeitaufgelösten Probenentnahme bei $t_R < t_R^\infty$ und dem schnellen Quenchen im Wasserbad auf $T = 25^\circ\text{C}$, fällt der zum Zeitpunkt t_R noch nicht verbrauchte sowie schwerlösliche Präkursor $\text{Zn}(\text{acac})_2$ vollständig aus, sodass nun das kristalline Zweiphasengemisch $\text{AZO} | \text{Zn}(\text{acac})_2$ in $\text{Bn}(\text{NH})_2$ vorliegt. Anhand dieses Zweiphasengemisches ermöglichte die Quantitative Phasenanalyse (QPA) mithilfe der SAXS-Laborkamera (vgl. Kapitel 6) eine zeitaufgelöste Detektion des $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Konzentrationsverlaufes $C_{\text{Zn}(\text{acac})_2}(t_R)$ während der AZO-Synthese, worüber in Kapitel 7 ausführlich berichtet wird.

Der nachfolgende Waschprozess besteht aus zwei Aufreinigungsschritten: Im ersten Schritt wird $\text{Bn}(\text{NH})_2$ von der kristallinen $\text{AZO} | \text{Zn}(\text{acac})_2$ -Phase mittels Zentrifugation (Centrifuge 5430R, Eppendorf) für fünfzehn Minuten bei $7200 \times g$ und 20°C abgetrennt. Während des zweiten Prozessschrittes wird das in Ethanol (EtOH) lösliche $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mittels zweimaliger Waschung in EtOH unter Zentrifugation vollständig von der AZO-Phase separiert. Nach dem Waschprozess war es möglich die reine AZO-Phase in EtOH mithilfe der eingesetzten Messmethoden, wie DLS (Nano ZS, Fa. Malvern), TEM (Osiris ChemiStem, Fa. FEI) sowie den Röntgenstreuungsmethoden (SAXS) (vgl. Kapitel 6) umfassend zu charakterisieren, worüber in den Kapiteln 7 & 8 im Detail berichtet wird. Für TEM-Analysen wurden die Proben zunächst in EtOH stark verdünnt und anschließend auf einem TEM-Grid bei $T = 25^\circ\text{C}$ luftgetrocknet.

Für die zeitaufgelösten Erfassung des AZO-Konzentrationsverlaufes $C_{\text{AZO}}(t_R)$ mithilfe der gravimetrischen Analyse, wurden die AZO-Nanokristalle in einem weiteren Prozessschritt bei $T = 80^\circ\text{C}$ unter Umgebungsdruck in einem Ofen (UN260, Fa. Memmert) für 24h vollständig getrocknet und im Anschluss mit einer Hochpräzisionswaage (Secura 224-1S, Fa. Sartorius) gravimetrisch quantifiziert.

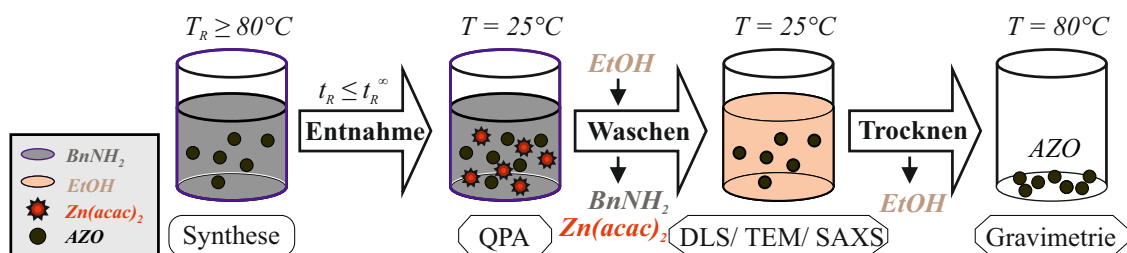


Abbildung 5.3: Schema über die Abfolge neu entwickelter Aufreinigungsschritte nach der Probenentnahme für das AZO-System, in welchem sowohl die Herausforderungen der zeitaufgelösten Charakterisierung des AZO-Syntheseprozesses über die Benzylaminroute als auch die spezifischen Anforderungen der assoziierten Analysemethoden berücksichtigt sind.

5.3 Sterischer Stabilisierungsprozess

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Dispersionsstabilität von AZO-Nanokristall Dispersionen (vgl. Kapitel 9) wurden, auf Grundlage verschiedener vorangegangener Arbeiten über die sterische Stabilisierung und Oberflächenmodifikation nanoskaliger Metalloxide mittels n-Carbonsäuren[101–106], die sterischen Stabilisatoren 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS, $\geq 99\%$, Merck), Oktansäure (Caprylsäure, $\geq 99\%$, Merck) und Hexansäure (Capronsäure zur Synthese, $\geq 99\%$, Merck) in Kombination mit den Lösungsmitteln $\text{Bn}(\text{NH})_2$, EtOH sowie demineralisiertem (VE)-Wasser für eine sterische Stabilisierung von AZO verwendet. Hierbei besitzt die Carboxylgruppe der eingesetzten Stabilisatoren eine negative Partiaalladung in wässrigen Systemen ($\text{pH} \sim 7$)[107], welche an die positiv geladene Kristalloberfläche von AZO adsorbiert. Die assoziierten Alkylgruppen sowie die drei polaren Oxogruppen von TODS sorgen für die sterische Hinderung zwischen den adsorbierten Kristalloberflächen von AZO. Da der Anteil des an der Oberfläche adsorbierenden Stabilisators w_{Stab} stets mit der Partikeloberfläche bzw. -masse skaliert, wurde die Konzentration an zugegebenem Stabilisator C_{Stab} stets auf die Partikelkonzentration der Ausgangsdispersion C_0 bezogen:

$$w_{\text{Stab}} = \frac{C_{\text{Stab}}}{C_0} \quad [-]. \quad (5.1)$$

Das hierbei verwendete Prozessschema für den sterischen Stabilisierungsprozess von AZO-Nanokristallen basiert auf der Arbeit von Zellmer et al.[22] und ist in Abbildung 5.4 schematisch dargestellt.

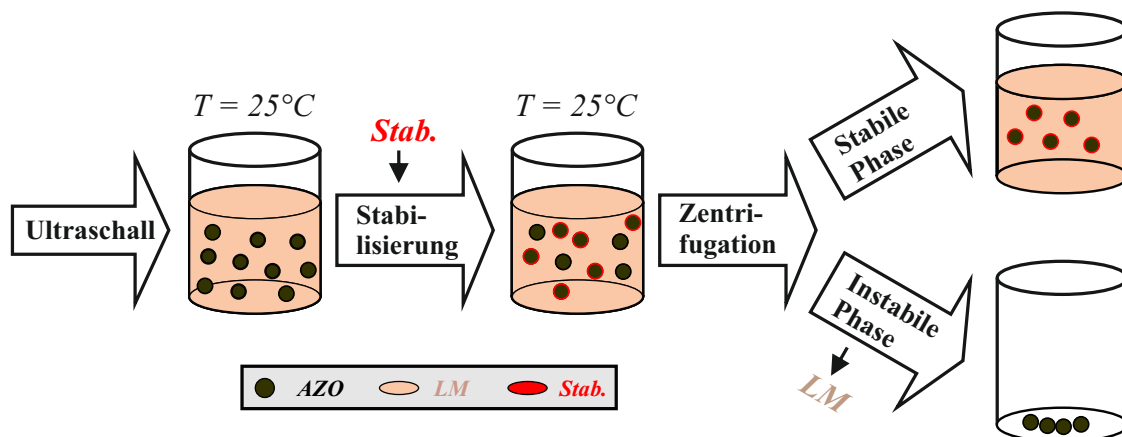


Abbildung 5.4: Schematische Abfolge des sterischen Stabilisierungsprozesses für das AZO-System

Ausgehend vom Waschprozess mit den entsprechenden zur Stabilisierung vorgesehenen Lösungsmitteln aus Abschnitt 5.2, wurde die AZO-Ausgangsdispersion im ersten Schritt für 5min

mit Ultraschall behandelt (Sonifier S-450, Fa. Branson Ultrasonics), um eine mögliche Aggregatbildung zu minimieren. Im zweiten Schritt erfolgte die Zugabe des Stabilisators, gefolgt von der Reaktion zwischen Stabilisator und Oberfläche unter ständigem Rühren für 24h bei $T = 25^\circ\text{C}$ sowie bei einer Drehzahl von 900rpm (HLC Heating-ThermoMixer, Fa. DITABIS). In Abhängigkeit des verwendeten *Stabilisator-Lösungsmittel (LM)*-Systems sowie der Menge an Stabilisator, bildeten sich nach der Stabilisierung zwei partikuläre Phasen aus: Eine stabile Phase auf nanoskaliger Ebene sowie zurückbleibende Aggregate auf der Mikrometer-Skala als instabile Phase. Die abschließende Trennung der beiden Phasen erfolgte mittels Zentrifugation (Centrifuge 5430R, Fa. Eppendorf), wobei die Separationszeit idealer Kugeln im Zentrifugalfeld nach STOKES t_{SK} mit nachfolgender Gleichung beschrieben wird:

$$t_{\text{SK}} = \frac{18 \eta_S s_{\text{max}}}{\Delta \rho X_S^2 \text{RCF}} \quad [\text{s}]. \quad (5.2)$$

Auf Basis von bekannten Parametern in Gleichung 5.2, wie der Dichtedifferenz zwischen Feststoff- und Flüssigphase $\Delta \rho$, der dynamischen Viskosität der Flüssigphase η_S , des maximalen Sedimentationsweges der Partikel s_{max} sowie der relativen Zentrifugalkraft RCF, lässt sich die Mindestzeitdauer der Zentrifugation $\Delta t_C \geq t_{\text{SK}}$ über die Festsetzung einer Trennkorngröße X_S berechnen. Nach erfolgter Separation bestand die stabile Phase ausschließlich aus sterisch stabilisierten AZO-Nanokristallen mit $d_K < X_S$, da hierfür stets die Gültigkeit der Gesetzmäßigkeiten nach STOKES angenommen wurde.

5.4 Beschichtungs- und Trocknungsverfahren

In diesem Abschnitt werden nachfolgend die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Beschichtungsverfahren aus der Flüssigphase inklusive Substratvorbehandlung, das darauf folgende Trocknungsverfahren sowie deren wesentlichen Einflussparameter für die Herstellung partikulärer Dünnschichten aus AZO-Nanokristallen detailliert erläutert.

5.4.1 Beschichtungsverfahren

Die Erstellung eines Dünnschichtfilms mithilfe von diversen Beschichtungsverfahren setzt stets die Materialauswahl sowie die Vorbehandlung des Substrates bzw. der Substratoberfläche voraus. Als Substratmaterial wurden Objektträger aus Borosilikatglas (Menzel Deckgläser, Thermo Fischer Scientific) mit den Abmessungen $76 \times 26 \times 1 \text{mm}$ verwendet, die auf eine einheitlich symmetrische Beschichtungsfläche von $16 \times 16 \text{mm}$, unabhängig des verwendeten Beschichtungsverfahrens, zugeschnitten wurden. Glas eignet sich besonders als Werkstoff für optoelektronische Bauelemente, da es im allgemeinen eine chemische Inertheit, eine hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich sowie eine Hochtemperaturfestigkeit aufweist. Das angewandte Verfahren zur Substratvorbehandlung folgte einem bereits etablierten Reinigungsverfahren des

Lichttechnischen Instituts, das eine optimale Benetzbarkeit der Ethanol-basierten Partikeldispersion gewährleisten soll. Hierzu wurden die Substrate in einem ersten Schritt mittels Aceton im Ultraschallbad für 5min vorbehandelt, bevor derselbe Vorgang mit dem LM Isopropanol zweimal wiederholt wurde. Nach einer vollständigen Trocknung bei Raumtemperatur, erfolgte für eine Dauer von 2min die restlose Entfernung unerwünschter organischer Oberflächenverschmutzung durch ein Sauerstoffplasma im Plasmaverascher (Nano, Diener Electronic). Da die Plasmabehandlung reversibel ist und nach der Behandlung nur für einen bestimmten Zeitraum von etwa 60min anhält, war die Durchführung des Beschichtungsvorganges auf diesen Zeitrahmen begrenzt.

In den nachfolgenden Abschnitten wird kurz auf die verwendeten Beschichtungsmethoden *Drop-Casting*, *Dip-Coating* sowie *Spin-Coating* aus der Flüssigphase und deren wesentlichen Einflussparameter eingegangen.

Drop-Casting

Das *Drop-Casting*-Verfahren stellt eine einfache und günstige Beschichtungsmethode ohne größeren apparativen Aufwand dar, die durch Aufbringung eines definierten Volumens einer Lösung auf eine ebene Substratoberfläche mittels Tropfenabwurf (1, engl. *drop casting*), der Benetzung der Substratoberfläche (2) sowie abschließender LM-Verdunstung (3) einen Dünnsfilm erzeugt[108, 109], wie in Abbildung 5.5 schematisch aufgezeigt wird. Die wesentlichen

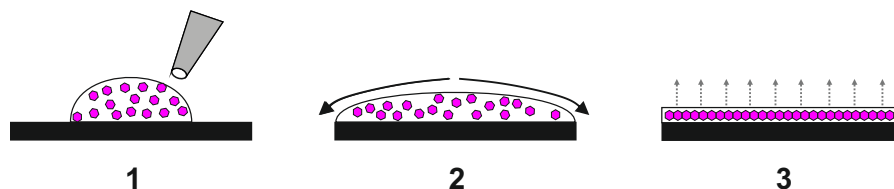


Abbildung 5.5: Schematische Abfolge des Drop-Casting Verfahrens: Probenaufgabe (1), Benetzung der Substratoberfläche (2), LM-Verdunstung (3).

Einflussparameter auf die Filmbildung stellen in diesem Verfahren die Viskosität bzw. Aufgabekonzentration der Suspension, das Aufgabevolumen, die Benetzbarkeit des Substrates sowie die Fallhöhe des Tropfens dar, wobei die drei letzteren über den gesamten Versuchszeitraum konstant gehalten wurden. Das Aufbringen der Suspension erfolgte bei konstanter Fallhöhe von 10cm, konstantem Aufgabevolumen von 40 μ L sowie vollständiger Benetzung des Substrates mittels einer 50 μ L-Pipette (Research Plus, Eppendorf). Der Film bildete sich unter Einfluss der Kapillarkräfte bei Variation der mittels TODS stabilisierten AZO-Ausgangskonzentrationen im Bereich $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ und anschließender Kontaktrocknung für 1min bei 80°C.

Dip-Coating

Das *Dip-Coating*-Verfahren erzeugt Dünnschichten aus der Flüssigphase in drei aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten, welche schematisch in Abbildung 5.6 dargestellt sind: Die konvektive Benetzung der Substratfläche durch vollständiges Eintauchen in die Flüssigkeit mit einer definierten Dip-Geschwindigkeit (1), dem Haltevorgang mit definierter Verweilzeit zur diffusionsgesteuerten Oberflächenbenetzung (2) und dem abschließenden Herausziehen bei gleichbleibender Dip-Geschwindigkeit (3). Die eigentliche Filmbildung erfolgt hierbei mit der Ausbildung und anschließender konvektiver Teilablösung der viskosen Grenzschicht sowie der simultanen Verdunstung des LM während des letzten Verfahrensschrittes, worin die Dip-Geschwindigkeit, die Viskosität bzw. Partikelkonzentration der Ausgangsdispersion, die Benetzungseigenschaften sowie die Erdbeschleunigung die wesentlichen Einflussparameter darstellen [110–112]. Die AZO-Dünnschichten wurden im Dip-Coater (ND-2D/3D Multi Axis, Na-

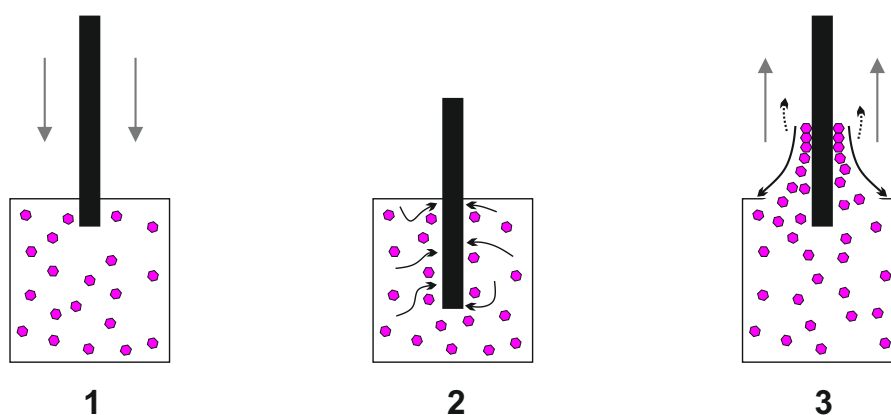


Abbildung 5.6: Schematische Abfolge des Dip-Coating Verfahrens: Eintauchen des Substrates bei konstanter Dip-Geschwindigkeit (1), Haltevorgang mit definierter Verweilzeit inkl. Oberflächenbenetzung (2), Herausziehen bei konvektiver Teilablösung der Grenzschicht sowie simultaner LM-Verdunstung (3).

detect) bei konstanter Temperatur von 20°C , der rel. Luftfeuchte von 30%, unter Variation der Dip-Geschwindigkeiten im Bereich $100 - 1000\text{min}^{-1}$ und der AZO-Ausgangskonzentrationen im Bereich $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ erzeugt. Nach Beenden des dritten Verfahrensschrittes wurde das LM durch eine fünfzehnminütige Konvektionstrocknung an der Substrathalterung entfernt.

Spin-Coating

Das *Spin-Coating*-Verfahren, zu deutsch Rotationsbeschichtung, stellt eine weit verbreitete Methode zur Dünnschichtherstellung aus der Flüssigphase dar, das im Vergleich zum Dip-Coating (mehrere mL) nur eine sehr geringe Probenmenge von etwa $40\mu\text{L}$ pro Beschichtungsvorgang benötigt. Das Verfahren besteht im allgemeinen aus einer Abfolge von vier Schritten (1–4),

die in Abbildung 5.7 schematisch illustriert sind: Der Probenaufgabe mit einer definierten Ausgangskonzentration C_S (1), dem Anfahrprozess inklusive vollständiger Benetzung der Substratoberfläche (2), dem Abschleudern überflüssiger Probe unter konstanter Spin-Drehzahl ω (3) sowie der abschließenden Verdunstung des LM, ggf. unter Energieeintrag, (4)[111]. In diesem Verfahren stellen ω und die Viskosität bzw. die Ausgangskonzentration C_S die wesentlichen Einflussparameter auf die Filmbildung dar, wohingegen die zu Beginn aufgetragene Flüssigkeitsmenge, die Beschleunigung bis zum Erreichen der finalen Spin-Drehzahl sowie die Beschichtungsdauer nur geringfügige Einflüsse haben[113]. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte

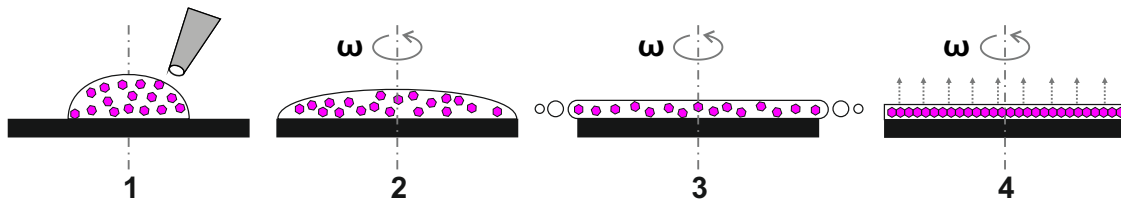


Abbildung 5.7: Schematische Abfolge des Spin-Coating Verfahrens: Probenaufgabe (1), Anfahrprozess inkl. Benetzung (2), Abschleudern (3), LM-Verdunstung (4).

die Beschichtung der über Vakuum am Spin-Coater (Labspin 6, Süss) fixierten Substrate zunächst durch Aufgabe von $40\mu\text{L}$ einer mittels TODS stabilisierten AZO-Ausgangsdispersion im Konzentrationsbereich $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 25\text{gL}^{-1}$, gefolgt vom Anfahrprozess unter konstanter Beschleunigung ($1000\text{min}^{-1}\text{s}^{-1}$) bis zum Erreichen einer konstanten Ziel-Drehzahl, dem anschließenden Abschleudern unter Variation der Spin-Drehzahl im Bereich $500 - 8000\text{min}^{-1}$ für eine Zeitdauer von 30s sowie einer abschließenden Kontakttrocknung für 1min bei 80°C zur Entfernung des LM.

5.4.2 Trocknungsverfahren

Nachdem das niedrig siedende LM Ethanol ($T_S \approx 78^\circ\text{C}$) durch Kontakt- bzw. Konvektionstrocknung im Anschluss des Beschichtungsverfahrens vollständig entfernt wurde, erfolgte die Entfernung des hoch siedenden Stabilisators TODS ($T_S \approx 140^\circ\text{C}$ bei 2mbar) mittels Vakuumtrocknung in einem nachgeschalteten Trocknungsverfahren. Die Trocknungskammer bestand aus einem 250mL -Exsikkator mit Druckanzeige, in dem über eine angeschlossene Pumpe (Duo 6, Pfeiffer) Vakuum erzeugt wurde. Die Temperierung der Trocknungskammer erfolgte über einen Ofen (UN260, Memmert). Die Bestimmung der Trocknungsdauer, die für eine vollständige Entfernung von TODS benötigt wird, erfolgte auf Basis von empirisch ermittelten Systemgrößen aus Abbildung 5.8, wie die Entlüftungsdauer sowie der Zieldruck. Die Abbildung 5.8 zeigt die Druckverläufe des trockenen (0mL) sowie mit $0, 25\text{mL}$ und 1mL Ethanol (LM) beladenen Substrates in der Trocknungskammer während des Entlüftungsprozesses über der Zeit bei konstanter Temperatur von 25°C . Für das trockene Substrat konnte bereits nach 60s ein minimaler Druck von $0,2\text{mbar}$ erreicht werden, während die Zeitdauern

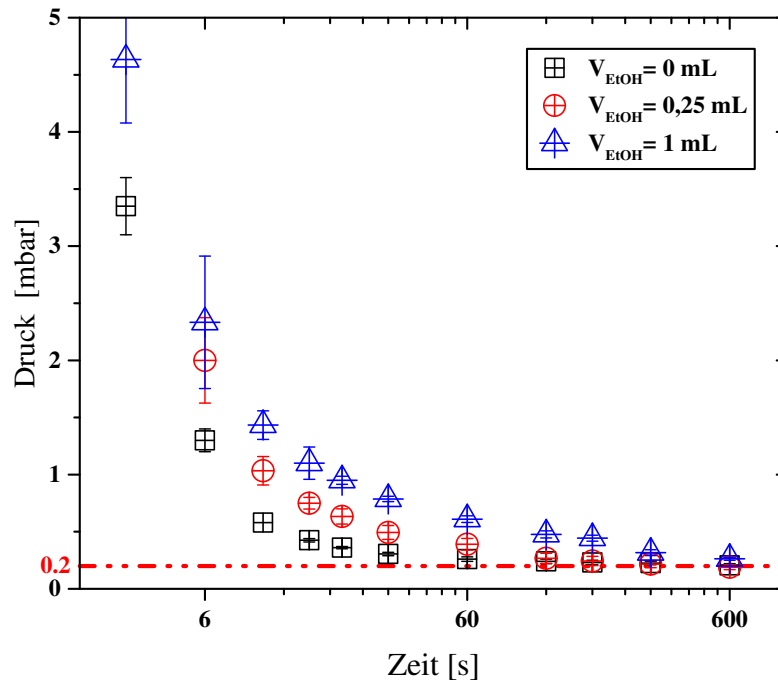


Abbildung 5.8: Zeitabhängige Druckverläufe eines jeweils trockenem (0mL), mit $0,25\text{mL}$ und 1mL Ethanol beladenen Substrates innerhalb der Trocknungskammer während des Entlüftungsvorganges.

mit 100s bzw. 600s für die mit Ethanol beladenen Substrate mit zunehmendem Volumen aufgrund des Verdunstungsprozesses stetig anstieg. Auf Basis der Daten konnte einerseits der Zieldruck des verwendeten Systems bei $0,2\text{mbar}$ festgelegt werden, der einen wichtigen Indikator zur Feststellung einer vollständigen Entfeuchtung der AZO-Dünnschichten darstellte, und andererseits wurde die Gesamtdauer bis zum Erreichen dieses Zieldruckes als minimal benötigte Trocknungsdauer definiert. Damit war der zeitliche Trocknungsverlauf des verwendeten Vakuum-Systems für Volumina $\geq 0,25\text{mL}$ sehr gut detektierbar. Aufgrund der sehr geringen Menge an TODS ($\ll 0,25\text{mL}$) innerhalb des zu trocknenden Dünnschichten war für die untersuchten Dünnschichten auch bei höheren Trocknungstemperaturen $\leq 140^\circ\text{C}$ kein Unterschied im Vergleich zum zeitlichen Druckverlaufes des trockenem Substrates aus Abbildung 5.8 detektierbar. Die demzufolge festgelegten Trocknungsbedingungen für eine vollständige Entfeuchtung der AZO-Dünnschichten mit einer Trocknungsdauer von 300s bei 140°C und $0,2\text{mbar}$ lagen stets im Siedebereich von TODS ($T_S \approx 140^\circ\text{C}$ bei 2mbar).

6 Charakterisierung von AZO mithilfe von Röntgenstremethoden

Zur experimentellen Charakterisierung der Partikeleigenschaften von AZO-Nanokristallen mithilfe von Röntgenstremethoden kamen eine am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik (IMVM) entwickelte, modifizierte sowie bereits erfolgreich erprobte *Kratky-Kamera* aus den Arbeiten von Goertz[114] und Gutsche[115] sowie eine kommerziell erworbene *Xeuss 2.0*-Laborkamera (Fa. Xenocs) am IMVM zum Einsatz. In den nachfolgenden Abschnitten stehen die wesentlichen Unterschiede der beiden verwendeten SAXS-Laborkamerasysteme im Bezug auf den Aufbau, der Funktionsweise sowie der Datenaufbereitung im Mittelpunkt.

6.1 Aufbau und Funktionsweise der SAXS-Laborkamerasysteme

Im folgenden Teilabschnitt werden sowohl der Aufbau der beiden verwendeten SAXS-Kameras, welcher die Beschreibung der wichtigsten Bestandteile beinhaltet, als auch deren Funktionsweisen näher erläutert. Für weiterführende Details zur verwendeten *Kratky-Kamera* wird auf die Dissertationen von Goertz[114], Gutsche[115] und Meier[116] verwiesen. Der schematische Aufbau der *Kratky-Kamera* sowie der *Xeuss 2.0* sind in Abbildung 6.1 einander gegenübergestellt, worin das wesentliche Unterscheidungsmerkmal beider Systeme in der unterschiedlichen Geometrie des von der Röntgenquelle erzeugten Strahlenprofils liegt. Während die *Kratky-Kamera* mittels einer klassischen Röntgenröhre mit Kupfer-Festanode (KFL-Cu-2-K, Siemens AG) und einer Leistung von $P_{el} = 1,2kW$ ein strichförmiges Strahlenprofil mit den Abmessungen $12mm \times 0,5mm$ erzeugt, generiert die Cu-Mikrofokusquelle (GeniX^{3D}, Xenocs) der *Xeuss 2.0* einen $8mm \times 8mm$ Punktfokus mit einer Gesamtleistung von $P_{el} = 30W$.

Die Einstellung der Cu-K α -Wellenlänge mit $\lambda = 0,154nm$ sowie die Festlegung der entsprechenden Fokusebene für den monochromatischen sowie fokussierenden Primärstrahl erfolgt im *Kratky*-System über einen elliptisch gekrümmten Göbel-Spiegel[117] (AXO Dreden GmbH) und an der *Xeuss 2.0* über eine Röntgenoptik (FOX_{3D}-Cu₁₂_INF-Optik, Xenocs), welche ausschließlich die Cu-K α -Linie passieren lässt und die weiteren Energien des Röntgenbremspektrums absorbiert. Die Fokusebene des Cu-K α -Primärstrahls liegt im *Kratky*-Systems auf der Detektorebene, wohingegen sie in der *Xeuss 2.0* im Unendlichen liegt.

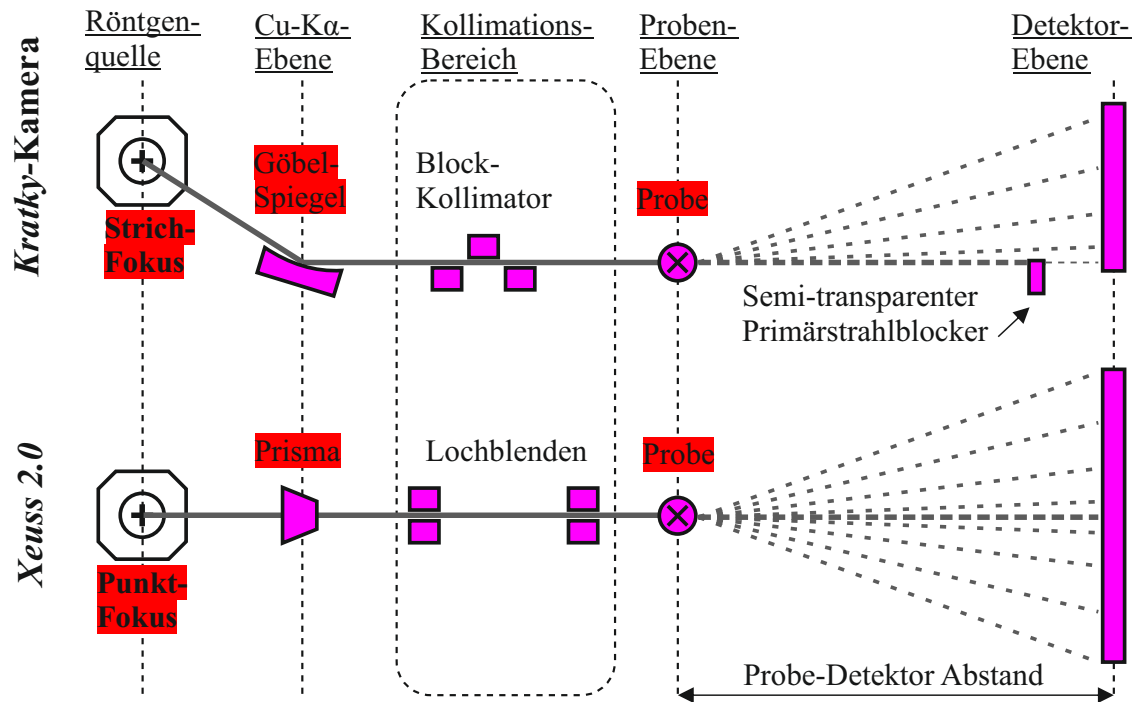


Abbildung 6.1: Schematische Gegenüberstellung des Aufbaus der verwendeten Röntgenstreu-Laborkamerasysteme: Die *Kratky-Kamera* (IMVM) und das *Xeuss 2.0*-System (Xenocs).

Nach der Erzeugung, der Monochromatisierung auf die Cu-K α -Wellenlänge sowie der Fokussierung, erfolgt die Kollimation des Primärstrahls, bevor er auf die Probe trifft. Die Kollimation ermöglicht im Allgemeinen die Einstellbarkeit eines definierten Strahlenprofils bei gleichzeitiger Minimierung der Divergenz durch die effektive Entfernung störender Streustrahlung [118]. Im *Kratky*-System findet hierfür ein Block-Kollimationssystem [119] mit starrem Strahlenprofil Anwendung ($12\text{mm} \times 0,5\text{mm}$), während in der *Xeuss 2.0* zwei nicht streuende Lochblenden (engl. *scatterless slits*) mit einem variabel einstellbaren Primärstrahldurchmesser von $0,25 - 8\text{mm}$ verbaut sind. Die einstellbare Primärstrahlgeometrie der *Xeuss 2.0* erlaubt zudem die Regelung der Primärstrahlintensität und der Winkelauflösung ($\Delta q, q_{\min}$), während der minimal auflösbare Streuvektor im *Kratky*-System mit $q_{\min} = 0,016\text{nm}^{-1}$ nicht veränderbar ist.

Die verwendeten Probenhalter erlauben bei beiden Systemen eine Belichtung von Partikeldispersionen und Pulvern. Die in der Probenkammer des *Xeuss 2.0*-Systems verbauten Schrittmotoren sowie die dazugehörigen Probenhalter ermöglichen darüber hinaus eine automatisierte Messung mehrerer Proben und bieten, neben der klassischen Transmissions-Messkonfiguration, die Möglichkeit zur Vermessung von partikulären Dünnschichten unter streifendem Einfall (engl. *Grazing Incidence* (GI)) [120]. Hierbei ist die zu wählende Messkonfiguration von der Transmissivität der zu untersuchenden Proben hinsichtlich des auf die Probe auftreffenden Primärstrahls (\vec{k}_0) abhängig, wie in Abbildung 6.2 schematisch aufgezeigt wird.

Für Röntgenstrahlung durchlässige Proben, wie verdünnte Dispersionen, Pulver sowie dünne Polymerfilme, fällt die Wahl auf die klassische Transmissions-Anordnung, in der die transmittierte Primärstrahlung das Streuzentrum ($q = 0$, $2\Theta = 0$) für die Streustrahlung (\vec{k}) auf der Proben-Rückseite bildet. Für partikuläre Dünnschichten hingegen, welche aufgrund ihres Substrates bzw. ihrer Mehrschicht-Struktur für Röntgenstrahlung nur stark eingeschränkt durchlässig bzw. undurchlässig sind, ist das Prinzip der totalen Reflexion unter streifendem Einfall zu verwenden. Dabei ist das von der Schichteigenschaft abhängige Kriterium der totalen Reflexion bei Verwendung eines kritischen Einfall-Winkels α_c des Primärstrahl (\vec{k}_0) erfüllt, worin die ebenfalls unter dem Reflexionswinkel α_c reflektierte Primärstrahlung (\vec{k}_c) bei vernachlässigbaren Intensitätsverlusten erneut austritt und als sog. *Yoneda-Peak* das Streuzentrum für die Streustrahlung in q_Y - sowie q_Z -Richtung bildet.

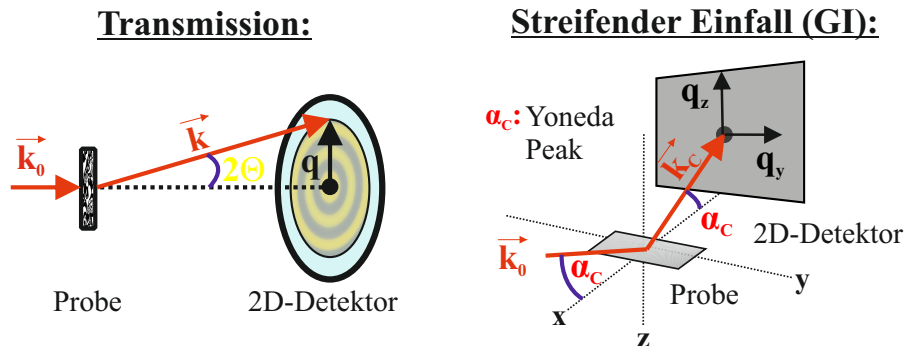


Abbildung 6.2: Schematische Gegenüberstellung der beiden grundsätzlichen Messkonfigurationen für Röntgenstreumethoden: Die Transmissions-Anordnung für transmissive Proben sowie die Methode mit streifendem Einfall (GI) für nicht transmissive Proben.

Die Detektion der Streustrahlung erfolgt im *Kratky*-System bei einem festen Probe-Detektor Abstand von 1240mm mit einem Pilatus 100K-S Online Detektor (Dectris) auf einer Detektorfläche von $83\text{mm} \times 33\text{mm}$ bei einer Pixelgröße von $0,172\text{mm}$. Hierbei fungiert eine semi-transparente Kupferfolie als Primärstrahlblocker, um einerseits eine Überbelichtung des Detektors durch den transmittierten Primärstrahl zu vermeiden und andererseits die Festlegung des Bezugspunktes ($q = 0$) sowie die Normierung des Streusignals sicherzustellen. Der im *Xeuss 2.0*-System verbaute Pilatus 300K-S Online Detektor (Dectris) mit einer Fläche von $83\text{mm} \times 99\text{mm}$ sowie derselben Pixelgröße von $0,172\text{mm}$ arbeitet ohne Primärstrahlblocker und ist zudem entlang des Strahlengangs verfahrbar, sodass verschiedene Probe-Detektor Abstände im Bereich von $80 - 2500\text{mm}$ und damit variable Winkelauflösungen (Δq , q_{\min}) bei konstanter Pixeldichte des Detektors einstellbar sind.

6.2 Datenaufbereitung zur Erzeugung der SAXS-Streukurve

Im nachfolgenden Teilabschnitt wird die Aufbereitung der Streurohdaten für die beiden eingesetzten *Kratky*- und *Xeuss 2.0*-Laborkamerasyteme aufgezeigt, ausgehend von der 2D-Bilddatei des Detektors bis hin zur verwertbaren 1D-SAXS-Streukurve für Vielteilchensysteme aus Gleichung 2.10. Hierzu sind die vom Detektor aufgenommenen 2D-Bilddateien der *Kratky*- (a) und der *Xeuss 2.0*-Kamera (b) bei der klassischen Transmissions-Messkonfiguration sowie das Streusignal der *Xeuss 2.0* nach der GI-Methode (c) in den Abbildungen 6.3(a–c) gegenübergestellt.

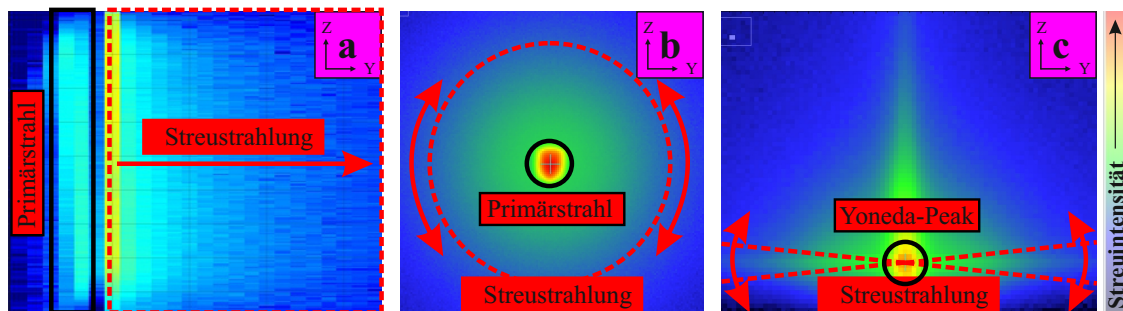


Abbildung 6.3: Gegenüberstellung der 2D-Detektor-Bildsignale für die Transmissions-Anordnung des *Kratky*- (a) und *Xeuss 2.0*-Systems (b) sowie für die GI-Anordnung der *Xeuss 2.0*-Kamera (c).

Die Bilddatei der *Kratky*-Kamera in Abbildung 6.3(a) zeigt sowohl den mittels semi-transparentem Primärstrahlblocker abgeschwächten Strichfokus des transmittierten Primärstrahls als auch das in Y-Richtung gerichtete Streusignal mit abnehmender Intensität. Die Streuintensität wurde durch Aufintegration der einzelnen Detektor-Bildpunkte in Z-Richtung erhalten und dabei den jeweiligen Streuwinkeln bzw. Streuvektoren in Y-Richtung innerhalb des Streustrahlungsbereiches zugeordnet. Im Anschluss wurden die Streudaten auf die Primärstrahlintensität normiert und ein Hintergrundabzug durchgeführt, um die Unabhängigkeit der Signalintensität sowohl von der Proben-Absorption als auch vom verwendeten Hintergrund (z.B. Lösungsmittel, Grundrauschen des Detektors usw.) sicherzustellen. Abschließend war aufgrund des Strichfokusses der *Kratky*-Kamera eine Entschmierung nach der direkten Methode nach Singh et al.[121] durchzuführen. Für weiterführende Informationen zur Datenaufbereitung bezüglich der *Kratky*-Kamera wird auf die Dissertationen von Goertz[114] und Gutsche[115] verwiesen.

Das Detektorsignal der *Xeuss 2.0*-Kamera in der Transmissions-Anordnung zeigt in Abbildung 6.3(b) den ungeblockten Punktfokus des transmittierenden Primärstrahls (Streuzentrum) sowie die, ausgehend vom Streuzentrum, radialsymmetrisch nach außen gerichtete Streustrahlung. Hierbei erfolgt die Erfassung der Streudaten über eine azimutale Integration der radial

angeordneten Intensitätswerte. In der GI-Anordnung der *Xeuss 2.0*-Kamera in Abbildung 6.3(c) ist das Streusignal hingegen nicht radialsymmetrisch um das Streuzentrum (Yoneda-Peak) angeordnet, sodass ausschließlich eine azimutale Integration der Streudaten im Winkelbereich von $5 - 10^\circ$ in Y-Richtung denselben Informationsgehalt besitzt, wie bei der klassischen Transmissions-Anordnung. Die Prozessierung der *Xeuss 2.0*-Rohdaten, inkl. der azimutalen Integration, der Normierung auf die Primärstrahlintensität sowie dem Hintergrundabzug, erfolgte über die Software *Foxtrot*[®] (Soleil Synchrotron).

Nach der Rohdaten-Prozessierung erfolgte die Auswertung der somit erhaltenen 1D-SAXS-Streukurve beider Kamerasysteme durch Verwendung der Software *IgorPro*[®] (Version 8.04, WaveMetrics) sowie dem darin enthaltenen Softwarepaket *Irena*[®] (Version 2.68)[122].

7 Entwicklung eines zeitaufgelösten Wachstumsmodells zur Entstehung von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute¹

In diesem Kapitel soll der zeitaufgelöste Zugang geeigneter Messtechniken an die nicht-wässrige Sol-Gel-Synthese von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute ein detailliertes Verständnis über den zeitlichen Ablauf der dabei stattfindenden Partikelbildungs- und Wachstumsmechanismen vermitteln. Die Entwicklung eines Untersuchungskonzeptes für zeitaufgelöste Partikelbildungs- und Wachstumsvorgänge von AZO im nanoskaligen Bereich zwischen 10 – 75nm, unter Verwendung der nicht-invasiven sowie labor-basierten *Kratky*-Kamera aus Abschnitt 6.1, steht hierbei im Mittelpunkt der Untersuchungen. Dazu war eine Anpassung des Herstellungsprozesses von AZO in Richtung niedriger Prozesstemperaturen ($\ll 200^\circ\text{C}$) nötig, um eine höhere Auflösung der zeitabhängigen Partikelbildungsprozesse bei geringeren Prozessgeschwindigkeiten zu erzielen.

Im Detail wird in Abschnitt 7.1 der zeitaufgelöste Verbrauch des Zink-Präkursors während der Synthese mittels quantitativer Phasenanalyse (QPA) ermittelt und anhand gravimetrischer Analysen hinsichtlich der Prozesskinetik pseudo-erster Ordnung für den Gesamtprozess validiert. Darüber hinaus werden auf Basis der Kinetik-Daten und weiteren SAXS- und TEM-Untersuchungen zeitliche Änderungen in der Partikelform und -größe (vgl. Abschnitte 7.2 & 7.3) sowie in den fraktalen Eigenschaften (vgl. Abschnitt 7.4) aufgezeigt, welche zur Entwicklung eines verallgemeinerten Wachstumsmodells von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute in Abschnitt 7.5 führen.

¹Inhalte dieses Kapitels wurden in nachfolgender Referenz veröffentlicht und für diese Dissertation angepasst: J. Ungerer, A.-K. Thurm, M. Meier, M. Klinge, G. Garnweitner, and H. Nirschl, “Development of a growth model for aluminum-doped zinc oxide nanocrystal synthesis via the benzylamine route,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 21, no. 5, pp. 106, May 23, 2019.

7.1 Kinetikmodell zur Beschreibung des Wachstums von AZO-Nanokristallen

In diesem Abschnitt wurde die QPA-Methode unter Verwendung unserer institutseigenen *Kratky*-Laborkamera (vgl. Abschnitt 2.6) eingesetzt, um zunächst den Verbrauch des Zink-Präkursors $\text{Zn}(\text{acac})_2$ während des Reaktionsprozesses zeitaufgelöst nachzuverfolgen und damit quantitative Einblicke in die Kinetik der Partikelbildungsmechanismen, unabhängig von der Partikelmorphologie der AZO-Nanokristalle, zu erlangen.

Zur Bestimmung der Konzentration des zuvor bei Raumtemperatur ausgefällten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Präkursors (vgl. Abschnitt 5.2) im Lösungsmittel BnNH_2 mittels QPA-Analyse war jedoch zuerst eine Kalibrierung der SAXS-Laborkamera nötig, da für die theoretische Beschreibung des linearen Zusammenhangs der Streuintensität der $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Phase $I_{\text{Zn}(\text{acac})_2}^{\{hkl\}}$ und der zugehörigen Massenkonzentration $C_{\text{Zn}(\text{acac})_2}$ im dispersen Referenzsystem $\text{Zn}(\text{acac})_2 \mid \text{BnNH}_2$ ein Großteil der Größen in Gleichung 2.23 empirisch schwer zugänglich sind. Hierzu wurden SAXS-Streudaten von $\text{Zn}(\text{acac})_2 \mid \text{BnNH}_2$ in einem vorgegebenen Konzentrationsbereich $6,13 \text{ g L}^{-1} \leq C_{\text{Zn}(\text{acac})_2} \leq 17,65 \text{ g L}^{-1}$ aufgenommen, sodass Bragg-Reflexe im Streuwinkelbereich $2\Theta = 13^\circ - 17^\circ$, wie in Abbildung 7.1(a) abgebildet, beobachtet wurden. Eine Erweiterung des Konzentrationsbereiches in Richtung höherer Partikelkonzentrationen konnte aufgrund der schnell ansteigenden Viskosität der Proben nicht berücksichtigt werden. In Abbildung 7.1(a) nimmt die Streuintensität mit abnehmender $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Konzentration bis zum Erreichen der Hintergrundstreuung des reinen Lösungsmittels BnNH_2 ab. Folglich konnten die sichtbaren Bragg-Reflexe im Winkelbereich $13^\circ \leq 2\Theta \leq 17^\circ$ eindeutig der kristallinen $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Phase zugeordnet werden.

Verknüpft man nun die maximalen Streuintensitäten des dominanten Bragg-Reflexes bei $2\Theta = 16^\circ$ (gestrichelte Linie) mit der jeweils zugehörigen $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Konzentration, ergab sich eine lineare Abhängigkeit zwischen den beiden Größen bei einem sehr hohen Bestimmtheitsmaß ($R^2 = 98\%$), welche in Abbildung 7.1(b) veranschaulicht ist. Auf Basis dieser linearen Beziehung, die ebenso in Gleichung 2.23 verankert ist, konnte einerseits die allgemeine Gültigkeit der verwendeten SAXS-Methode hinsichtlich der quantitativen Bestimmung von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in reinem BnNH_2 nachgewiesen und andererseits mit Gleichung 7.1 eine lineare Kalibrierfunktion zur quantitativen Beschreibung der $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Konzentration $C_{\text{Zn}(\text{acac})_2}$ in Abhängigkeit der Streuintensität $I_{\text{Zn}(\text{acac})_2}^{2\Theta=16^\circ}$ des Bragg-Reflexes bei $2\Theta = 16^\circ$ für das kristalline Referenzsystem $\text{Zn}(\text{acac})_2 \mid \text{BnNH}_2$ abgeleitet werden.

$$C_{\text{Zn}(\text{acac})_2} = (259 \pm 7\%) \cdot I_{\text{Zn}(\text{acac})_2}^{2\Theta=16^\circ} \quad [\text{g L}^{-1}] \quad (7.1)$$

Basierend auf den Arbeiten von Zellmer et al.[22], Soofivand et al.[123], Kelchtermans et al.[124] und Pinna et al.[125] wurde die Annahme getroffen, dass die Bragg-Reflexe des kristallinen AZO ($2\Theta > 30^\circ$) die hierbei untersuchten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Reflexe bei $13^\circ \leq 2\Theta \leq 17^\circ$

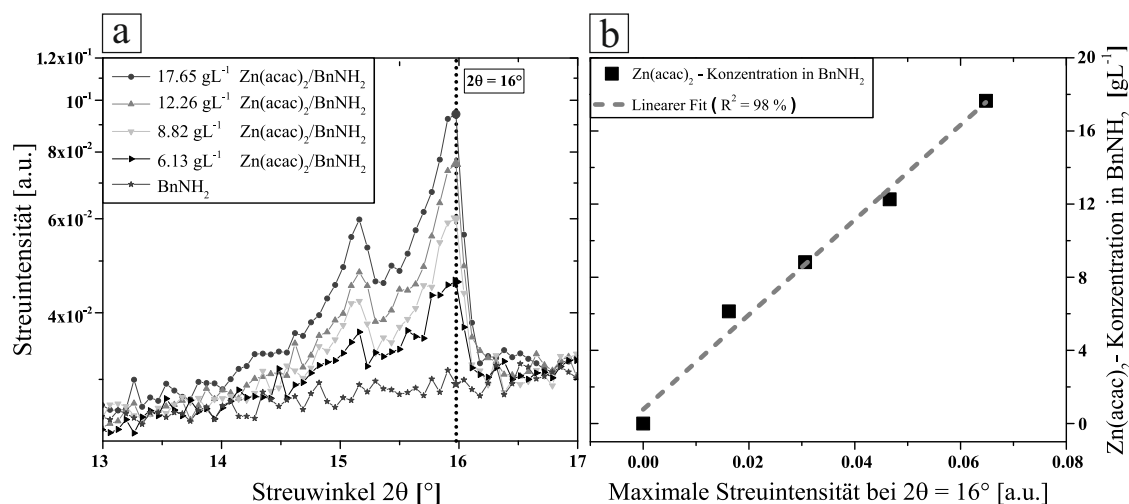


Abbildung 7.1: (a): Abnehmende BRAGG-Reflexe von kristallinem $\text{Zn}(\text{acac})_2$ bei abnehmender Konzentration in BnNH_2 im Winkelbereich $13^\circ \leq 2\theta \leq 17^\circ$. (b): Die aus (a) abgeleiteten und linear approximierten (gestrichelte Linie) Intensitätsmaxima nach Hintergrundabzug bei $2\theta = 16^\circ$ (schwarze Quadrate) sind über der zugehörigen $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Konzentration aufgetragen.

in keiner Weise beeinflusst hätten. Damit behält Gleichung 7.1 ebenfalls seine Gültigkeit für das betrachtete Reaktionssystem $\text{Zn}(\text{acac})_2 | \text{AZO} | \text{BnNH}_2$, welches zwei kristalline Phasen beinhaltet.

Um die Anwendbarkeit der zuvor kalibrierten QPA-Methode hinsichtlich der zeitaufgelösten Detektion des $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Verbrauches zu überprüfen, wurde die Methode während eines AZO-Syntheseprozesses bei einer Reaktionstemperatur von $T_R = 110^\circ\text{C}$ und einer anfänglichen Edukt-Konzentration von $C_E = 25 \text{ gL}^{-1}$ im ClosedBatch-Reaktorsystem (vgl. Abs. 5.1.2) angewendet. Hierzu sind in Abbildung 7.2 die korrelierten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Konzentrationen über der Reaktionszeit aufgetragen (Quadrate), die jeweils aus der QPA-Auswertung des dominanten Reflexes bei $2\theta = 16^\circ$ sowie durch Verwendung von Gleichung 7.1 erhalten wurden. Darin ist eine zeitlich exponentielle Abnahme der $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Konzentration bis hin zum vollständigen Verbrauch im Zeitfenster $0 \text{ min} \leq t_R \leq 100 \text{ min}$ zu beobachten. Für eine quantitativen Beschreibung des $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Verbrauches während der AZO-Synthese über die Benzylaminroute konnte das Kinetikmodell pseudo-erster Ordnung aus Tabelle 3.1 mit einem sehr hohen Bestimmtheitsmaß ($R^2 \approx 98\%$) an die QPA-Daten in Abbildung 7.2 approximiert werden (gestrichelte Linie). Daraus ließen sich wichtige Prozessparameter über den zeitaufgelösten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Verbrauch ableiten, wie die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Zn}(\text{acac})_2}^{110^\circ\text{C}} \approx 11,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \pm 15\%$, die extrapolierte $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Anfangskonzentration $C_{\text{Zn}(\text{acac})_2}^0 \approx 23,8 \text{ gL}^{-1} \pm 3\%$ sowie die erwartete Reaktionsdauer $t_{\text{Zn}(\text{acac})_2}^{\infty, 110^\circ\text{C}} \approx 52 \text{ min} \pm \ll 1\%$, nachdem 97% des eingesetzten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ aufgebraucht waren.

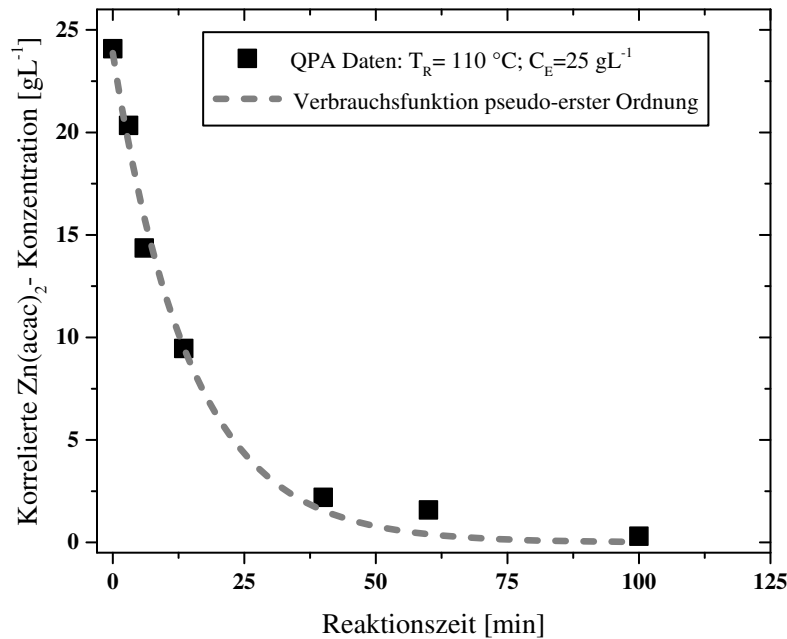


Abbildung 7.2: Korrelierte Zn(acac)₂-Konzentration in Abhängigkeit der Reaktionszeit von der QPA mittels SAXS nach Verwendung von Gleichung 7.1 (schwarze Quadrate) bei konstanten Prozessbedingungen ($T_R = 110^\circ\text{C}$; $C_E = 25\text{gL}^{-1}$) und die approximierte Verbrauchskinetik-Funktion pseudo-erster Ordnung aus Tabelle 3.1 mit $R^2 \approx 98\%$ (gestrichelte Linie).

Um die Gültigkeit der Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung neben dem Edukt Zn(acac)₂ auch für das Produkt AZO und somit für den Gesamtreaktionsprozess zu validieren, wurde zusätzlich das Wachstum der AZO-Nanokristalle zeitaufgelöst mithilfe der Gravimetrie-Methode (vgl. Abschnitt 5.2) untersucht. Die QPA-Methode war dagegen aufgrund der limitierten Winkelauflösung der verwendeten SAXS-Laborkamera ($0^\circ < 2\Theta < 30^\circ$) für das AZO-Kristallsystem ($2\Theta > 30^\circ$) nicht umsetzbar. In diesem Zusammenhang sind sowohl die zuvor ermittelte normierte Verbrauchsfunktion pseudo-erster Ordnung von Zn(acac)₂, basierend auf QPA-Daten, als auch die zugehörige normierte Wachstumsfunktion pseudo-erster Ordnung von AZO, basierend auf Gravimetrie-Daten mit $R_{AZO}^2 \approx 99\%$, in Abbildung 7.3 gegeneinander aufgetragen.

Hierbei weisen die qualitativen Verläufe der Wachstums- und Verbrauchsfunktion einen Schnittpunkt beim Konzentrationsverhältnis von etwa 50% auf, was auf die Gültigkeit der Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung hinsichtlich der Gesamtreaktion von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute hindeutete. Der quantitative Beweis für diese These lieferte der Vergleich von beiden Geschwindigkeitskonstanten aus Abbildung 7.3 durch Berechnung ihrer relativen mittleren Abweichung $\overline{\Delta k}_{AZO/Zn(acac)_2} = 13\%$. Nach Vergleich von $\overline{\Delta k}_{AZO/Zn(acac)_2}$ mit den jeweiligen modell-spezifischen Fehlern der beiden Geschwindigkeitskonstanten in Abbildung 7.3 war offensichtlich kein Unterschied im zeitlichen Verlauf der beiden Funktionen feststellbar.

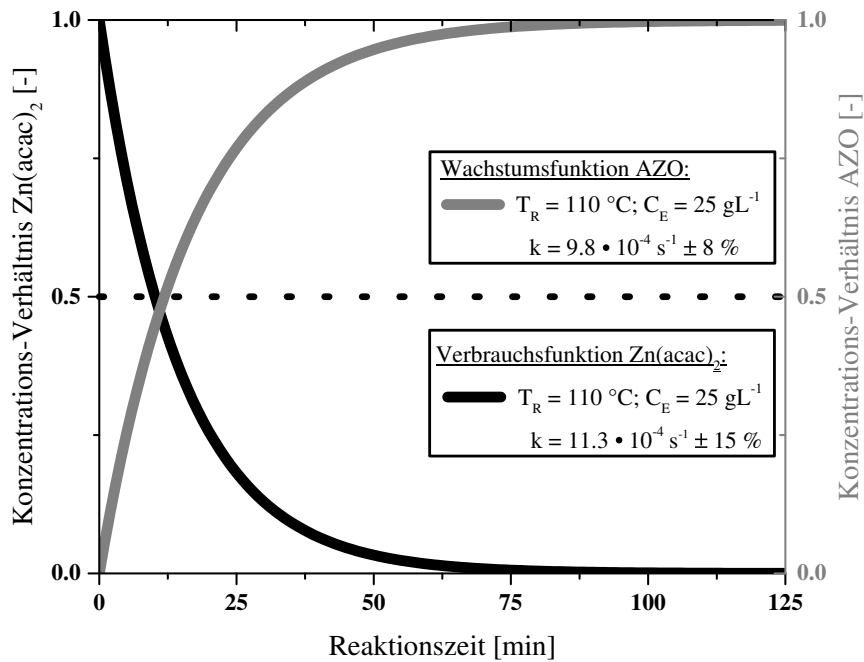


Abbildung 7.3: Normierte Verbrauchskinetik-Funktion pseudo-erster Ordnung von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ basierend auf den QPA-Daten aus der SAXS-Analyse bei konstanten Prozessbedingungen: $T_R = 110^\circ\text{C}$; $C_E = 25 \text{ gL}^{-1}$ (schwarze Linie). Die dazugehörige Wachstumskinetik-Funktion pseudo-erster Ordnung von AZO auf Basis von Gravimetrie-Daten (graue Linie).

Hiermit konnte im Allgemeinen nachgewiesen werden, dass sowohl die Verbrauchskinetik von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ als auch die Wachstumskinetik von AZO unter den vorgegebenen Prozessbedingungen identisch waren und die Reaktionskinetik der Gesamtreaktion von AZO über die Benzylaminroute somit der Kinetik pseudo-erster Ordnung folgt, wie es bereits für die Reaktionssequenz der Gesamtreaktion in Gleichung 3.1 angenommen wurde.

Drüber hinaus konnte, im Vergleich zur Arbeit von Zellmer et al.[22], eine signifikante Ausdehnung der Reaktionsdauer von ursprünglich $\sim 30 \text{ min}$ bei $T_R = 200^\circ\text{C}$ auf $\sim 60 \text{ min}$ bei $T_R = 110^\circ\text{C}$ aufgezeigt und damit eine verbesserte Zeitauflösung der ablaufenden Partikelbildungsmechanismen für weiterführende Untersuchungen erzielt werden.

7.2 Wachstumsverhalten von AZO auf Basis von Kinetik-Modell und TEM

Für eine detaillierte Untersuchung des Wachstumsverhaltens der AZO-Nanokristalle über die Benzylaminroute bot die Kenntnis der Wachstumskinetik erhebliche Vorteile. Die im vorherigen Abschnitt ermittelte Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung enthielt wichtige

Informationen hinsichtlich der Zeitpunkte zur optimalen Probenentnahme sowie über die daran angeschlossenen morphologischen Untersuchungen, um eine optimale Beschreibung des zeitaufgelösten Wachstumsverhaltens von AZO-Nanokristallen zu gewährleisten.

Basierend auf den zuvor ermittelten Kinetik-Parametern, konnte ein Reaktionsabschnitt mit hohen Änderungsraten im Kristallwachstum von AZO im Bereich $0 \text{ min} \leq t_R \leq 60 \text{ min}$ ausgemacht werden, worin hohe Probeentnahmeraten mit zunehmenden Zeitintervallen realisiert wurden, wohingegen nur zwei zusätzliche Probenentnahme-Zeitpunkte zur Beschreibung des finalen Wachstumszustands bei $t_R = 120 \text{ min}$ und $t_R = 135 \text{ min}$ benötigt wurden (vgl. Tabelle 7.1). Damit war es möglich eine optimale Beschreibung des gesamten Wachstumsverlaufs von AZO mit einer möglichst geringen Anzahl an Probeentnahme-Zeitpunkten zu ermöglichen, die sowohl eine hohe Auflösung signifikanter Änderungen in der Partikelmorphologie als auch die vollständige Aufnahme des Wachstumsprozesses durch Erreichen des erwarteten Plateaus am Reaktionsende sicherstellte.

Tabelle 7.1: Optimierte Zeitpunkte zur Probenentnahme nach Start des Reaktionsprozesses unter konstanten Prozessbedingungen: $T_R = 110^\circ \text{C}$; $C_E = 25 \text{ g L}^{-1}$, basierend auf den Kinetik-Funktionen pseudo-erster Ordnung aus Abschnitt 7.2.

Optimale Zeitpunkte zur Probenentnahme nach Reaktionsstart [min]			
3	13,5	42	120
6	20	60	135

Neben der Ermittlung der optimalen Probenentnahme-Intervalle konnten zusätzlich Vorhersagen über das Wachstum einzelner Partikel auf Basis der ermittelten Kinetik-Parameter aus den Kinetik-Modellfunktionen im Abschnitt 3.4.2 getroffen werden. Nach Berücksichtigung mehrerer Annahmen für das AZO-Partikelsystem, wie das Beenden des Nukleationsprozesses vor der Probenentnahme und folglich einer konstante Partikelanzahlkonzentration während des gesamten Reaktionsverlaufes ($C_N(t_R) = C_N = \text{const.}$), einem monodispersen Wachstum kugelförmiger Partikel mit konstanter Dichte ($\rho = \text{const.}$) sowie einer Vernachlässigung von Partikel-Partikel Wechselwirkungen, konnte von der Zunahme der gesamten Partikelmassenkonzentration auf das Wachstum eines einzelnen Partikels geschlossen werden. Hierbei wird die Massenkonzentration des monodispersen sowie kugelförmigen Partikelkollektives $C(t_R)$ in Abhängigkeit von $C_N = \text{const.}$ und des Kugeldurchmessers $d_K(t_R)$ zum Reaktionszeitpunkt t_R wie folgt ausgedrückt:

$$C(t_R) = C_N \cdot \rho \frac{\pi d_K^3(t_R)}{6} \quad [\text{g L}^{-1}]. \quad (7.2)$$

Verknüpft man nun die Gleichung 7.2 für zwei Reaktionszeitpunkte, den am frühesten detektierbaren t_R^{\min} und den am Endzeitpunkt t_R^{∞} , konnte ein sog. maximaler Wachstumsfaktor X_{\max} des partikulären Syntheseprozesses abgeleitet werden:

$$X_{\max} = \frac{d_K(t_R^{\infty})}{d_K(t_R^{\min})} = \sqrt[3]{\frac{C(t_R^{\infty})}{C(t_R^{\min})}} \quad [-]. \quad (7.3)$$

Der aus Gleichung 7.3 erhaltene maximale Wachstumsfaktor bietet ein allgemein gültiges Werkzeug zur besseren Vergleichbarkeit des Wachstumsfortschrittes zwischen verschiedenen Messmethoden, welche sowohl auf der Partikelgröße als auch auf der Massenkonzentration als Messgröße basieren können.

Wendet man nun die Gleichung 7.3 auf das AZO-Partikelsystem an und setzt die bereits bekannten Massenkonzentrationen aus dem Kinetik-Modell pseudo-erster Ordnung ein, wie die Konzentrationen im frühesten Wachstumsstadium $C_{AZO}(t_R^{\min} = 3\text{min}) = 1,1\text{gL}^{-1} \pm 5\%$ sowie nach Beendigung des Wachstums $C_{AZO}(t_R^{\infty} = 135\text{min}) = 7,3\text{gL}^{-1} \pm 1\%$, ergab sich für den gesamten Wachstumsprozess ein auf dem Kinetik-Modell basierendes maximalen Wachstumsfaktor $X_{\max}^{\text{Kin}} \approx 2$. Dieser Wert erlaubte es nun eine zu erwartende maximale Größenänderung der Partikelgröße um den Faktor 2 vorherzusagen, sollte ein ideales Wachstum monodisperser kugelförmiger AZO-Nanokristalle vorliegen.

Um das soeben vorhergesagte Wachstumsverhalten am vorliegenden AZO-Syntheseprozess zu verifizieren, sind TEM-Aufnahmen in Abbildung 7.4 einander gegenübergestellt, welche zu den beiden Zeitpunkten $t_R^{\min} = 3\text{min}$ (vgl. (a)) und $t_R^{\infty} = 135\text{min}$ (vgl. (b)) auf Basis von Tabelle 7.1 ausgewertet wurden. Die Partikelgrößenanalyse der TEM-Aufnahmen zeigte eine Zunahme des Anzahl-gewichteten maximalen FERET-Durchmessers von $x_{F,\max}(t_R^{\min} = 3\text{min}) \approx 11,7\text{nm} \pm 25\%$ (vgl. Abbildung 7.4(a)) auf $x_{F,\max}(t_R^{\infty} = 135\text{min}) \approx 72,0\text{nm} \pm 10\%$ (vgl. Abbildung 7.4(b)), sodass zunächst ein generelles Kristallwachstum innerhalb des betrachteten Zeitraumes in Anlehnung an das Kinetik-Modell zu beobachten war. Mit der Annahme kugelförmiger AZO-Nanokristalle gilt $x_{F,\max} = d_K$, wodurch sich wiederum der maximale Wachstumsfaktor $X_{\max}^{\text{TEM}} \approx 6$ mittels der TEM-Daten sowie Gleichung 7.3 ermitteln ließ.

Ein direkter Vergleich der TEM- und Kinetik-basierten Wachstumsanalysemethoden für das AZO-Partikelsystem zeigt in Tabelle 7.2 einen sehr deutliche Differenz der jeweiligen maximalen Wachstumsfaktoren um den Faktor 3, welcher jedoch, aufgrund der Höhe der Differenz, nicht einer allgemeinen Messungenauigkeit zugeordnet werden konnte. Daraus wurde ersichtlich, dass die AZO-Nanokristalle tatsächlich zu signifikant größeren Kristallen herangewachsen sind, als ursprünglich anhand des Kinetik-Modells vorhergesagt wurde. Aufgrund dieser Erkenntnis konnte angenommen werden, dass das Wachstum der AZO-Nanokristalle über die Benzylaminroute nicht einem klassischen Kristallisationsmechanismus mit der Bildung einzelner Primärkristalle folgt, sondern meso-kristalline Strukturen aus einem nicht-klassischen

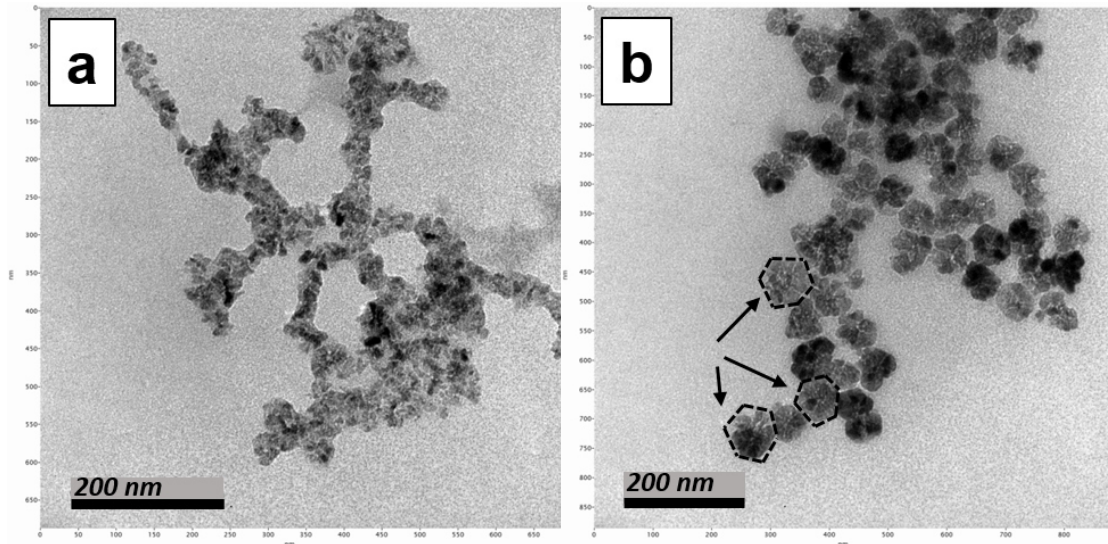


Abbildung 7.4: TEM-Aufnahmen von synthetisierten AZO-Nanokristallen bei konstanten Prozessbedingungen ($T_R = 110^\circ\text{C}$; $C_E = 25\text{gL}^{-1}$), deren Probenentnahme sowohl zum frühesten möglichen Zeitpunkt bei $t_R^{\min} = 3\text{min}$ (a) als auch nach Beendigung des Partikelwachstums nach $t_R^\infty = 135\text{min}$ (b) auf Grundlage der Tabelle 7.1 erfolgte. Die hexagonale Form der finalen Nanokristalle ist mit Pfeilen und gestrichelten Linien in b hervorgehoben.

Kristallisationsprozesses hervorgegangen waren, wie es auch bereits mehrfach in der Literatur beschrieben wurde[126–129].

Die Ausbildung meso-kristalliner Strukturen ist im Detail in Abbildung 7.5(a) erkennbar, worin ein hexagonales AZO-Partikel aus Abbildung 7.4(b) vergrößert dargestellt ist. Eine genauere Betrachtung des Grauwertverlaufes entlang der in Abbildung 7.5(a) eingezeichneten gestrichelten Linie ergab sich anhand des in Abbildung 7.5(b) dargestellten Grauwertprofils über den Querschnitt eines einzelnen AZO-Kristalls. Darin ist zwischen den beiden deutlich sichtbaren äußeren Korngrenzen, die mit zwei dominanten Peaks an der oberen gestrichelten Linie gekennzeichnet sind, eine innere Korngrenze anhand des etwas schwächeren Peaks an der unteren gestrichelten Linie erkennbar. Die detektierten internen Korngrenzen waren ein sehr ausgeprägtes Indiz für die Ausbildung von Aggregatstrukturen während des Wachstumsprozesses von AZO, die im weiteren Prozessverlauf zu meso-kristallinen Partikelstrukturen mit verbleibenden internen Korngrenzen führten[126]. Zudem zeigten die finalen AZO-Mesokristalle regelmäßig geformte hexagonale Strukturen auf, die sowohl in Abbildung 7.5(a) (schwarze Linie) als auch in Abbildung 7.4(b) (Pfeile an gestrichelten Linien) sehr gut erkennbar sind. Diese Beobachtung führte zur Annahme, dass es sich beim Aggregationsprozess der AZO-Nanokristalle um eine sog. *orientierte Anlagerung* handelt, die trotz Agglomeration zur Bildung definierter Partikelformen führt und bereits in den Arbeiten von Jia & Gao[130], Ludi et al.[131] sowie Penn & Soltis[132] beschrieben wurde.

Tabelle 7.2: Vergleich von zwei maximalen Wachstumsraten der AZO-Nanokristalle aus TEM- (X_{\max}^{TEM}) und Kinetik-Modell-Daten (X_{\max}^{Kin}) inklusive der zugehörigen Rohdaten vom frühest detektierbaren Wachstumsstadium ($t_R^{\text{min}} = 3\text{min}$) und nach Beendigung des Wachstums ($t_R^{\infty} = 135\text{min}$).

Methode	Messgröße	$t_R^{\text{min}} = 3\text{min}$	$t_R^{\infty} = 135\text{min}$	$X_{\max}^i [-]$
TEM	$d_K^{\text{TEM}} [\text{nm}]$	$11,7 \pm 25\%$	$72 \pm 10\%$	6
Kinetik-Modell	$C^{\text{Kin}} [\text{gL}^{-1}]$	$1,1 \pm 5\%$	$7,3 \pm 1\%$	2

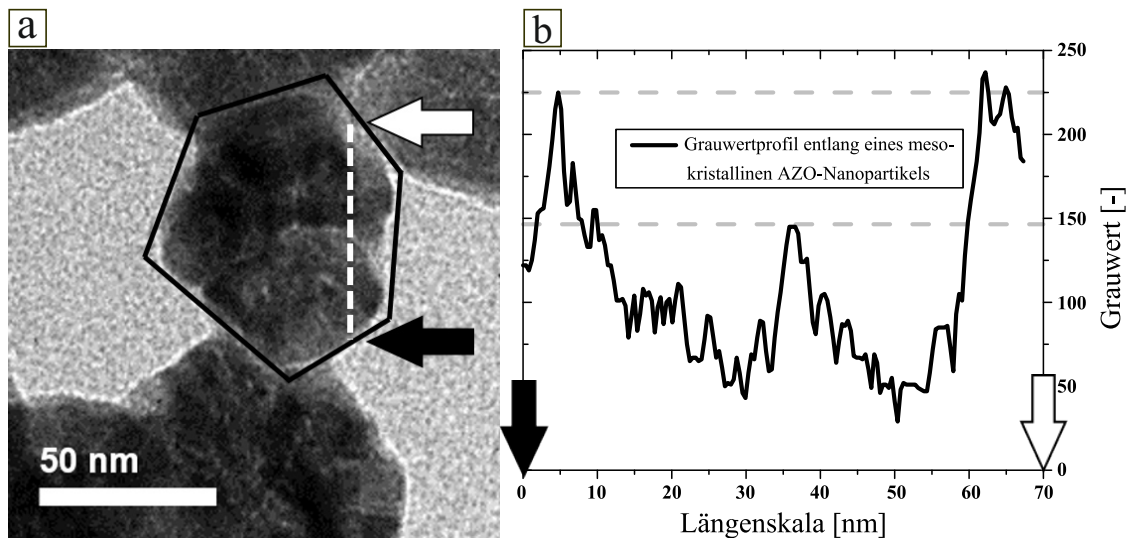


Abbildung 7.5: (a): Detaillierte Ansicht eines einzelnen hexagonal geformten meso-kristallinen AZO-Nanopartikels nach Beendigung der Wachstumsphase bei konstanten Prozessbedingungen: $T_R = 110^\circ\text{C}$; $C_E = 25\text{gL}^{-1}$. (b): Ein zugehöriges Grauwertprofil entlang der weiß-gestrichelten Linie aus a, dessen Orientierung durch die Pfeile vorgegeben wird.

Darüber hinaus ähnelte die hexagonale Kristallform von AZO sehr der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur von klassischen Zinkoxid-Einkristallen[133], sodass die Ausbildung hexagonaler Kristallstrukturen im AZO-System als energetisch begünstigt betrachtet werden konnte. Im Gegensatz zur vollständigen Verwachsung der Primärkristalle, wie es von Olliges-Stadler et al.[134] sowie Jia & Gao[130] berichtet wurde, konnte die Benetzung der AZO-Oberfläche durch das organische Lösungsmittel BnNH_2 und die damit verbundene Funktionalisierung der Kristalloberflächen als Begründung für die ausbleibende Verwachsung und der damit verbundenen Bildung von AZO-Mesokristallen mit verbleibenden internen Korngrenzen angeführt werden, wie bereits von Song et al.[135] berichtet wurde.

7.3 Morphologische Analyse des Kristallwachstums von AZO mittels SAXS

In diesem Abschnitt werden die morphologischen Änderungen von AZO-Nanokristallen während ihres Wachstumsprozesses ($C_E = 25 \text{ g L}^{-1}$; $T_R = 110^\circ \text{ C}$) zeitaufgelöst mithilfe der *Kratky*-Laborkamera anhand Ethanol-basierter AZO-Dispersionen im Bereich $3 \text{ min} \leq t_R \leq 135 \text{ min}$ (vgl. Tabelle 7.1) untersucht. Hierzu sind die resultierenden vom Hintergrund bereinigten Streuintensitäten $I(q)$ doppelt-logarithmisch gegenüber dem Streuvektor $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ sowie über der Reaktionszeit im Bereich $3 \text{ min} \leq t_R \leq 135 \text{ min}$ in einem 3D-Diagramm in Abbildung 7.6 aufgetragen (Punkte).

Basierend auf den in Abbildung 7.6 hervorgehobenen maximalen Streuintensitäten $I_{\max}(q_{\min})$ jeder Streukurve beim konstanten minimalen Streuvektor $q_{\min} = 0,108 \text{ nm}^{-1}$, ist ein Anstieg der gesamten Streuintensität $I(q)$ mit zunehmendem Reaktionsfortschritt erkennbar (vgl. Werte hervorgehobener Datenpunkte). Aufgrund der Verknüpfung $I(q) \sim V_K^2$ in Gleichung 2.10 konnte auf Basis der zeitabhängigen Intensitätszunahme von einem generellen Partikelwachstum ausgegangen werden, da die Keimbildung bereits vor Einsetzen des Wachstumsschrittes als abgeschlossen betrachtet wurde. Darüber hinaus wurde zum Zweck einer zeitaufgelösten Untersuchung der Kristallgröße von AZO jeweils die GUINIER-Modellfunktion aus Gleichung 2.13 mit $R^2 > 95\%$ an die SAXS-Streukurven in Abbildung 7.6 approximiert (vgl. Linien mit grauer Füllung). Zur detaillierten Bewertung in Bezug auf die Zeitabhängigkeit des GUINIER-Modells sind die jeweiligen Fit-Funktionen nochmals separat als 2D-Plot in Abbildung 7.7(a) in Abhängigkeit der Reaktionszeit aufgetragen. Anknüpfend an die zuvor detektierte Zeitabhängigkeit von $I(q)$ ist an den GUINIER-Modellen ebenso eine stetige Zunahme der Streuintensität sowie darüber hinaus eine Linksverschiebung in Richtung kleiner Streuvektoren mit zunehmendem Reaktionsfortschritt erkennbar (Pfeil). Die Linksverschiebung konnte zunächst aufgrund des reziproken Zusammenhangs $R_g \sim q^{-1}$ im GUINIER-Gesetz aus Gleichung 2.13 auf eine zeitabhängige Zunahme von R_g und damit ebenso auf ein kontinuierliches Kristallwachstum von AZO während des Reaktionsprozesses zurückgeführt werden. Aus den entsprechenden GUINIER-Modellen wurde jeweils R_g extrahiert, anschließend mithilfe der Gleichung 2.11 in einen mittleren Kugel-Äquivalenzdurchmesser x_{50}^{SAXS} umgerechnet und abschließend über der Reaktionszeit in Abbildung 7.7(b) aufgetragen. Darin ist im betrachteten Zeitintervall $3 \text{ min} \leq t_R \leq 135 \text{ min}$ eine limitierte exponentielle Zunahme des Kugel-Äquivalenzdurchmessers gegenüber t_R von anfänglich $x_{50}^{\text{SAXS}}(t_R^{\min} = 3 \text{ min}) = 14,2 \text{ nm} \pm 17\%$ auf $x_{50}^{\text{SAXS}}(t_R^{\infty} = 135 \text{ min}) = 32,5 \text{ nm} \pm 3\%$ zu beobachten. Der qualitative Verlauf der Messdaten konnte aufgrund der sehr hohen Ähnlichkeit zum zuvor postulierten Kinetik-Modell pseudo-erster Ordnung erfolgreich mit diesem approximiert ($R^2 > 98\%$) und somit validiert werden.

Um zunächst der Frage nachzugehen, welcher Typ der Partikelgröße aus der SAXS-Analyse hervorgeht, Primärpartikel- oder Aggregatgröße, wurden die SAXS-Daten mit den TEM-Daten aus Abschnitt 7.2 verglichen. In Anlehnung an Tabelle 7.2 sind nun in Tabelle 7.3 die mittleren

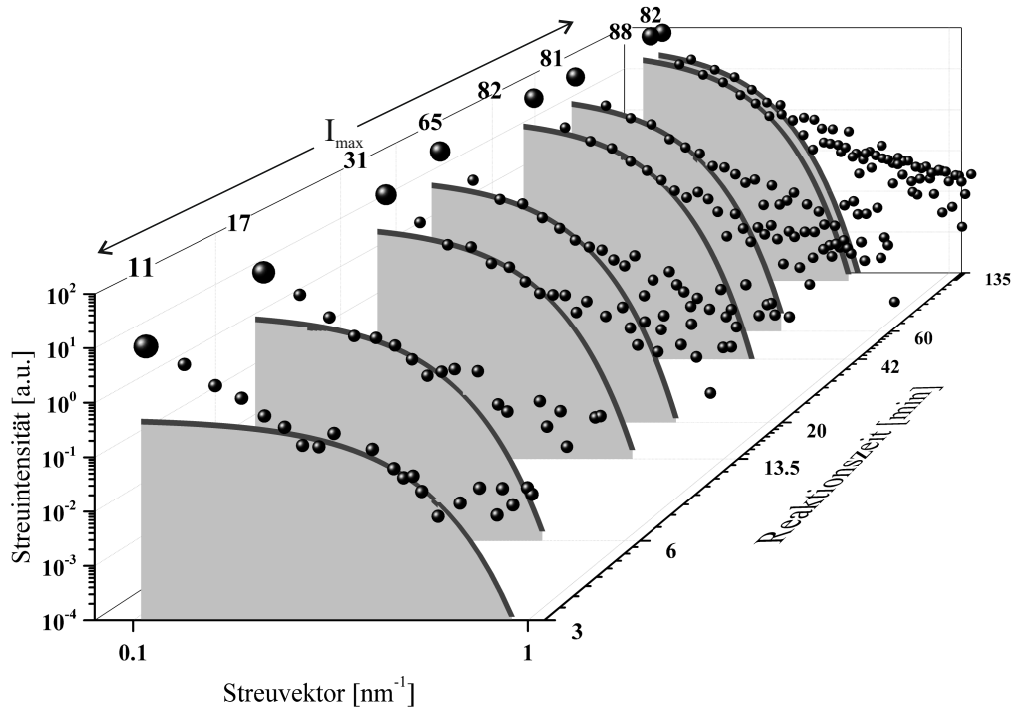


Abbildung 7.6: Die Streuintensität der AZO-Nanokristalle aus der SAXS-Analyse ist zeitaufgelöst über dem Streuvektor $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ für verschiedene Reaktionszeitpunkte bei konstanten Prozessbedingungen ($T_R = 110^\circ\text{C}$; $C_E = 25 \text{ gL}^{-1}$) in einem 3D-Diagramm aufgetragen (Punkte). Zusätzlich sind die entsprechenden GINIER-Modelle (schwarze Linien mit grauer Füllung) eingezeichnet und die maximalen Intensitäten I_{max} jeder Streukurve hervorgehoben.

Kristallgrößen aus SAXS-Daten x_{50}^{SAXS} (vgl. Abbildung 7.7) sowie aus TEM-Daten x_{50}^{TEM} (vgl. Abbildung 7.4) für $t_R^{\text{min}} = 3 \text{ min}$ und nach Beenden des Wachstums bei $t_R^\infty = 135 \text{ min}$ zusammen mit den zugehörigen maximalen Wachstumsfaktoren aus Gleichung 7.3 ($d_K \equiv x_{50}$) einander gegenübergestellt. Nach einer Reaktionsdauer von $t_R^{\text{min}} = 3 \text{ min}$ lagen die ermittelten mittleren Kristallgrößen sowohl aus TEM- (vgl. Abbildung 7.4(a)) als auch aus SAXS-Analysen in demselben Größenbereich, sodass hiermit der Nachweis für die Detektion von AZO-Primärpartikel mittels SAXS-Analyse erbracht werden konnte. Im Gegensatz dazu unterschieden sich die gemessenen mittleren Kristallgrößen der beiden Analysemethoden am Ende des Wachstums nach $t_R^\infty = 135 \text{ min}$ um mehr als das Zweifache, was sich ebenso im deutlichen Unterschied der beiden maximalen Wachstumsfaktoren $X_{\text{max}}^{\text{TEM}}$ und $X_{\text{max}}^{\text{SAXS}}$ mit dem Faktor drei widerspiegelte. Vergleicht man zudem die SAXS-Ergebnisse mit den Daten aus dem Kinetik-Modell des Abschnitts 7.1, welche ebenso in Tabelle 7.3 gelistet sind, war eine Übereinstimmung der Werte von $X_{\text{max}}^{\text{SAXS}} = X_{\text{max}}^{\text{Kin.}} = 2$ feststellbar, welche wiederum Rückschlüsse auf die Detektion eines idealen Wachstumsverhaltens von nicht-aggregierten sowie monodispersen AZO-Nanokristallen ohne die Entstehung von meso-kristallinen Strukturen auf Basis des Kinetik-Modells zuließ.

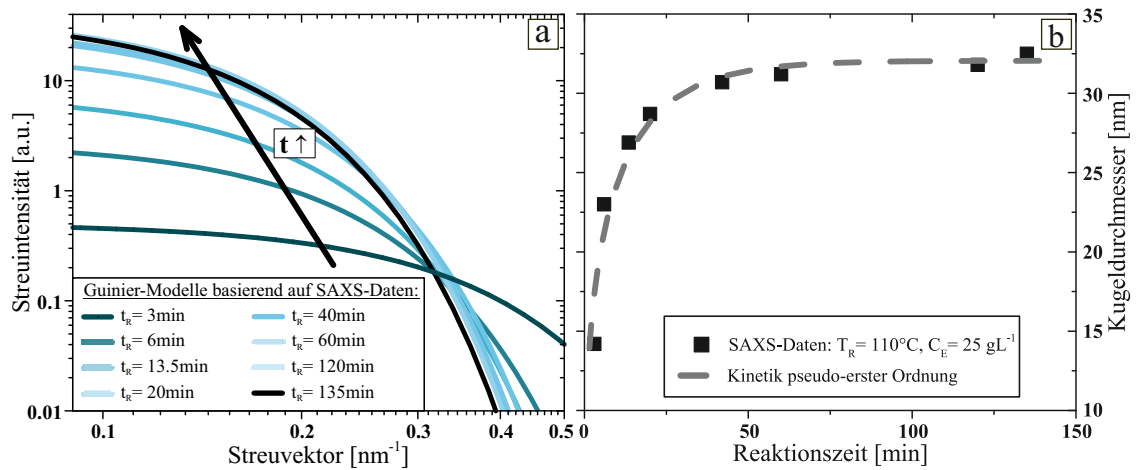


Abbildung 7.7: (a): GUINIER-Modelle auf Basis der SAXS-Streukurven aus Abbildung 7.6. (b): Der aus den GUINIER-Modellen in a abgeleitete äquivalente Kugeldurchmesser ist über der Reaktionszeit aufgetragen und mittels Kinetik-Modell pseudo-erster Ordnung unter Verwendung der Gleichungen 3.10 & 7.2 approximiert.

Tabelle 7.3: Vergleich der maximalen Wachstumsraten von AZO-Nanokristallen aus TEM- (X_{\max}^{TEM}), SAXS- (X_{\max}^{SAXS}) und Kinetik-Modell-Daten ($X_{\max}^{\text{Kin.}}$) inklusive der zugehörigen Rohdaten vom frühest detektierbaren Wachstumsstadium ($t_R^{\min} = 3\text{min}$) und nach Beendigung des Wachstums ($t_R^{\infty} = 135\text{min}$).

Methode	Messgröße	$t_R^{\min} = 3\text{min}$	$t_R^{\infty} = 135\text{min}$	$X_{\max}^i [-]$
TEM	$x_{50}^{\text{TEM}} [\text{nm}]$	$11,7 \pm 25\%$	$72 \pm 10\%$	6
SAXS	$x_{50}^{\text{SAXS}} [\text{nm}]$	$14,2 \pm 17\%$	$32,5 \pm 3\%$	2
Kinetik-Modell	$C^{\text{Kin}} [\text{gL}^{-1}]$	$1,1 \pm 5\%$	$7,3 \pm 1\%$	2

Auf Grundlage von zwei vergleichbaren Argumenten bezüglich der SAXS-Daten in Tabelle 7.3: Die Ähnlichkeit von $x_{50}^{\text{SAXS}} \sim x_{50}^{\text{TEM}}$ bei $t_R^{\min} = 3\text{min}$ sowie die Übereinstimmung von $X_{\max}^{\text{SAXS}} = X_{\max}^{\text{Kin.}}$, konnte die Detektion des Wachstumsverhaltens von AZO-Primärkristallen, unabhängig von der Bildung der Meso-Strukturen, mithilfe der SAXS-Methode erfolgreich nachgewiesen werden. Das zeitaufgelöste Verhalten der Aggregation bzw. die Bildung von meso-kristallinen Strukturen konnte aufgrund der Auflösungsgrenze der verwendeten *Kratky*-Laborkamera nicht detailliert mithilfe der Röntgenstreumethodik aufgeklärt werden.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt aufgezeigt werden, dass die Röntgenstreumethodik trotz der Bildung von Aggregatstrukturen in der Lage ist das Wachstumsverhalten der AZO-Primärkristalle zeitaufgelöst abzubilden und somit einen wichtigen Beitrag zur umfassenden Aufklärung des gesamten Wachstumsverhaltens der AZO-Nanokristalle während ihrer Entstehung über die Benzylaminroute zu leisten.

7.4 Fraktale Analyse des Kristallwachstums von AZO mittels SAXS

In diesem Abschnitt liegt das Augenmerk auf der zeitaufgelösten Erforschung fraktaler Partikeleigenschaften, wie Massen- und Oberflächenfraktalität, während der Synthese von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute mithilfe der SAXS-Analyse. Neben der bereits untersuchten Primärpartikelgröße in Abschnitt 7.3 werden nun hier fraktale Eigenschaften von AZO während der AZO-Synthese auf Basis der SAXS-Daten in Abbildung 7.6 näher untersucht. Um das Auswertungsverfahren hinsichtlich fraktaler Strukturen detailliert aufzuzeigen, ist die einzelne SAXS-Streukurve für $t_R^\infty = 135\text{min}$ (Datenpunkte) inklusive ihrem bereits zuvor ausgewerteten GUINIER-Modell (gestrichelte Linie; vgl. Abschnitt 7.3) nochmals in Abbildung 7.8 aufgetragen. Zur Ermittlung der fraktalen Dimensionen von Massen- sowie Oberflächen-

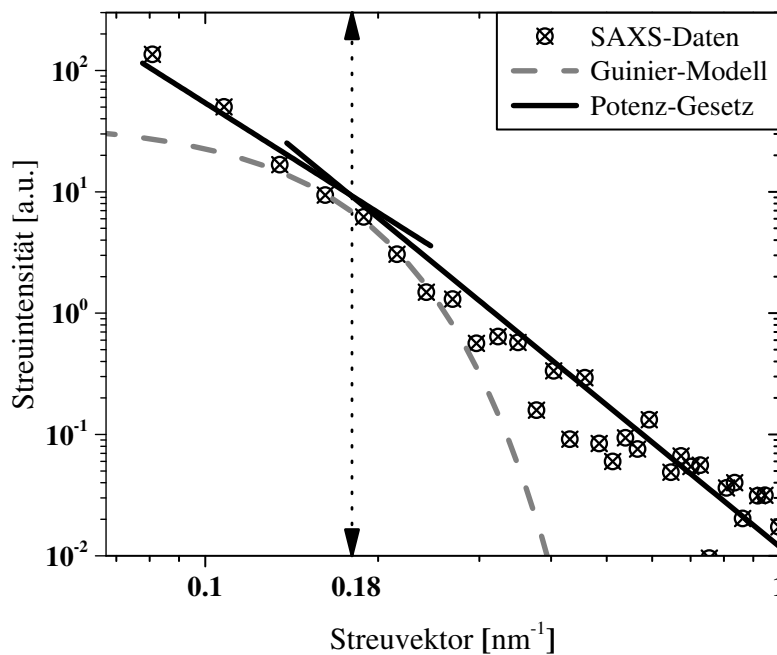


Abbildung 7.8: SAXS-Streukurve der AZO-Nanokristalle nach einer Reaktionszeit von $t_R^\infty = 135\text{min}$ (Punkte) inklusive dem zugehörigen GUINIER-Modell (gestrichelte Linie), den Potenz-Gesetzen für $q < q^*$ und $q > q^*$ (durchgehende Linien), während $q^* = 0,18\text{nm}^{-1}$ die Änderung der Steigung innerhalb der gesamten Streukurve festlegt.

fraktalen der AZO-Primärkristalle wurde das Potenz-Gesetz aus Gleichung 2.15 zweimal an die Streudaten in Abbildung 7.8 approximiert (schwarze Linien), sodass sich aus deren Steigungen die entsprechenden fraktalen Dimensionen gemäß den Gleichungen 2.16 & 2.17 ableiten ließen. Im Detail war hierbei die Änderung der Steigung von der Gesamtstreukurve im q -Bereich des GUINIER-Plots näher zu analysieren, welcher mit $q^*(t_R^\infty = 135\text{min}) = 0,18\text{nm}^{-1}$ dem extrapolierten Schnittpunkt der beiden Potenz-Gesetze entspricht.

In einem ersten Schritt konnte anhand des Potenz-Gesetzes im Bereich $q < q^*$ die fraktale Dimension der Masse mit $D_{fm}(t_R^\infty = 135\text{min}) \rightarrow 3$ aus Abbildung 7.8 bestimmt werden. Die generelle Ermittlung einer Massenfraktalität innerhalb eines Partikelsystems bestätigt die Tatsache, dass die hier untersuchten AZO-Primärkristalle nach Beendigung ihres Wachstums ($t_R^\infty = 135\text{min}$) Bestandteil einer übergeordneten Aggregat-Struktur waren[136], welche sich mit der Feststellung einer vorliegenden Meso-Struktur der AZO-Kristalle aus vorigen Analysen in den Abschnitten 7.2 & 7.3 deckte. Hierbei bildet $D_{fm}(t_R^\infty = 135\text{min})$ das obere Limit der Gleichung 2.16 mit $1 < D_{fm} < 3$ ab, woraus sich wichtige Informationen bezüglich der relativen Packungsdichte von Primärpartikel innerhalb von Aggregatstrukturen entnehmen ließen. Mit zunehmender Massenfraktalität (D_{fm}) stieg die relative Packungsdichte der Primärpartikel bzw. die Dichte der Agglomerate[137], woraus sich aus $D_{fm}(t_R^\infty = 135\text{min}) \rightarrow 3$ die maximale Packungsdichte für die Meso-Kristallstrukturen des untersuchten AZO-Systems nach Beendigung des Wachstums ableiten ließ. In einem weiteren Schritt ergab die Untersuchung der Oberflächenfraktalität von primären AZO-Nanokristallen mittels Potenz-Gesetz für $q > q^*$ in Abbildung 7.8 eine fraktale Dimension der Oberfläche von $D_{fs}(t_R^\infty = 135\text{min}) \rightarrow 2,1$, welche innerhalb der Grenzbereiche $2 < D_{fs} < 3$ der Gleichung 2.17 lag und somit auf eine glatte Kristalloberfläche von sphärischen AZO-Partikeln am Ende der Synthese hindeutete.

Um das zeitabhängige Verhalten der fraktalen Eigenschaften von AZO während ihres Wachstumsprozesses genauer zu untersuchen, wurden die entsprechenden fraktalen Dimensionen D_{fm} (Dreiecke) sowie D_{fs} (Kreise) jeder SAXS-Streukurve aus Abbildung 7.6 analog zu Abbildung 7.8 ermittelt und in Abbildung 7.9 gegenüber der Reaktionszeit im Bereich $3\text{min} \leq t_R \leq 135\text{min}$ aufgetragen. Hierbei ist mit zunehmendem Reaktionsfortschritt ein stetiger, linear-verlaufender Anstieg von D_{fm} im Bereich $2,5 < D_{fm} < 3$ zu beobachten. Obwohl sich die primären AZO-Nanokristalle zu jedem Reaktionszeitpunkt in einem aggregierten Zustand befinden, war dennoch eine lineare Zunahme ihrer Packungsdichte während der Synthese feststellbar. Da eine Einflussnahme des Aufreinigungsprozesses im Anschluss der Synthese (vgl. Abschnitt 5.2) auf die generelle Bildung von Agglomeraten nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte, waren die ermittelten Werte bezüglich der Massenfraktalität nur unter relativen Gesichtspunkten miteinander zu vergleichen. Dennoch deuteten die Ergebnisse somit sehr stark auf einen stattfindenden Verdichtungsprozess während der Entstehung von AZO hin. Folglich lieferte die zeitaufgelöste Analyse der Massenfraktalität mittels SAXS eindeutige Beweise, um das anhand von TEM-Analysen in Abschnitt 7.2 postulierte Wachstumsverhalten weiter zu stützen, weil die darin beschriebene Bildung meso-kristalliner AZO-Nanokristalle mit verbleibenden inneren Korngrenzen (vgl. Abbildung 7.5(a)) ebenso auf einen vorangegangenen Verdichtungsprozess zurückgeführt werden konnte.

Im Gegensatz zu D_{fm} zeigt D_{fs} in Abbildung 7.9 eine exponentielle Abnahme mit zunehmendem Reaktionsfortschritt innerhalb des Wertebereiches $2 < D_{fs} < 3$, welche auf einen stattfindenden Glättungsprozess der Oberfläche der primären AZO-Nanokristalle während ihrer Entstehung hindeutete. Zieht man das Zeitintervall $40\text{min} \leq t_R \leq 60\text{min}$ genauer in Betracht, war innerhalb dieses Intervalls der Glättungsvorgang bereits abgeschlossen, da

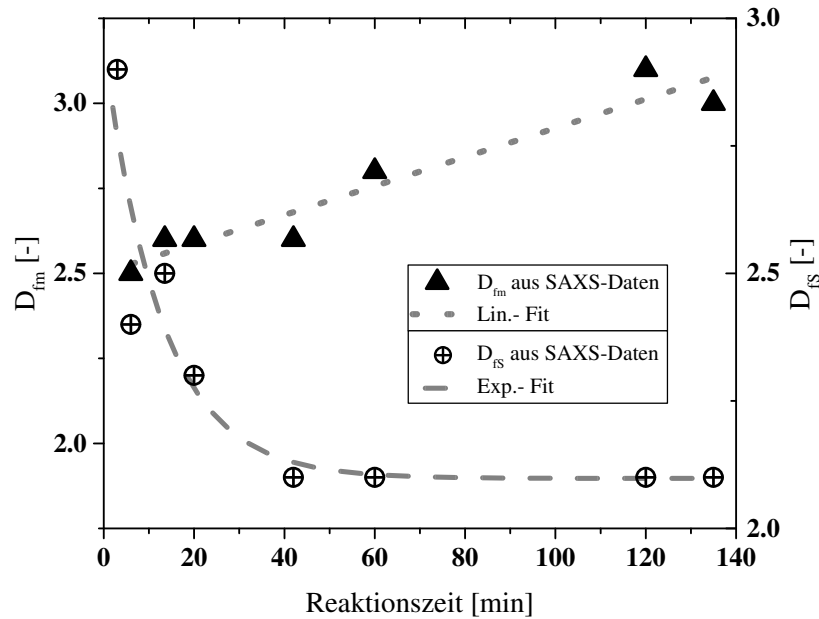


Abbildung 7.9: Fraktale Dimensionen der Masse D_{fm} und der Oberfläche D_{fs} der primären AZO-Nanokristalle aus SAXS-Daten von Abbildung 7.6, welche analog zu Abbildung 7.8 ausgewertet wurden, sind über der Reaktionszeit aufgetragen. Die zugehörigen Approximationen (gestrichelte Linien) sollen den zeitabhängigen Verlauf der fraktalen Eigenschaften hervorheben.

D_{fs} keine Änderung im weiteren Verlauf zeigt. Diese Beobachtung weist somit eine hohe Ähnlichkeit bezüglich des mittels Kinetik-Analysen in Abschnitt 7.1 festgestellten Beenden des Wachstumsprozesses nach $t_R^\infty \sim 60\text{min}$ auf, wonach der Glättungsprozess nur ablief, solange Präkursormaterial vorhanden war bzw. Partikelwachstum stattfand. Wohingegen der Verdichtungsprozess (D_{fm}) noch über den eigentlichen Reaktions- sowie Glättungsprozess hinaus fortgeführt wurde, sodass die Kristalle nach ihrem Wachstumsvorgang, aufgrund der Einbringung von thermischer Energie im weiteren Zeitverlauf, einem sog. *Nachverdichtungs*vorgang unterlagen. Vergleichbare Beobachtungen wurden hierzu bereits von DALMASCHIO & LEITE[138] für den Fall von Titandioxid gemacht.

7.5 Wachstumsmodell zur Entstehung von AZO über die Benzylaminroute

Basierend auf den vorangegangenen Ergebnissen bei den hier untersuchten Prozessbedingungen ($T_R = 110^\circ\text{C}$; $C_E = 25\text{gL}^{-1}$) aus den Abschnitten 7.1 bis 7.4 konnte ein nicht-klassisches Wachstumsmodell zur Herstellung von hexagonal-geformten sowie meso-strukturierten AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute abgeleitet werden, welches in Abbildung 7.10 schematisch dargestellt ist. Im Allgemeinen kann das Wachstumsmodell hierbei in drei zeitabhängige Wachstumsstadien (1 – 3) unterteilt werden, die stets den jeweiligen Endzustand, nach vorangegangenen signifikanten Änderungen der AZO-Nanokristalle während ihres Entstehungsprozesses hinsichtlich morphologischer sowie fraktaler Eigenschaften, beinhalten.

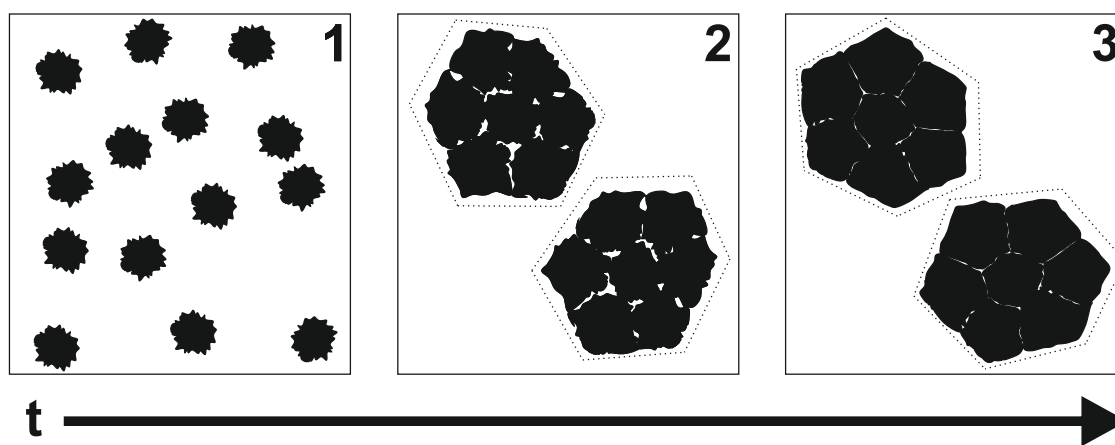


Abbildung 7.10: Wachstumsmodell über die Entstehung von AZO-Nanokristallen während des nicht-wässrigen Sol-Gel-Syntheseprozesses über die Benzylaminroute, welches generell in drei zeitabhängige Wachstumsabschnitte (1 – 3) unterteilt ist.

Das *erste Wachstumsstadium* von AZO in Abbildung 7.10 (1), welches im speziellen Fall der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Prozessbedingungen für $t_R < 3\text{min}$ gilt, beschreibt die Bildung gleichförmiger Keime auf Basis homogener Keimbildung, die anschließend zu vereinzelt sowie nanoskaligen AZO-Primärkristallen mit strukturierten Oberflächen heranwachsen. Diese Erkenntnisse ergaben sich aus der TEM-Analyse anhand der Abbildung 7.4(a) (vgl. Abschnitt 7.2) und aus der SAXS-Analyse morphologischer sowie fraktaler Eigenschaften auf Grundlage von Abbildung 7.6 (vgl. Abschnitte 7.3 & 7.4).

Innerhalb des *zweiten Wachstumsstadiums* in Abbildung 7.10 (2) treten mehrere Mechanismen simultan auf, hier im Zeitraum $3\text{min} < t_R < 60\text{min}$. Dieses Stadium beinhaltet das exponentielle Wachstum der primären AZO-Nanokristalle nach den Regeln der Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung bis sowohl ihre finale Größe erreicht als auch der Zink-Präkursor vollständig aufgebraucht ist. Diese Tatsache konnte anhand der QPA-Analyse in Abschnitt

7.1 und der morphologischen SAXS-Analyse in Abschnitt 7.3 abgeleitet werden. Aufgrund eines fehlenden Stabilisierungsmechanismus führt zudem ein orientierter Anlagerungsprozess der AZO-Primärkristalle zur Ausbildung von hexagonal-geformten Meso-Kristallstrukturen mit verbleibenden inneren Korngrenzen, um durch Minimierung der Gesamtoberfläche einen möglichst günstigen energetischen Zustand zu erzielen. Diese Erkenntnisse konnten aus TEM- und fraktalen SAXS-Analysen in den Abschnitten 7.2 & 7.4 gewonnen werden. Darüber hinaus finden in diesem Stadium sowohl ein Glättungsprozess der Primärkristalloberflächen von anfänglich strukturierten Oberflächen im ersten Stadium bis hin zu glatten Kristalloberflächen als auch ein Verdichtungsprozess statt, die auf Basis der zeitaufgelösten fraktalen SAXS-Analyse in Abschnitt 7.4 postuliert wurden.

Im *dritten* und letzten *Wachstumsstadium* in Abbildung 7.10 (3), welches hier für den Zeitabschnitt $60\text{min} < t_R < 135\text{min}$ Gültigkeit besitzt, wird der bereits andauernde Verdichtungs- und Orientierungsprozess weiterhin fortgeführt, obwohl das Wachstum von AZO und damit der eigentliche Reaktionsprozess bereits am Ende des zweiten Stadiums abgeschlossen waren. Diese Informationen konnten aus dem Vergleich der zeitaufgelösten Massenfraktalität von AZO aus Abbildung 7.9 mit den Kinetik-Eigenschaften des Gesamtprozesses aus QPA-Daten in Abschnitt 7.1 erhalten werden. Nach Beenden des Verdichtungs- sowie Orientierungsprozesses entstehen orientierte AZO-Mesokristalle mit verbleibenden inneren Korngrenzen in einer bevorzugten hexagonalen Form mit glatten Kristalloberflächen sowie mit einer sehr hohen Ähnlichkeit zur klassischen Wurzit-Struktur von ZnO[139]. Ähnliche Beobachtungen zu Verdichtungs- und Orientierungsprozessen innerhalb von AZO-Dünnschichten konnte bereits die Arbeitsgruppe um Luo et al.[13] machen.

7.6 Zusammenfassung – Wachstumsmodell über AZO-Entstehung

Die Kernaussage dieses Kapitels bestand im Wesentlichen aus dem Aufzeigen neuer Präparations- sowie Untersuchungsmethoden, welche maßgeblich zur erfolgreichen Aufklärung von zeitaufgelösten Partikelbildungs- und Wachstumsmechanismen auf nanoskaliger Ebene während des Entstehungsprozesses von AZO beitrugen und schließlich zur Entwicklung eines verallgemeinerten Wachstumsmodells über die Entstehung von hexagonal-geformten AZO-Mesokristallen über die Benzylaminroute führten. Das hierbei entwickelte Wachstumsmodell beinhaltete verschiedene zeitabhängige Partikelbildungs- und Wachstumsmechanismen, wie Primärpartikelwachstum, Oberflächenglättung, orientierte Agglomeration sowie Verdichtungsprozesse, welche vorwiegend auf Basis der Prozesskinetik pseudo-erster Ordnung, der SAXS- sowie TEM-Analysen beobachtet wurden.

Zunächst wurde eine neu entwickelte und erfolgreich mittels Gravimetrie-Methoden validierte QPA-Analysemethode an der institutseigenen *Kratky*-Laborkamera aufgezeigt, mit deren Hilfe eine zeitaufgelöste Nachverfolgung des Zink-Präkursor während des Syntheseprozesses von AZO und damit eine quantitative Beschreibung des Gesamtprozesses über die Benzylaminroute mithilfe der Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung möglich war. Durch Kenntnis der zuvor validierten Prozesskinetik konnten wichtige Zeitintervalle zur Probenentnahme für weiterführende Strukturanalysen von AZO ausgewählt werden, in denen sowohl hohe Änderungsraten als auch das Ende des Kristallwachstums zu erwarten waren. Im Zusammenhang der Strukturanalyse von AZO konnte ein maximaler Wachstumsfaktor als vergleichende dimensionslose Kennzahl verschiedener Wachstumsstadien auf Basis von TEM-Analysen und der Gesamtprozesskinetik eingeführt werden, die anstelle eines klassischen Kristallwachstums die These zur Bildung von hexagonal-geformten AZO-Mesokristallen mit verbleibenden internen Korngrenzen auf Basis eines nicht-klassischen Kristallisationsmechanismus hervorbrachte. Die These der nicht-klassischen Kristallisation konnte darüber hinaus durch detaillierte zeitaufgelöste SAXS-Analysen morphologischer sowie fraktaler Struktureigenschaften der AZO-Kristalle erfolgreich belegt und hinsichtlich zeitabhängiger Prozesse erweitert werden. Darin konnte, trotz Agglomeratbildung, die exponentielle Änderung der Primärkristallgröße mithilfe von SAXS zeitaufgelöst nachverfolgt sowie mittels TEM und Prozesskinetik erfolgreich validiert werden. Des Weiteren identifizierte die fraktale Analyse zwei simultan ablaufende Prozesse während des Kristallwachstums: Ein Mechanismus zur Glättung der Primärkristalloberfläche sowie ein Verdichtungsvorgang zur Erzeugung dicht gepackter Mesokristalle. Abschließend konnte auf Basis aller Ergebnisse aus SAXS-, TEM- sowie Kinetik-Analysen ein allgemein gültiges Wachstumsmodell für die Herstellung von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute postuliert werden, welches einen tiefen Einblick in partikuläre Mechanismen während der Entstehung von hexagonalen AZO-Mesokristallen gewährte und damit die generelle Zugänglichkeit von Partikelmesstechnik zur nanoskaligen Ebene erfolgreich demonstrierte.

8 Untersuchungen zur Entstehung von AZO bei geringen Reaktionskinetiken²

Anknüpfend an das Kapitel 7 soll in diesem Kapitel das zeitaufgelöste Verhalten der Bildungs- und Wachstumsmechanismen der AZO-Nanokristalle während ihrer Synthese über die Benzylaminroute insbesondere bei geringen Reaktionskinetiken im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen, um die Zeitauflösung des Gesamtprozesses hinsichtlich der zeitlimitierten Messtechnik weiter zu verbessern. Hierbei wird im wesentlichen das Verhalten der AZO-Nanokristalle bei geringen Prozessgeschwindigkeiten durch gezielte Anpassung wichtiger Prozessparameter, wie Prozesstemperatur sowie Präkursor-Konzentration, systematisch aufgeklärt, um eine definierte Prozesssteuerung bzw. Einstellbarkeit partikulärer Eigenschaften von AZO während ihrer Herstellung hinsichtlich einer weiterführenden Prozessierbarkeit zu Dünnschichten zu ermöglichen.

Zunächst erfolgt in Abschnitt 8.1 eine Überprüfung, ob sich das in Kapitel 7 postulierte Kinetik-Modell pseudo-erster Ordnung bei $T_R = 110^\circ\text{C}$; $C_E = 25\text{gL}^{-1}$ auch auf AZO-Synthesen über die Benzylaminroute bei noch geringeren Prozesstemperaturen $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ sowie initialen Präkursor-Konzentrationen $6,25\text{gL}^{-1} \leq C_E \leq 25\text{gL}^{-1}$ übertragen lässt. Hierfür kommen, wie bereits in Kapitel 7, die QPA-Analyse mittels Röntgenbeugung sowie die Gravimetrie-Analyse zur quantitativen Beschreibung der zeitaufgelösten Wachstums- und Verbrauchsprozesse zum Einsatz. In Abschnitt 8.2 wird das allgemeine Verhalten der Wachstumskinetik von AZO bzw. der Prozesskinetik des Gesamtprozesses gegenüber der Prozesstemperatur auf Basis gravimetrischer Untersuchungen detailliert aufgeklärt und mithilfe des ARRHENIUS-Modells (vgl. Abschnitt 3.4.3) quantitativ bewertet. Darüber hinaus beinhaltet Abschnitt 8.3 grundlegende Gravimetrie-Analysen zur Steuerung des Reaktionsumsatzes von AZO-Nanokristallen durch gezielte Anpassungen der eingesetzten Präkursor-Konzentrationen sowie der Prozesstemperaturen. Abschließend werden in Abschnitt 8.4 die wesentlichen prozessbedingten Einflussgrößen auf die Größe sowie Morphologie der finalen AZO-Nanokristalle mithilfe von TEM- und DLS-Analysen diskutiert und in Bezug auf ihre weitere Prozessierung zu funktionalen Dünnschichten bewertet.

²Inhalte dieses Kapitels wurden in nachfolgender Referenz veröffentlicht und für diese Dissertation angepasst: J. Ungerer, A.-K. Thurm, G. Garnweitner, and H. Nirschl, "Formation of Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals via the Benzylamine Route at Low Reaction Kinetics," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 43, no. 5, pp. 797-803, May, 2020.

8.1 Validierung von Kinetik-Modell bei niedrigen Prozesstemperaturen

In diesem Abschnitt soll die Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung der AZO-Synthese über die Benzylaminroute, dessen Gültigkeit bereits für die Prozessparameter $T_R = 110^\circ\text{C}$; $C_E = 25\text{ gL}^{-1}$ im vorigen Kapitel 7 erfolgreich aufgezeigt wurde, auch für die löslichkeitslimitierte bzw. minimal durchführbare Prozesstemperatur $T_R = 80^\circ\text{C}$ und damit für den gesamten Niedertemperaturbereich $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ nachgewiesen werden. Zur besseren Vergleichbarkeit beider Kinetiken sind in Abbildung 8.1 sowohl die normierten Verbrauchskinetik-Modelle pseudo-erster Ordnung von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ aus QPA-Daten (vgl. Gleichung 7.1 & Tabelle 3.1) als auch die normierten Wachstumskinetik-Modelle pseudo-erster Ordnung von AZO aus Gravimetrie-Daten (vgl. Gleichung 3.10) für $T_R = 110^\circ\text{C}$ aus Abbildung 7.3 (gestrichelte Linien, $R^2 > 99\%$) sowie für $T_R = 80^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linien, $R^2 > 98\%$) einander gegenübergestellt. Neben den Kinetiken bei $T_R = 110^\circ\text{C}$ (Synthese 2) zeigten auch die beiden

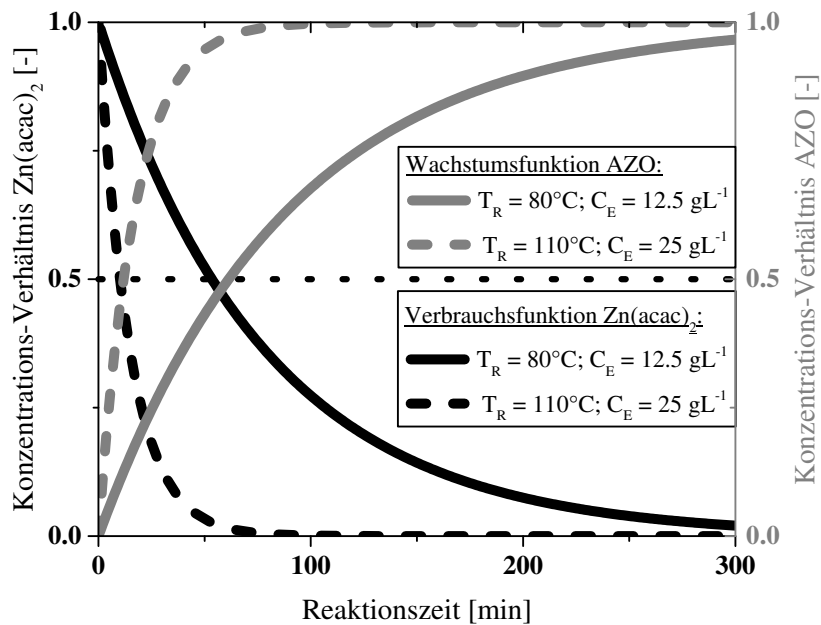


Abbildung 8.1: Normierte Verbrauchskinetik-Modelle pseudo-erster Ordnung von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ basierend auf den QPA-Daten aus der SAXS-Analyse (schwarze Linien) und die dazugehörigen Wachstumskinetik-Modelle pseudo-erster Ordnung von AZO auf Basis der Gravimetrie-Daten (graue Linien) für zwei verschiedene Prozessbedingungen: $T_R = 80^\circ\text{C}$; $C_E = 12,5\text{ gL}^{-1}$ (Synthese 1, durchgezogene Linie) und $T_R = 110^\circ\text{C}$; $C_E = 25\text{ gL}^{-1}$ (Synthese 2 aus Kapitel 7, gestrichelte Linien).

qualitativen Verläufe der Verbrauchs- und Wachstumskinetik bei $T_R = 80^\circ\text{C}$ (Synthese 1) einen Schnittpunkt bei etwa 50% des Gesamtumsatzes, sodass hiermit die Gültigkeit der Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung ebenso für $T_R = 80^\circ\text{C}$ angedeutet wurde. Der quantitative

Beweis hierfür lieferte jedoch der direkte Vergleich der beiden Geschwindigkeitskonstanten aus Wachstums- (k_{AZO}) und Verbrauchsfunktionen ($k_{Zn(acac)_2}$) der Synthesen 1 & 2 durch Berechnung ihrer relativen Abweichungen Δk in Tabelle 8.1. Vergleicht man nun die jeweiligen Abweichungen von k_i mit Δk innerhalb der beiden untersuchten Prozessbedingungen, unter Berücksichtigung von $\overline{R^2}$, ergibt sich eine Gleichheit zwischen den jeweiligen Verbrauchs- und Wachstumskinetiken, welche den quantitative Beweis bezüglich der Gültigkeit einer pseudo-ersten Reaktionsordnung für den AZO-Gesamtprozess über die Benzylaminroute, nicht nur für $T_R = 110^\circ C$ (vgl. Kapitel 7) sondern auch bei der minimal durchführbaren $T_R = 80^\circ C$, lieferte. Infolgedessen konnte nun die Gültigkeit der hier validierten Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung auf den in diesem Kapitel näher betrachteten gesamten niedrigen Prozesstemperaturbereich $80^\circ C \leq T_R \leq 120^\circ C$ ausgeweitet werden.

Tabelle 8.1: Gegenüberstellung der Verbrauchs- und Wachstumskonstanten ($k_{Zn(acac)_2}$, k_{AZO}), ihrer relativen Abweichung (Δk) sowie dem gemittelte Bestimmtheitsmaß ($\overline{R^2}$) für Synthese 1 ($T_R = 80^\circ C$; $C_E = 12,5 gL^{-1}$) und für Synthese 2 ($T_R = 110^\circ C$; $C_E = 25 gL^{-1}$; vgl. Kapitel 7).

Parameter	Synthese 1	Synthese 2
	$T_R = 80^\circ C$; $C_E = 12,5 gL^{-1}$	$T_R = 110^\circ C$; $C_E = 25 gL^{-1}$
$k_{Zn(acac)_2} [10^{-4} s^{-1}]$	$2,1 \pm 15\%$	$11,3 \pm 15\%$
$k_{AZO} [10^{-4} s^{-1}]$	$1,9 \pm 11\%$	$9,8 \pm 8\%$
$\Delta k [\%]$	10	13
$\overline{R^2} [\%]$	98	99

8.2 Steuerbarkeit der Wachstumskinetik von AZO

Neben der erfolgreichen Validierung der pseudo-ersten Reaktionsordnung, ist in Abbildung 8.1 eine deutliche Rechtsverschiebung des Schnittpunktes der Wachstums- und Verbrauchsfunktion von $T_R = 110^\circ C$ entlang der x-Achse nach Reduktion der Prozesstemperatur zu beobachten, welche eine Erhöhung der Gesamtprozessdauer t_R^∞ zur Folge hatte. Hierin führt eine Reduzierung von T_R um nur ca. 27% zu einer erheblichen Ausdehnung der Prozessdauer um etwa den Faktor fünf, von ursprünglich $t_{R,110^\circ C}^\infty = 56 min$ auf $t_{R,80^\circ C}^\infty = 285 min$. Da die Prozesstemperatur signifikante Auswirkungen auf die Prozessdauer und damit auf die Kinetik des gesamten AZO-Syntheseprozesses aufgezeigt hatte, wird in diesem Abschnitt der Temperatureinfluss auf die Prozesskinetik im Detail aufgeklärt.

In Anlehnung an die Gültigkeit der Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung für den Gesamtprozess mit $k_{Zn(acac)_2} = k_{AZO} = k$, wurden weiterführende Kinetik-Studien, ausschließlich basierend auf Gravimetrie-Analysen von AZO, unter den Prozessbedingungen $80^\circ C \leq T_R \leq 120^\circ C$

und $6,25 \text{ gL}^{-1} C_E \leq 25 \text{ gL}^{-1}$ durchgeführt und auf den jeweiligen Gesamtprozess übertragen. Nach erfolgreicher Approximation des Wachstumskinetik-Modells pseudo-erster Ordnung (vgl. Gleichung 3.10) an die Gravimetrie-Daten ($R^2 > 98\%$) sind die normierten sowie über C_E -gemittelten Kinetik-Funktionen der AZO-Nanokristalle in Abbildung 8.2 für verschiedene T_R im Bereich $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ logarithmisch gegenüber der Reaktionszeit aufgetragen. Eine gute Reproduzierbarkeit der Gravimetrie-Methode konnte anhand geringer Abweichungen von wiederholt durchgeführten Versuchen in Abbildung 8.2 (gepunktete Linien) wiederum belegt werden.

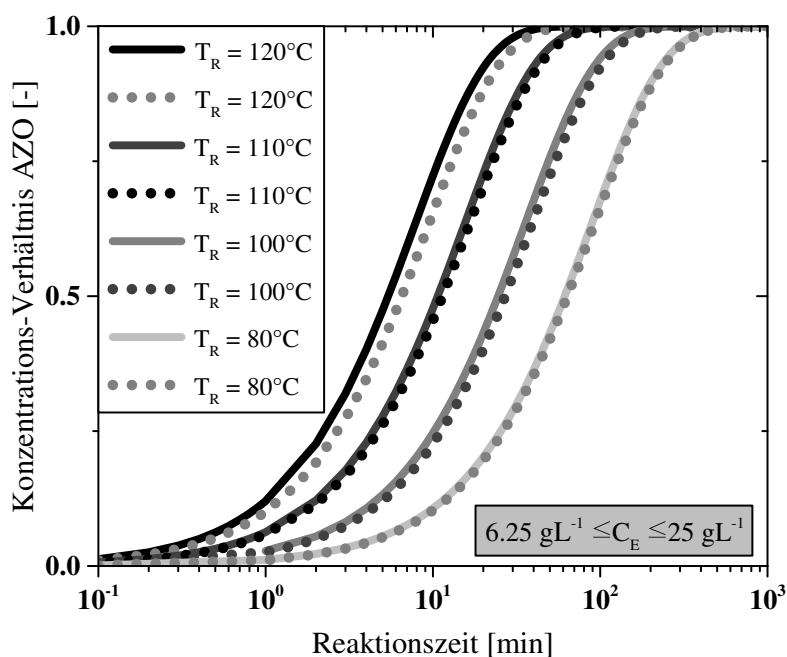


Abbildung 8.2: Temperaturabhängigkeit der normierten Wachstumskinetik-Funktionen pseudo-erster Ordnung von AZO im Bereich $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ auf Basis der Gravimetrie-Analyse ($R^2 > 98\%$), welche über die gesamte Präkursor-Ausgangskonzentration im Bereich $6,25 \text{ gL}^{-1} \leq C_E \leq 25 \text{ gL}^{-1}$ gemittelt wurden.

Eine Erhöhung der Prozesstemperatur führte offensichtlich zu einer kontinuierlichen Verschiebung der Kinetik-Funktionen in Richtung kleineren Reaktionszeiten und folglich zu einer Vergrößerung der über $6,25 \text{ gL}^{-1} \leq C_E \leq 25 \text{ gL}^{-1}$ gemittelten Geschwindigkeitskonstanten \bar{k} , wie die in Tabelle 8.2 gegenübergestellten Werte bei verschiedenen Prozesstemperaturen nochmals bestätigten. Der Vergleich der in Tabelle 8.2 dargestellten Werte verdeutlichte erneut, in Analogie zu t_R^∞ , die hohe Sensitivität der Reaktionskinetik gegenüber der Prozesstemperatur, da eine vergleichsweise geringfügige Änderung von $\Delta T_R = 40\text{K}$, welche dem gesamten untersuchten Temperaturbereich entsprach, in einer sehr großen Beeinflussbarkeit der gesamten Prozesskinetik resultierte, wie die Änderung von \bar{k} um den Faktor 18 zeigte. Außerdem belegten die überwiegend geringen Fehlerabweichungen der Geschwindigkeitskonstanten,

Tabelle 8.2: Vergleich der über die Präkursor-Konzentration im Bereich $6,25\text{gL}^{-1} \leq C_E \leq 25\text{gL}^{-1}$ gemittelten Geschwindigkeitskonstanten \bar{k} in Abhängigkeit der Prozesstemperatur T_R auf Basis der Wachstumskinetik-Funktionen in Abbildung 8.2.

T_R [°C]	80	100	110	120
\bar{k} [10^{-4}s^{-1}]	$1,51 \pm 20\%$	$4,5 \pm 5\%$	$10,2 \pm 5\%$	$19,5 \pm 9\%$

dass die Gesamtkinetik nicht von der Anfangskonzentration des Präkursors C_E beeinflusst wurde. Damit ist die Reaktionskinetik im Rahmen der untersuchten Prozessparameter im Wesentlichen von der Prozesstemperatur abhängig, wie das ARRHENIUS-Modell aus Gleichung 3.12 in Abschnitt 3.4.3 belegte. Ähnliche Beobachtungen sowohl über starke Temperatursensitivität als auch über eine geringe Beeinflussbarkeit der Reaktionskinetik durch Variation der initialen Präkursor-Konzentration konnten bereits ebenso für die nicht-wässrige Synthese von ZrO₂-Nanopartikel über die Benzylalkoholroute gemacht werden[140].

Um die Temperatursensitivität der Reaktionskinetik vom AZO-Syntheseprozess auf Basis der in Tabelle 8.2 hinterlegten Daten quantitativ zu ermitteln, wurde das ARRHENIUS-Modell für weiterführende Untersuchungen herangezogen. Dazu sind alle \bar{k} in einem sog. ARRHENIUS-Plot in Abbildung 8.3 (Datenpunkte) aufgetragen, um einerseits den allgemeingültigen Nachweis der Temperatursensitivität des Gesamtprozesses entsprechend den Gesetzmäßigkeiten nach ARRHENIUS zu erbringen und andererseits zur quantitativen Ermittlung von allen prozessrelevanten Parametern aus Gleichung 3.12. Mithilfe einer linearen Regression der ARRHENIUS-Gleichung 3.12 an die Datenpunkte in Abbildung 8.3 konnte mit sehr hohem Bestimmtheitsmaß ($R^2 \approx 98\%$) nachgewiesen werden, dass die Temperaturabhängigkeit der AZO-Synthese über die Benzylaminroute im untersuchten Prozesstemperaturbereich $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ den Gesetzmäßigkeiten von ARRHENIUS folgte. Die im Bezug auf die lineare Regression erhaltenen prozessrelevanten Parameter, wie der Frequenzfaktor $k_0 = 1,16 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$ sowie die Aktivierungsenergie $E_A = 73,8 \text{kJ mol}^{-1}$, befanden sich im allgemeinen Erwartungsbereich von aktivierungs-kontrollierten Reaktionsprozessen[141, 142].

Die erfolgreiche Beschreibung der AZO-Synthese über die Benzylaminroute mithilfe des ARRHENIUS-Modells hatte aufgezeigt, dass einerseits die gute Reproduzierbarkeit der Daten sowie die einfache Einsetzbarkeit der verwendeten Analyse-Methoden über einen erweiterten als auch niedrigen Prozessparameterbereich sichergestellt werden konnte. Andererseits stellen die aus dem ARRENIUS-Modell extrahierten Parameter ein wichtiges Werkzeug zur Vorhersage von zu erwartenden Prozesskinetiken der untersuchten Syntheseroute dar, insbesondere für den messtechnisch nur schwer zugänglichen Prozesstemperaturbereich $T_R \gg 120^\circ\text{C}$ mit deutlich höheren Kinetiken.

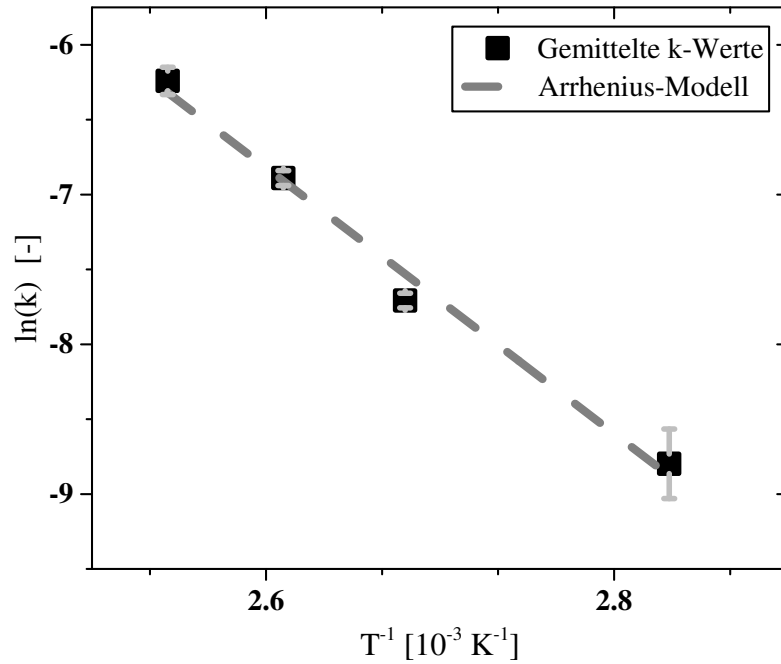


Abbildung 8.3: ARRHENIUS-Plot: Logarithmierte mittlere Geschwindigkeitskonstanten der AZO-Wachstumskinetik aus Tabelle 8.2 (Datenpunkte) sind über der reziproken absoluten Prozesstemperatur für den Prozesstemperaturbereich $80^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 120^{\circ}\text{C}$ aufgetragen und mittels linearer Regression approximiert ($R^2 > 98\%$).

8.3 Einstellbarkeit des Reaktionsumsatzes von AZO

In diesem Abschnitt steht die Ermittlung sowie die Beeinflussbarkeit des Reaktionsumsatzes von AZO-Nanokristallen in Abhängigkeit der wesentlichen Prozessparameter während ihrer Herstellung über die Benzylaminroute in den Bereichen $80^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 120^{\circ}\text{C}$ und $6,25\text{gL}^{-1} \leq C_E \leq 25\text{gL}^{-1}$ im Mittelpunkt der Untersuchungen. Dazu wurde der maximale molare Reaktionsumsatz des Zielproduktes AZO \check{Y}_{\max} unter Zuhilfenahme der aus den Kinetik-Modellen ermittelten Endkonzentration $C_{AZO}(t_R^{\infty})$, der eingesetzten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Ausgangskonzentration im Präkursor $C_{\text{Zn}(\text{acac})_2}^0$ sowie den molaren Massen \check{M}_{ZnO} , $\check{M}_{\text{Zn}(\text{acac})_2}$ unter Verwendung der nachfolgenden Gleichung und unter Vernachlässigung des Al-Massenanteils im Endprodukt ($\check{M}_{AZO} \equiv \check{M}_{\text{ZnO}}$) berechnet:

$$\check{Y}_{\max} = \frac{C_{AZO}(t_R^{\infty})}{C_{\text{Zn}(\text{acac})_2}^0} \cdot \frac{\check{M}_{\text{Zn}(\text{acac})_2}}{\check{M}_{\text{ZnO}}} \quad [-]. \quad (8.1)$$

Die auf Basis der Gleichung 8.1 berechneten und über den untersuchten Prozesstemperaturbereich $80^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 120^{\circ}\text{C}$ gemittelten (Abweichungen) \check{Y}_{\max} sind in Abbildung 8.4 gegenüber der eingesetzten initialen Präkursor-Konzentration im Bereich $6,25\text{gL}^{-1} \leq C_E \leq 25\text{gL}^{-1}$ aufgetragen (Datenpunkte). Die berechneten Daten ergaben eine stetig verlaufende begrenz-

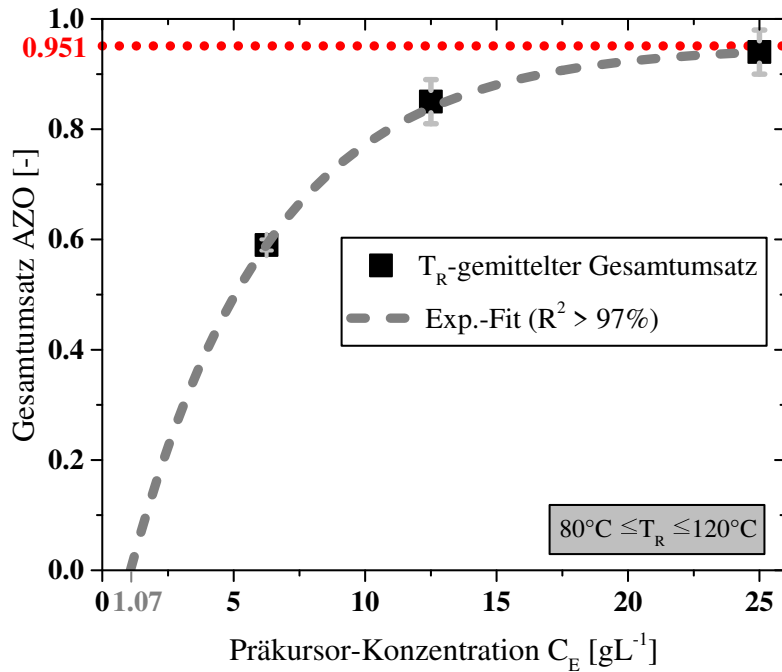


Abbildung 8.4: Die über $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ gemittelten (Abweichungen) Gesamtumsätze an AZO-Nanokristallen nach Beendigung der Synthese (Datenpunkte) im Bereich $6,25\text{ g L}^{-1} \leq C_E \leq 25\text{ g L}^{-1}$ und deren approximierten sowie extrapolierten Exponentialfunktion sind über der initialen Präkursor-Konzentration aufgetragen.

te Zunahme von \tilde{Y}_{\max} mit zunehmender C_E im Bereich $0,59 \leq \tilde{Y}_{\max} \leq 0,94$. Die geringen Standardabweichungen der Datenpunkte bestätigten einen vernachlässigbaren Einfluss der Prozesstemperatur auf den maximalen Reaktionsumsatz der AZO-Nanokristalle, wohingegen der Einfluss von C_E berücksichtigt werden musste. Basierend auf der Approximation einer Exponentialfunktion mit $R^2 > 98\%$ und ihrer Extrapolation innerhalb des gesamten Wertebereiches $0 \leq \tilde{Y}_{\max} \leq 1$ ergaben sich sowohl eine berechnete minimale initiale Präkursor-Konzentration $C_E^{\min} = 1,07\text{ g L}^{-1}$, die für eine Umsetzung von Präkursor-Material zu AZO-Nanokristallen mindestens benötigt wird, als auch den theoretisch erzielbaren maximalen Umsatz von $\tilde{Y}_{\max}^\infty = 0,951$, welcher nur um etwa 5% unterhalb des Vollumsatzes lag. Berücksichtigte man hierzu die Standardabweichung $\Delta\tilde{Y}_{\max}^\infty = 0,04\%$, war in diesem Fall von Vollumsatz des AZO-Syntheseprozesses auszugehen.

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete C_E -Abhängigkeit von \tilde{Y}_{\max} könnte sein, dass es sich bei der AZO-Synthese über die Benzylaminroute um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, deren chemisches Gleichgewicht sich im untersuchten C_E -Bereich mit zunehmender Eduktkonzentration in Richtung Produktseite verschob. Da jedoch einerseits die Reaktionskinetik in Abschnitt 8.2 unabhängig von der eingesetzten Präkursor-Konzentration war und andererseits während der QPA-Analyse von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sowohl bei $C_E = 12,5\text{ g L}^{-1}$, $T_R = 80^\circ\text{C}$ als

auch bei $C_E = 25 \text{ g L}^{-1}$, $T_R = 110^\circ \text{ C}$ ein vollständiges Aufbrauchen von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ festgestellt werden konnte (vgl. Abbildung 8.1), war das Vorliegen einer chemischen Gleichgewichtsreaktion für die AZO-Synthese nahezu auszuschließen. Eine potentielle Fehlerquelle könnte beispielsweise der Verlust von Partikeln während der Probenentnahme, -aufbereitung sowie -analyse dargestellt haben. Um diese These zu überprüfen, sind in Abbildung 8.5 die Rohdaten der gravimetrisch ermittelten sowie über T_R -gemittelten Endkonzentrationen von AZO C_{AZO}^∞ (Datenpunkte) neben den theoretisch erreichbaren Endkonzentrationen bei Vollumsatz (Gerade durch den Ursprung) über C_E aufgetragen. Die sehr gute Approximation einer Geraden ($R^2 > 99\%$) an die Datenpunkte (gestrichelte Linie) mit derselben Steigung, wie die Gerade durch den Ursprung bei Vollumsatz, sowie einer Extrapolation im Bereich $0 \text{ g L}^{-1} \leq C_E \leq 25 \text{ g L}^{-1}$ lassen einen über den untersuchten Konzentrationsbereich konstanten Verlust an Partikeln von $0,511 \text{ g L}^{-1}$ erkennen. Die Konstanz des Partikelverlustes über den gesamten Konzentrationsbereich war ein deutliches Indiz für das Vorliegen eines systematischen Fehlers, der vorwiegend auf den Probenentnahme und -aufreinigungsprozess (vgl. Abschnitt 5.2) und nicht nur auf die Gravimetrie-Messmethodik selbst (vgl. Fehlerbalken in Abbildung 8.5) zurückzuführen war. Mit abnehmenden Konzentrationen wurde der stets konstante Verlust an Partikeln zunehmend stärker im molaren Reaktionsumsatz in Gleichung 8.1 gewichtet, womit der exponentielle Verlauf des Reaktionsumsatzes in Abbildung 8.4 zu erklären war. Auf Basis dieser Tatsache ließ sich, entgegen der ursprünglichen Annahme einer vorliegenden Gleichgewichtsreaktion schlussfolgern, dass der molare Reaktionsumsatz des AZO-Syntheseprozesses über die Benzylaminroute im gesamten untersuchten Prozessbereich $6,25 \text{ g L}^{-1} \leq C_E \leq 25 \text{ g L}^{-1}$, $80^\circ \text{ C} \leq T_R \leq 120^\circ \text{ C}$ stets Vollumsatz erreichte und die in Abbildung 8.4 beobachteten Schwankungen auf einen systematischen Verlust an Partikeln aufgrund von Probenentnahme- sowie Aufreinigungsschritten zurückführbar waren. Darüber hinaus ist in Abbildung 8.5 erkennbar, dass die Endkonzentration an AZO-Nanokristallen sehr gut sowie ausschließlich über die Wahl der Präkursor-Konzentration während des Herstellungsprozesses anpassbar war. Somit bietet dieser Zusammenhang ein wichtiges Werkzeug, unter Berücksichtigung der systematischen Abweichung, sowohl für eine Vorhersage als auch für eine definierte Einstellbarkeit von AZO-Konzentrationen im Bezug auf weiterführende Prozessschritte.

8.4 Beeinflussbarkeit der Partikelmorphologie und -größe von AZO

Im folgenden Abschnitt stehen detaillierte Untersuchungen der Haupteinflussparameter auf die finalen Partikeleigenschaften der AZO-Nanokristalle während ihres Herstellungsprozesses mithilfe von TEM- und DLS-Analysen im Mittelpunkt, um wichtige Fragen bezüglich der spezifischen Einflussnahme auf Partikelgröße, -form sowie Kristallinität von AZO systematisch aufzuklären. Betrachtet man nun ein einzelnes AZO-Partikel mittels hochauflösendem TEM in Abbildung 8.6, welches bei $T_R = 120^\circ \text{ C}$ und $C_E = 25 \text{ g L}^{-1}$ erzeugt wurde, ist eine

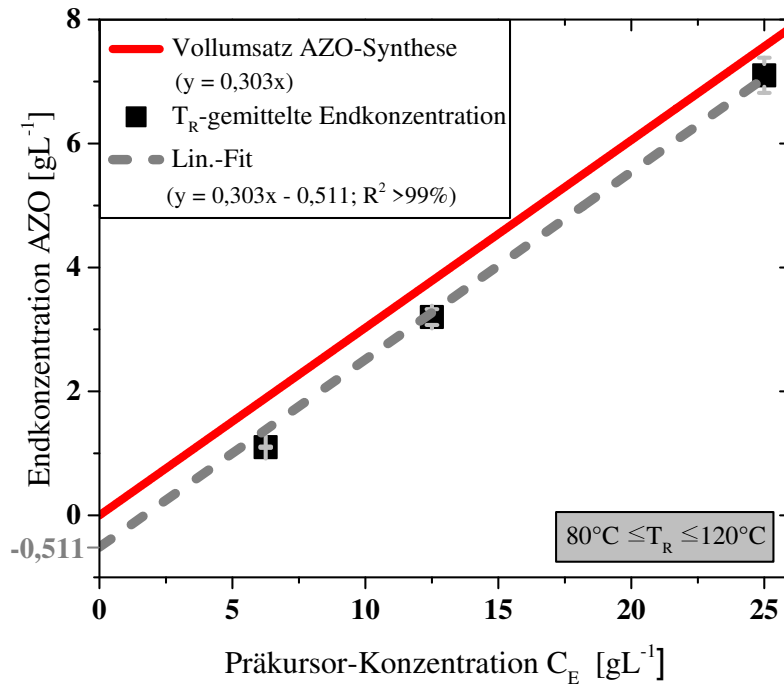


Abbildung 8.5: Die über $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ gemittelte (Abweichungen) Endkonzentrationen von AZO-Nanokristallen nach Beendigung der Synthese (Datenpunkte) im Bereich $6,25 \text{ g L}^{-1} \leq C_E \leq 25 \text{ g L}^{-1}$, deren extrapolierte lineare Fit-Funktion sowie die berechnete Endkonzentration bei Vollumsatz sind über der Präkursor-Konzentration aufgetragen.

sehr hohe Ähnlichkeit zu der meso-kristallinen Struktur in Abbildung 7.5 aus vorherigem Kapitel 7 erkennbar, basierend auf der typisch hexagonalen Form sowie den verbleibenden internen Korngrenzen. Verglichen zu den TEM-Aufnahmen in Kapitel 7, sind die kristallinen Strukturparameter auf atomarer Ebene durch Verwendung eines hochauflösenden Transelektronenmikroskopes detaillierter erkennbar. In Abbildung 8.6 sind verschiedene kristalline Bereiche mit unterschiedlichen gegenseitigen Orientierungen auf der Oberfläche des Kristalls erkennbar, welche in Summe ein hexagonal-geformtes polykristallines Partikel mit einer Größe von $\sim 85 \text{ nm}$ sowie gleichmäßig geformten äußeren Kanten bilden. Einerseits sind monokristalline Bereiche mit einheitlicher Orientierung der Kristallebenen an den sichtbaren Atomgitterabständen erkennbar (vgl. Vergrößerung a in Abbildung 8.6) und andererseits existieren polykristalline Regionen aus mehreren sich überlappenden monokristallinen Gitterebenen (vgl. Vergrößerung b in Abbildung 8.6). Insbesondere die polykristallinen Bereiche sind anhand den auffälligen sog. MOIRÉ-Streifen erkennbar, welche aufgrund einer charakteristischen Doppel-Beugung von Elektronen an überlagerten Kristallgitterebenen mit ähnlicher Periodizität auftraten[143]. Sowohl die typisch hexagonale Partikelform als auch die verbleibenden internen Korngrenzen könnten auf einen während des Herstellungsprozesses

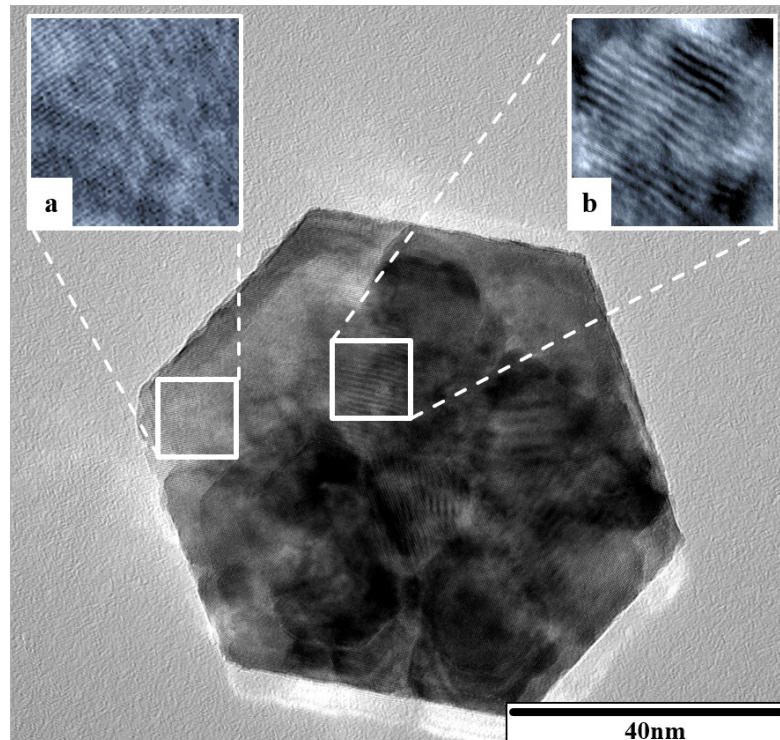


Abbildung 8.6: Hochauflösende TEM-Aufnahme eines einzelnen hexagonal-geformten AZO-Mesokristalls nach Beendigung des Wachstums bei konstanten Prozessbedingungen ($T_R = 120^\circ\text{C}$; $C_E = 25\text{gL}^{-1}$), inklusive monokristalliner (Vergrößerung *a*) sowie polykristalliner (Vergrößerung *b*) Bereiche.

stattfindenden orientierten Anlagerungsprozess mit unvollständiger Verwachsung der Korngrenzen zurückgeführt werden. Diese Beobachtungen stimmten sehr gut mit den Ergebnissen aus Kapitel 7 in Bezug auf einen nicht-klassischen Kristallisationsprozesses überein.

Um die Einflüsse von T_R sowie C_E auf die Partikelmorphologie der vollständig ausgebildeten AZO-Nanokristalle näher zu untersuchen, wird das zuvor beschriebene AZO-Mesokristall aus Abbildung 8.6 drei weiteren finalen Wachstumsstadien bei Grenz-Prozessbedingungen der Prozessbereiche $6,25\text{gL}^{-1} \leq C_E \leq 25\text{gL}^{-1}$ und $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ in den Abbildungen 8.7 a–d gegenübergestellt. In allen hier untersuchten Grenz-Prozessbereichen bildeten sich meso-strukturierte AZO-Nanokristalle auf Basis einer nicht-klassischen Kristallisation, was durch die in allen Abbildungen 8.7 a–d sichtbaren MOIRÉ-Streifen (weiße Pfeile) verdeutlicht wird. Durch den direkten Vergleich der beiden Abbildungen 8.7 a & c bei $C_E = 25\text{gL}^{-1}$ und den beiden Abbildungen 8.7 b & d bei $C_E = 6,25\text{gL}^{-1}$ konnte aufgezeigt werden, dass die kristallinen Phasenanteile der abgebildeten AZO-Mesokristalle mit höherer T_R ansteigen. Dies bewiesen sowohl die regelmäßigeren Formen als auch die glatteren Außenflächen der Kristalle in den Abbildungen 8.7 a & b (weiße gestrichelte Linien). Diffuse Bereich auf den Partikeloberflächen bei minimaler Reaktionskinetik in den Abbildungen 8.7 c & d (schwarze

Pfeile) ließen Rückschlüsse entweder auf amorphe Strukturen, und damit auf eine partielle Kristallinität der vollständig ausgebildeten AZO-Partikel, oder auf nicht entfernbare organische Lösungsmittelrückstände zu. Die zunehmende Kristallinität mit steigender Prozesstemperatur könnte einerseits durch die Bereitstellung höherer Energie zur Erreichung der für die Bildung der Kristallgitter benötigten Gitterenergie und andererseits durch das Tempern der durch Agglomeration induzierten Kristalldefekte aufgrund steigender Diffusion während der Synthese erklärt werden[144]. Aufgrund der diffusen Bereiche in den TEM-Aufnahmen, welche

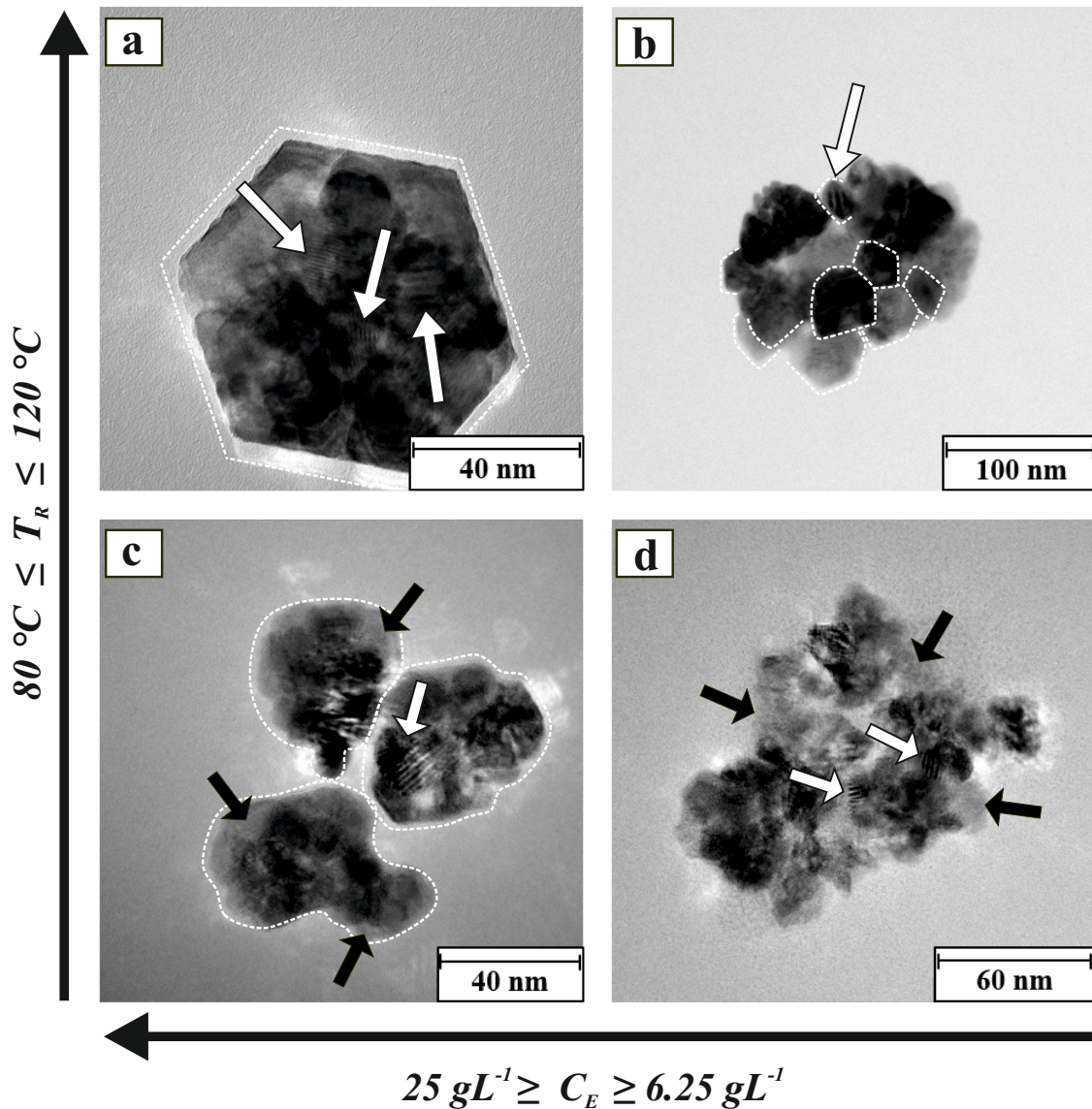


Abbildung 8.7: TEM-Vergleich der finalen Wachstumsstadien von meso-kristallinen AZO-Nanokristallen (gestrichelte weiße Linien) zwischen vier Grenzbereichen (a–d) der untersuchten Prozessbedingungen: $80\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $6,25\text{ gL}^{-1} \leq C_E \leq 25\text{ gL}^{-1}$.

insbesondere bei den Synthesen mit geringen Reaktionskinetiken in den Abbildungen 8.7 c & d sichtbar sind, konnten die für eine statistische Auswertung der mittleren Partikelgrößen notwendigen Partikelkonturen nur unzureichend untersucht werden, sodass die DLS-Analyse ergänzend hinzugezogen wurde.

Hierzu sind in Abbildung 8.8 die Anzahl-gewichteten mittleren Äquivalenzdurchmesser $x_{50,0}$ der beiden Grenz-Prozesstemperaturbereiche $T_R = 80^\circ\text{C}$, $T_R = 120^\circ\text{C}$ über C_E im Bereich $6,25\text{gL}^{-1} \leq C_E \leq 25\text{gL}^{-1}$ aufgetragen. Sowohl bei $T_R = 120^\circ\text{C}$ ist ein linearer Anstieg von $x_{50,0} = 61,36\text{nm} \pm 4\%$ über $x_{50,0} = 71,45\text{nm} \pm 2\%$ bis zu $x_{50,0} = 90,43\text{nm} \pm 3\%$ als auch bei $T_R = 80^\circ\text{C}$ ist eine linear verlaufende Zunahme von $x_{50,0} = 60,87\text{nm} \pm 2\%$ über $x_{50,0} = 68,72\text{nm} \pm 2\%$ bis zu $x_{50,0} = 86,16\text{nm} \pm 5\%$ erkennbar. Die über DLS-Analyse bestimmten Größenordnungen konnten den TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 8.7 a & b sehr gut zugeordnet werden, während die diffuse Matrix in den Abbildungen 8.7 c & d bei $T_R = 80^\circ\text{C}$ einen solchen Vergleich deutlich erschwerte. Die überlappenden Fehlerabweichungen der Datenpunkte als auch die hohen Bestimmtheitsmaße der linearen Approximationen bei gleichbleibenden Steigungen zeigten keinerlei Einfluss der Prozesstemperatur auf die mittlere Partikelgröße der gebildeten AZO-Mesokristalle. Die Fit-Funktionen erlaubten es darüber hinaus Prognosen für zu erwartende Größenordnungen der AZO-Kristalle innerhalb sowie außerhalb des untersuchten C_E -Bereiches aufzustellen. Die hier aufgezeigte vernachlässigbare Einflussnahme der Prozesstemperatur hinsichtlich der Mesokristallgröße von AZO konnte ebenso bereits in der Arbeit von Zellmer et al.[22] für AZO-Nanokristalle aufgezeigt werden.

8.5 Zusammenfassung – AZO-Synthese bei geringen Reaktionskinetiken

Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag in diesem Kapitel im systematischen Aufzeigen von Auswirkungen der wesentlichen Prozessparameter C_E , T_R auf die Partikel- sowie Prozesseigenschaften während des nicht-klassischen Wachstums von AZO-Mesokristallen über die Benzylaminroute im Niedertemperaturbereich $80^\circ\text{C} \leq T_R \leq 120^\circ\text{C}$ und dem initialen Präkursor-Konzentrationsbereich $6,25\text{gL}^{-1} \leq C_E \leq 25\text{gL}^{-1}$ mithilfe von ausgewählten Messmethoden. Dabei konnte im Allgemeinen beobachtet werden, wie einerseits sowohl die Prozesskinetik als auch die kristallinen Partikeleigenschaften von AZO erheblich von der Prozesstemperatur beeinflussbar waren und wie andererseits die finale Größe der Mesokristalle sowie die Endpartikelkonzentration von AZO vorwiegend über die initiale Präkursor-Konzentration einstellbar waren.

Im Detail konnte im ersten Schritt die Gültigkeit der Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung des gesamten Herstellungsprozesses über die Benzylaminroute, von ursprünglich nur bei $T_R = 110^\circ\text{C}$ aus Kapitel 7, erfolgreich um den gesamten Niedertemperaturbereich $80^\circ\text{C} \leq$

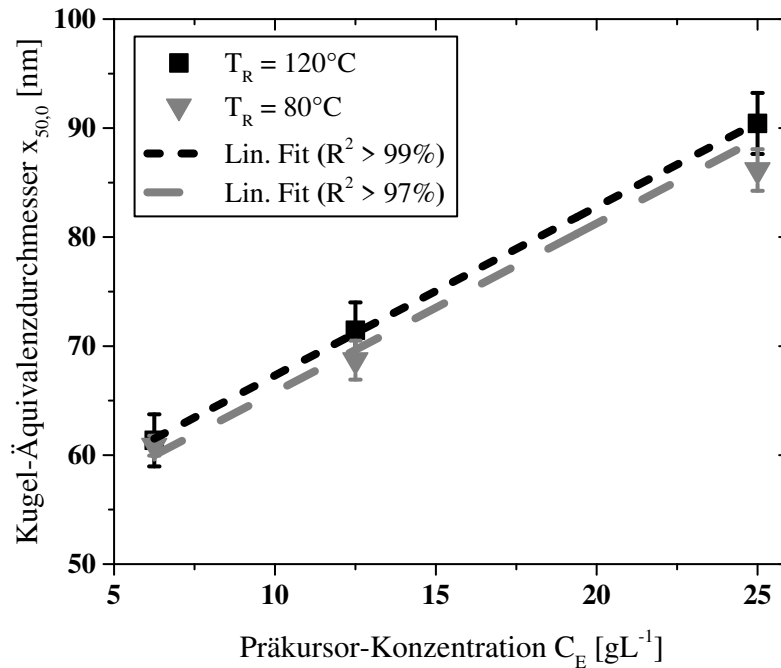


Abbildung 8.8: Mittels DLS-Analyse ermittelte Anzahl-gewichtete Kugel-Äquivalenzdurchmesser $x_{50,0}$ von AZO-Mesokristallen an den beiden Grenz-Prozesstemperaturen $T_R = 80^\circ\text{C}$ & $T_R = 120^\circ\text{C}$ inklusive linearen Fit-Funktionen mit gleicher Steigung über der initialen Präkursor-Konzentration C_E aufgetragen.

$T_R \leq 120^\circ\text{C}$ mithilfe von QPA- und Gravimetrie-Analysen erweitert werden. Darüber hinaus zeigte die Prozesskinetik eine sehr starke Temperatursensitivität nach den Gesetzmäßigkeiten des ARRHENIUS-Modells unter Extraktion von wichtigen Kinetikparametern, welche sehr gut mit den Ergebnissen ähnlicher Arbeiten sowie mit den allgemeinen Erwartungen von Aktivierungs-kontrollierten chemischen Reaktionen übereinstimmen. Des weiteren konnte die zunächst beobachtete C_E -Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von AZO einer systematischen Abweichung im Bezug auf die Probenentnahme- sowie Aufbereitungsprozesse mittels Gravimetrie-Analyse zugeordnet werden, sodass stets Vollumsatz von AZO nach vollständigem Aufbrauchen von C_E erzielt wurde, unabhängig von allen untersuchten Prozessparametern. In Anlehnung an die Ergebnisse aus Kapitel 7, wurde ebenso eine nicht-klassische Kristallisation von AZO mithilfe von hochauflösenden TEM- und DLS-Analysen im untersuchten Prozessparameterbereich beobachtet, worin sowohl eine sichtbare Erhöhung der Kristallinität mit zunehmender Prozesstemperatur als auch eine lineare Abhängigkeit der Mesokristallgröße bezüglich der initialen Präkursor-Konzentration zu sehen waren.

Die im Rahmen dieses Kapitels erlangten umfangreichen Ergebnisse bezüglich der Einflussnahme wesentlicher Parameter auf die AZO-Synthese bei geringer Reaktionskinetik stellen ein sehr wichtiges Werkzeug im Bezug auf eine präzise Prozesskontrolle dar, um eine definierte

Steuerung anwendungsspezifischer Partikel- und Prozesseigenschaften während des Herstellungsprozesses von AZO über die Benzylaminroute zu ermöglichen. Für eine spätere Verwendung der AZO-Nanokristalle in funktionalen Dünnschichten ist die Einstellung einer möglichst hohen Kristallinität der Partikel unter Minimierung der Korngrenzen anzustreben, weshalb sich Systeme bei hohen Temperaturen sowie hohen initialen Präkursor-Konzentrationen hinsichtlich optimaler Anwendungseigenschaften als vorteilhaft erweisen könnten. Ebenso ist die hexagonale Kristallform als Vorteil gegenüber kugelförmigen Partikeln, im Bezug auf eine hohe Packungsdichte der Partikel innerhalb partikulärer Dünnschichten, anzusehen.

9 Qualitative und quantitative Bewertung der Stabilitätseigenschaften von AZO-Dispersionen³

Aufbauend auf den vorherigen Kapiteln 7 & 8, in denen die partikulären Eigenschaften der AZO-Nanokristalle im Rahmen des nicht-wässrigen Herstellungsprozesses über die Benzylaminroute bereits umfassend aufgeklärt werden konnten, soll in diesem Kapitel der Schwerpunkt der Untersuchungen auf dem der Synthese nachgeschalteten Stabilisierungsprozess von AZO-Dispersionen im Hinblick auf die Herstellung funktionaler Dünnschichten aus der Flüssigphase liegen. Hierfür wird ein Untersuchungsverfahren u.a. mittels SAXS-Analyse aufgezeigt, indem Bewertungskriterien hinsichtlich der Stabilität von AZO-Dispersionen entwickelt und gegenüber möglichen Anforderungen an den Beschichtungsprozess sowie der resultierenden Schichteigenschaften evaluiert werden. In diesem Kapitel sind die Syntheseparameter bei $C_E = 25 \text{ g L}^{-1} = \text{const.}$, $T_R = 110^\circ \text{ C} = \text{const.}$ festgesetzt, da die resultierenden partikulären Eigenschaften von AZO aus Kapitel 8, wie die hohe Kristallinität und die erzielbare Endkonzentration, sehr gute Voraussetzungen für eine weitere Prozessierung zu funktionalen Dünnschichten bieten.

Zunächst soll das Ausgangsstadium der nicht-stabilisierten AZO-Dispersionen hinsichtlich vorliegender Strukturebenen im Abschnitt 9.1 als Referenzsystem gegenüber stabilisierten AZO-Systemen aus den Abschnitten 9.3 & 9.4 im Detail mithilfe der *Xeuss 2.0*-Laborkamera aufgezeigt werden. Die SAXS-Ergebnisse von partikulären sowie fraktalen Eigenschaften von AZO werden außerdem mittels DLS- und TEM-Untersuchungen validiert und bezüglich ihres Stabilisierungspotentials beurteilt. Darüber hinaus werden in Abschnitt 9.2 die Einflüsse der für eine erfolgreiche Stabilisation notwendigen Parameter (wie z.B. Partikelkonzentration, Stabilisator, Lösungsmittel sowie Langzeitstabilität) auf den Stabilisierungserfolg in einem ersten Screening mithilfe Gravimetrie- und DLS-Analysen evaluiert, um eine optimale Dispersionsstabilität unter Einsatz kleinstmöglicher Mengen an sterischem Stabilisator zu erzielen.

³Inhalte dieses Kapitels wurden in nachfolgender Referenz veröffentlicht und für diese Dissertation angepasst: J. Ungerer, A.-K. Thurm, G. Garnweitner, and H. Nirschl, "Evaluation of the Dispersion Stability of AZO Mesocrystals for Their Processing into Functional Thin Films Using Small Angle X-Ray Scattering," *Crystals*, vol. 10, no. 5, pp. 374, 2020.

Basierend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 9.2 werden in Abschnitt 9.3 zunächst die sterisch stabilisierten AZO-Dispersionen für ein optimiertes Stabilisator-Lösungsmittel-System hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität gegenüber ihrem Sedimentationsverhalten im Erdschweerefeld mithilfe SAXS qualitativ untersucht, um auftretende Inhomogenitäten innerhalb der partikulären Schicht während des Beschichtungsvorganges zu minimieren. In weiterführenden SAXS-Analysen werden die Strukturlevel stabilisierter AZO-Dispersionen untersucht und mit den Ergebnissen der nicht-stabilisierten Dispersionen aus Abschnitt 9.1 verglichen. Dabei wird eine Stabilisierung auf dem kleinstmöglichen Strukturlevel des AZO-Systems angestrebt, um die Belegungsdichte der Partikel innerhalb der Dünnschicht zu maximieren. Abschließend erfolgt, nach erfolgreicher Kalibrierung der *Xeuss 2.0*-Laborkamera, eine quantitative Analyse der stabilisierten AZO-Dispersionen mittels SAXS zur Demonstration einer neuen Methodik, welche eine nicht-invasive Ermittlung von AZO-Partikelkonzentrationen, innerhalb sowohl stabiler als auch instabiler Phasen, für deutlich höhere Feststoffkonzentrationen erlaubt, als dies mit gängigen Messverfahren (z.B. innerhalb des UV-Vis-Spektrums) möglich ist. Im Gegensatz zur Gravimetrie-Methode aus Abschnitt 9.2, ermöglicht die SAXS-Methode eine nicht-invasive Ermittlung der Partikelkonzentrationen von AZO innerhalb der stabilen Phase, welche wiederum einen erheblichen Einfluss auf die partikuläre Belegungsdichte sowie die Schichtdicke der Dünnschichten während des Beschichtungsprozesses haben wird.

9.1 Referenzsystem: Nicht-stabilisierte AZO-Dispersionen

Das Ziel dieses Abschnittes liegt in der Untersuchung des Aggregationsverhaltens, des Größenbereiches stabilisierbarer Primärpartikel sowie der massenfraktalen Struktureigenschaften innerhalb des nicht-stabilisierten dispersen Referenzsystems, bestehend aus AZO-Nanokristallen im Lösungsmittel Ethanol (EtOH), um allgemeine Vorhersagen über das Stabilisierungsverhalten des hierfür ausgewählten AZO-Systems ($C_E = 25 \text{ g L}^{-1}$, $T_R = 110^\circ \text{ C}$) treffen zu können. In diesem Zusammenhang werden die strukturellen sowie fraktalen Eigenschaften von AZO anhand einer Ethanol-basierten Ausgangsdispersion nach der Synthese (vgl. Abschnitt 5.1), der Probenaufbereitung (vgl. Abschnitt 5.2) und vor der Stabilisierung mittels SAXS, TEM und DLS detailliert aufgeklärt.

Hierzu ist die SAXS-Streukurve der AZO-Ausgangsdispersion (Datenpunkte) mit der gravimetrisch ermittelten Partikel-Ausgangskonzentration $C_0 = 15,69 \text{ g L}^{-1}$ in Abbildung 9.1 aufgetragen. Darin zeigt der qualitative Verlauf der Streuintensität $I(q)$ gegenüber dem Streuvektor q die Existenz von drei Strukturebenen $L_{SE,i}$ innerhalb des untersuchten AZO-Systems auf, welche jeweils einem definierten Streuvektorbereich zuordenbar waren: $L_{SE,1}$ in $0,038 \text{ \AA}^{-1} < q_{L_{SE,1}} < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ (gepunktete Linien), $L_{SE,2}$ in $0,017 \text{ \AA}^{-1} < q_{L_{SE,2}} < 0,038 \text{ \AA}^{-1}$ (gestrichelte Linien) und $L_{SE,3}$ in $q_{L_{SE,3}} < 0,017 \text{ \AA}^{-1}$ (gepunktete/gestrichelte Linien). Jeder Strukturebene lassen sich im Allgemeinen jeweils ein lokales GUINIER- (gebogene Linien, vgl. Gleichung 2.13) sowie ein lokales Potenz-Gesetz (gerade Linien, vgl. Gleichung 2.15)

zuordnen. Der lokale GUINIER-Bereich von $L_{SE,3}$, welcher durch das Potenzgesetz im Bereich $q_{L_{SE,3}}$ angedeutet ist und damit im Bereich $q < q_{\min}$ zu erwarten wäre, konnte aufgrund des minimalen Auflösungslimits $q_{\min} = 6,32 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ der verwendeten Xeuss 2.0-Laborkamera messtechnisch nicht mehr aufgelöst werden. Demzufolge war das UNIFIED-FIT-Modell nach BEAUCAGE (vgl. Gleichung 2.20) ausschließlich an die vollständig auflösbaren Strukturebenen der SAXS-Streukurve in Abbildung 9.1 mit einem sehr hohen Bestimmtheitsmaß ($R^2 \approx 98\%$) anwendbar, woraus sich wichtige Strukturparameter des nicht-stabilisierten AZO-Systems ergaben, wie die zwei lokalen Gyrationradien $R_g^{L_{SE,1}} = 4,30 \text{ nm} \pm 2\%$, $R_g^{L_{SE,2}} = 14,45 \text{ nm} \pm 6\%$ sowie die zugehörigen lokalen Potenzen $\vartheta_{L_{SE,1}} = 3,9 \pm 2\%$, $\vartheta_{L_{SE,2}} = 2,7 \pm 2\%$. Durch Annahme

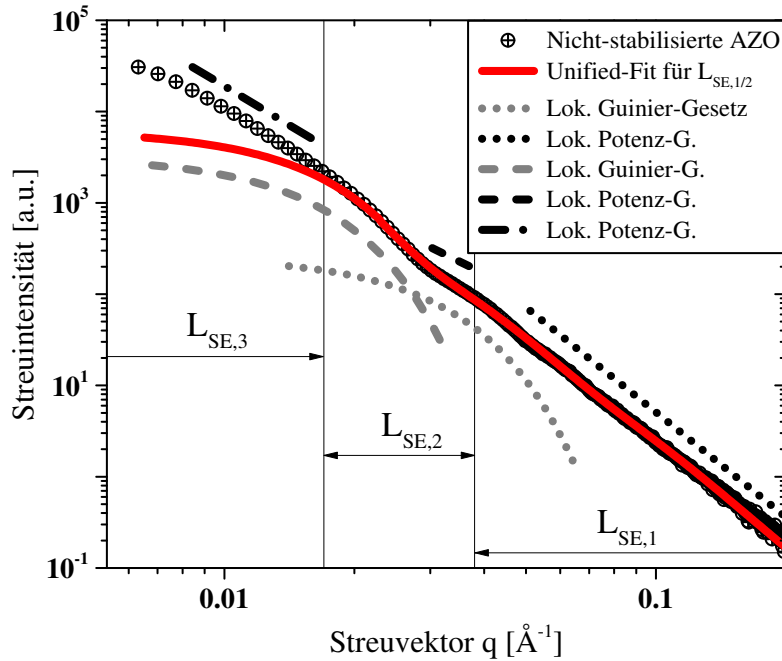


Abbildung 9.1: SAXS-Streukurve einer nicht-stabilisierten AZO-Dispersion in Ethanol (Datenpunkte) inklusive der zugehörigen lokalen GUINIER- und Potenz-Gesetze von drei partikulären Strukturlevel $L_{SE,1}$ (gepunktet), $L_{SE,2}$ (gestrichelt) und $L_{SE,3}$ (gepunktet/gestrichelt). $L_{SE,1}$ und $L_{SE,2}$ wurden mittels UNIFIED-FIT-Modell nach BEAUCAGE approximiert (vgl. Gleichung 2.20).

sphärischer Strukturen auf allen Ebenen $L_{SE,i}$ des hier untersuchten AZO-Systems, ergaben sich unter Verwendung von Gleichung 2.12 die entsprechenden Volumen-gewichteten mittleren geometrischen Durchmesser $x_{50,3}^{L_{SE,1}} = 11 \text{ nm} \pm 2\%$ und $x_{50,3}^{L_{SE,2}} = 37 \text{ nm} \pm 6\%$ auf Basis der zuvor ermittelten $R_g^{L_{SE,i}}$.

Um die zuvor mittels SAXS ermittelten verschiedenen geometrischen Strukturlevel des nicht-stabilisierten AZO-Systems den tatsächlich vorliegenden Partikelstrukturen genau zuzuordnen zu können, wurden darüber hinaus TEM-Aufnahmen sowie DLS-Analysen hinzugezogen, welche in den Abbildungen 9.2 a & b auszugsweise dargestellt sind. Die hochauflösende TEM (HRTEM)-Aufnahme in Abbildung 9.2 a zeigt hexagonal geformte meso-kristalline Kristallstrukturen von

AZO (schwarze Linie) mit verbleibenden internen Korngrenzen (weiß-gestrichelte Linien), welche aufgrund eines orientierten Anlagerungsvorganges während der nicht-klassischen Kristallisation im Rahmen des Herstellungsprozesses über die nicht-wässrige Benzylaminroute entstanden sind. Diese Beobachtung stimmte mit den Erkenntnissen der vorherigen Kapitel 7 & 8 sehr gut überein. Hierbei besaßen die Mesokristalle deutlich erkennbare Phasengrenzen, während sie in übergeordneten Aggregatstrukturen vorlagen. Eine statistische Auswertung des maximalen FERET-Durchmessers $d_{F,max}$ von ca. 200 Mesokristallen ergab für die mittlere Mesokristallgröße $x_{50}^{TEM} = 29,5nm \pm 19\%$, unter der Annahme eines monodispersen Mesokristall-Systems aus sphärischen Partikeln ($d_{F,max} \equiv x_{50}$; $x_{50,0} \equiv x_{50,3} \equiv x_{50}$). Die Grö-

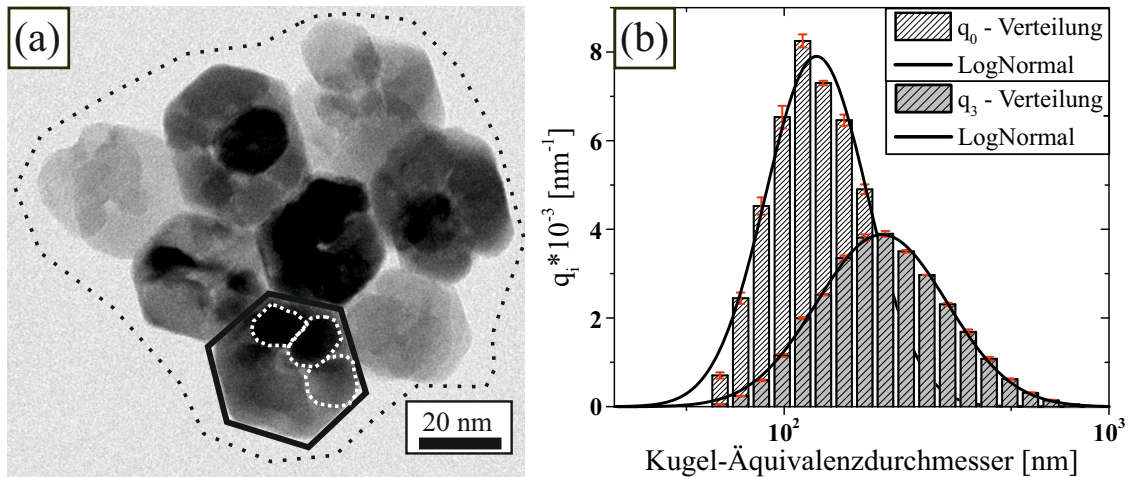


Abbildung 9.2: (a): HRTEM-Aufnahme eines Aggregates (schwarz-gepunktete Linie), bestehend aus hexagonal geformten AZO-Mesokristallen (schwarze Linie) mit verbleibenden internen Korngrenzen (weiß-gestrichelt). (b): Anzahl- und Volumen-gewichtete Partikelgrößen-Dichteverteilungen von Aggregatstrukturen einer nicht stabilisierten AZO-Dispersion in Ethanol aus DLS-Analysen (Balken), inklusive der zugehörigen LogNormal-Verteilungen (schwarze Linien).

ßenordnung der vorliegenden Aggregatstrukturen von AZO konnte hingegen auf Basis der mittels DLS-Analyse ermittelten LogNormal-Größenverteilungs-Dichtefunktionen ($R^2 > 99\%$) in Abbildung 9.2 b sowohl mit einem Volumen-gewichteten $x_{50,3}^{DLS} = 247nm \pm 4\%$ als auch mit einem Anzahl-gewichteten mittleren Kugel-Äquivalenzdurchmesser $x_{50,0}^{DLS} = 143nm \pm 6\%$ grob abgeschätzt werden, welche die Größe der Mesokristalle um das *fünf-* bis *acht-*fache überstieg. Anhand der hohen Unterschiede sowohl in der Standardabweichung ($> 25\%$) als auch im Medianwert ($> 70\%$) der beiden q_0 - und q_3 -Dichteverteilungen in Abbildung 9.2 b zeigte sich, dass die Aggregatstrukturen weder ideal kugelförmig noch ausschließlich monodispers sondern breit verteilt sowie beliebig geformt vorlagen. Dabei wird das Streuverhalten vieler kleiner Aggregate von wenigen sehr großen Aggregaten überlagert, wodurch eine experimentelle Bestimmung von Größenordnungen bei Aggregatstrukturen im Allgemeinen mit hohen Unsicherheiten belegt ist.

Vergleicht man nun die Resultate aus den Abbildungen 9.2 a & b mit den SAXS-Ergebnissen aus Abbildung 9.1, ließen sich die drei zuvor ermittelten Strukturebenen eindeutig den tatsächlich vorliegenden Ebenen des nicht-stabilisierten AZO-Systems zuordnen. Der lokale GUINIER-Bereich von $L_{SE,2}$ mit $x_{50}^{L_{SE,2}} = 37,31nm \pm 6\%$ konnte der Mesokristall-Ebene mit $x_{50}^{TEM} = 29,5nm \pm 19\%$ zugeordnet werden, während $L_{SE,1}$ mit $x_{50}^{L_{SE,1}} = 11,10nm \pm 2\%$ den in Abbildung 9.2 a sichtbaren inneren Korngrenzen der AZO-Mesokristalle (weiß-gestrichelte Linien) entsprach. Der nicht auflösbare GUINIER-Bereich von $L_{SE,3}$ aus Abbildung 9.1 konnte hingegen mit der Aggregat-Ebene innerhalb des breiten Größenbereiches $143nm \pm 6\% \leq x_{50}^{DLS} \leq 247nm \pm 4\%$ verknüpft werden. Auf Basis der derzeit bekannten Partikelhierarchie innerhalb der nicht-stabilisierten AZO-Nanopartikel Dispersion, ließen sich den Ebenen $L_{SE,1}$ und $L_{SE,2}$ in Abbildung 9.1 fraktale Eigenschaften mithilfe der Potenz-Gesetze aus dem UNIFIED-FIT-Modell zuordnen. Während die Massenfraktale in $L_{SE,2}$ mit $D_{fm}(\vartheta_{L_{SE,2}}) = 2,7$ (vgl. Gleichung 2.16) im Bereich $1 < D_{fm} < 3$ Aggregate mit einer hohen Packungsdichte enthielten[137], beinhaltete $L_{SE,1}$ Oberflächenfraktale mit $D_{fs}(\vartheta_{L_{SE,1}}) = 2,1$ (vgl. Gleichung 2.17) im Bereich $2 < D_{fs} < 3$, bestehend aus glatten Kristalloberflächen auf der Primärpartikelebene. Diese Ergebnisse waren ebenso mit den Erkenntnissen aus vorherigen Kapiteln 7 & 8 konsistent. Die fraktalen Eigenschaften in $L_{SE,3}$ waren aufgrund der limitierten Auflösung der verwendeten *Xeuss 2.0*-Kamera nicht exakt über das UNIFIED-FIT-Modell ermittelbar, sondern nur grob abschätzbar für den Bereich $2 < D_{fm}(\vartheta_{L_{SE,3}}) < 3$ auf Basis des zuvor detektierten Aggregationsverhaltens der AZO-Mesokristalle .

In diesem Abschnitt konnte die Existenz von insgesamt drei Strukturebenen innerhalb des nicht-stabilisierten AZO-Systems vorwiegend auf Basis von SAXS-Untersuchungen detektiert werden. Für die Verifizierung der morphologischen sowie fraktalen Eigenschaften innerhalb der jeweiligen Ebenen wurden zusätzliche DLS- und bildgebenden HRTEM-Analysen hinzugezogen. Die hierbei erlangten umfassenden Erkenntnisse über das nicht-stabilisierte AZO-System bilden ein grundlegendes Verständnis hinsichtlich der Zielvorgaben für den weiterführenden Stabilisierungsprozess: Die Aggregatstruktur in $L_{SE,3}$ mit der Größenordnung $150 - 250nm$ sollte aufgebrochen werden, damit die hexagonal-geformten AZO-Nanokristalle auf mesokristalliner Ebene $L_{SE,2}$ bei einer Größe von ca. $40nm$ stabilisiert werden können, wohingegen keine post-synthetische Stabilisierung für die irreversibel verwachsenen Primärpartikel in $L_{SE,1}$ mit ca. $12nm$ zu erwarten war.

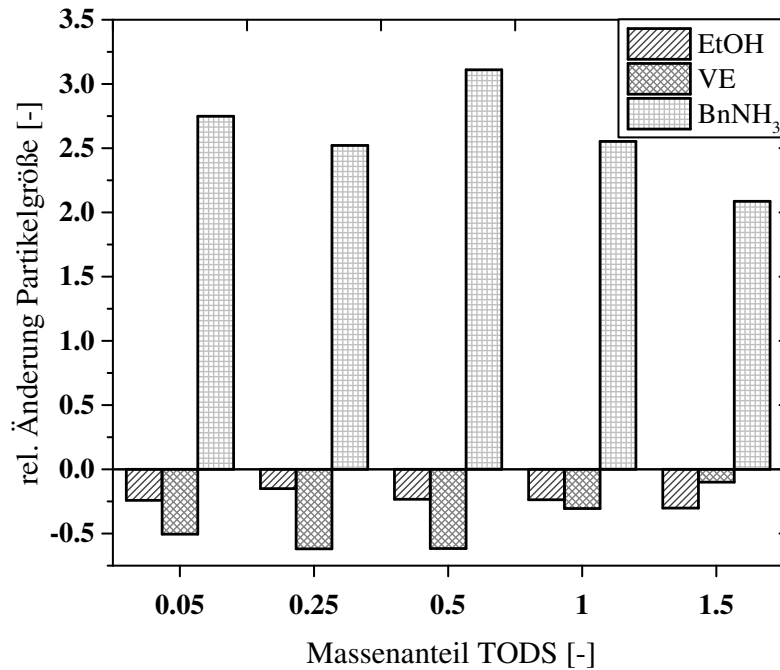


Abbildung 9.3: Relative Änderungen der mittleren Partikelgröße von mittels TODS stabilisierten AZO-Nanokristallen bezogen auf die nicht-stabilisierte Ausgangsdispersion in Abhängigkeit vom Massenanteil von TODS sowie vom Lösungsmittel.

9.2 Evaluation von Stabilisator–LM-Systemen für AZO

In diesem Abschnitt werden wichtige Stabilisierungs- und Prozessparameter, wie die Stabilisator- und Lösungsmittelauswahl, hinsichtlich ihres Beitrages zum Stabilisierungserfolg des AZO-Systems in einem kurzen Screening vorab getestet und hinsichtlich der weiterführenden Prozessierung zu funktionale Dünnschichten bewertet. Auf Grundlage dieser Evaluation soll ein für die Beschichtung optimiertes *Stabilisator-Lösungsmittel (LM)*-System ausgewählt und in den nachfolgenden Abschnitten dieses Kapitels genauer mithilfe der SAXS-Analyse untersucht werden.

Hierzu wurde in einer ersten Versuchsreihe der Einfluss der Lösungsmittel Ethanol (EtOH), VE-Wasser (VE) und Benzylamin (BnNH₃) sowie der zugegebenen Stabilisatormenge im Bereich $0,05 \leq w_{\text{TODS}} \leq 1,5$ auf die Wirksamkeit des Stabilisators TODS mithilfe von DLS-Analysen untersucht, um u.a. die Möglichkeit einer in-situ Stabilisierung im Reaktionsmedium BnNH₃ zu prüfen. Als Bewertungskriterium für die Wirksamkeit von TODS wurde die relative Änderung der mittleren Partikelgröße ($x_{50,0}$) von stabilisierten AZO-Dispersionen bezüglich ihrer nicht-stabilisierten Ausgangsdispersion herangezogen, dessen Abhängigkeiten in Abbildung 9.3 detailliert aufgetragen sind. Anhand des Balkendiagramms in Abbildung 9.3 ist für die im Lösungsmittel BnNH₃ stabilisierten AZO-Nanokristalle eine sehr deutliche Zunahme der mittleren Partikelgröße um 200–300% gegenüber der instabilen Ausgangsdispersion zu beobachten,

wohingegen die Stabilisierung in den Lösungsmitteln VE und EtOH eine Reduzierung von $x_{50,0}$ zwischen ca. 10% und 60% erwirkte. Die Zugabe von TODS zeigte in BnNH_3 nicht nur eine nicht-stabilisierende Wirkung auf das AZO-System, sondern unterstützte zusätzlich die Aggregationsaffinität der AZO-Nanokristalle, sodass das TODS- BnNH_3 -System offensichtlich keine Möglichkeit zur in-situ Stabilisierung der AZO-Nanokristalle bot und damit für weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt wurde. Obwohl das VE-System für $w_{\text{TODS}} \leq 1$ durchweg geringfügig bessere Stabilisierungsergebnisse gegenüber dem EtOH-System aufwies (vgl. Abbildung 9.3), wurde ausschließlich das EtOH-System für die weiteren Untersuchungen berücksichtigt, da für EtOH eine bessere thermische Entfernbarkeit während des späteren Trocknungsprozesses im Rahmen der Dünnschicht-Verarbeitung zu erwarten war.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden neben TODS noch weitere n-Carboxylsäuren mit verschiedenen C-Kettenlängen, wie Hexansäure (C_6) und Oktansäure (C_8), auf deren Stabilisierungswirkung bezüglich AZO im EtOH-System für $w_{\text{Stab}} \leq 0,5$ eingehender untersucht (vgl. Abschnitt 5.3). Wie in Abbildung 9.4 aufgezeigt wird, war sofort nach Beendigung des Stabilisierungsprozesses sowohl bei den mit Hexan- als auch mit Oktansäure versetzten Proben eine deutlich sichtbare Reduzierung des Dispersphasenanteils (Abnahme der Trübung) bzw. eine Erhöhung der Feststoffmenge im Sediment mit zunehmendem Stabilisatoranteil (w_{Stab}) aufgrund einer Sedimentation im Erdschwerefeld zu beobachten. Da die nicht-stabilisierte

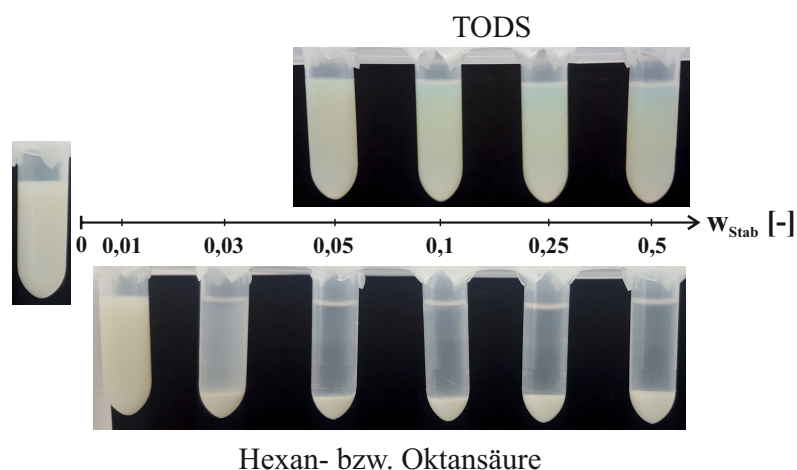


Abbildung 9.4: AZO-Dispersionen in EtOH mit $C_0 = 9,1 \text{ g L}^{-1}$ ohne und mit Zugabe der sterischen Stabilisatoren TODS (obere Reihe) und Hexan- bzw. Oktansäure (untere Reihe) unmittelbar nach dem Stabilisierungsprozess im Erdschwerefeld in Abhängigkeit des Stabilisator-Massenanteils im Bereich $0 \leq w_{\text{Stab}} \leq 0,5$.

Ausgangsdispersion im selben Untersuchungszeitraum noch eine deutliche Trübung und somit keine sichtbare Sedimentschicht aufzeigte, war der bei Hexan- bzw. Oktansäure beobachtete Sedimentationsvorgang nicht auf den alleinigen Einfluss des Erdschwerefeldes zurückzuführen, sondern auf einen zuvor vom Stabilisator induzierten Aggregationsvorgang, welcher die nicht-stabilisierte AZO-Ausgangsdispersion zusätzlich destabilisierte und folglich die Sedimentation

stark beschleunigte. Im Gegensatz zu den mit Hexan- bzw. Oktansäure versetzten Proben sowie in Analogie zur nicht-stabilisierten Ausgangsdispersion, zeigten die mit TODS versetzten Proben noch einen deutlich sichtbaren Dispersphasenanteil im Bereich $0,05 \leq w_{\text{TODS}} \leq 0,5$ nach dem Stabilisierungsprozess (vgl. Abbildung 9.4), welcher eine positive Stabilisatorwirkung des TODS-EtOH-Systems vermuten ließ. Um die Wirkungsweise der hier eingesetzten Stabilisatoren quantitativ beurteilen zu können, wurde zunächst die instabile Phase mittels Zentrifugation vollständig abgetrennt (vgl. Abschnitt 5.3) und die stabile disperse Phase auf Basis von Gravimetrie-Analysen quantitativ ausgewertet. Hierzu sind in Abbildung 9.5 die Konzentrationen der stabilen Phasen C_S aus derselben Ausgangskonzentration $C_0 = 9,1 \text{ gL}^{-1}$ gegenüber dem Massenanteil an zugegebenem Stabilisator für den Bereich $0,05 \leq w_{\text{Stab}} \leq 0,5$ in Abhängigkeit der eingesetzten Stabilisatoren TODS, Hexan- und Oktansäure aufgetragen. Die Konzentrationen der Proben für Hexan- sowie Oktansäure lagen für $w_{\text{Stab}} < 0,25$ unterhalb der Nachweisgrenze, sodass in diesen Fällen keine stabile AZO-Phase nachweisbar war. In Abbildung 9.5 zeigen die mittels TODS stabilisierten Proben eine lineare Verachtfachung

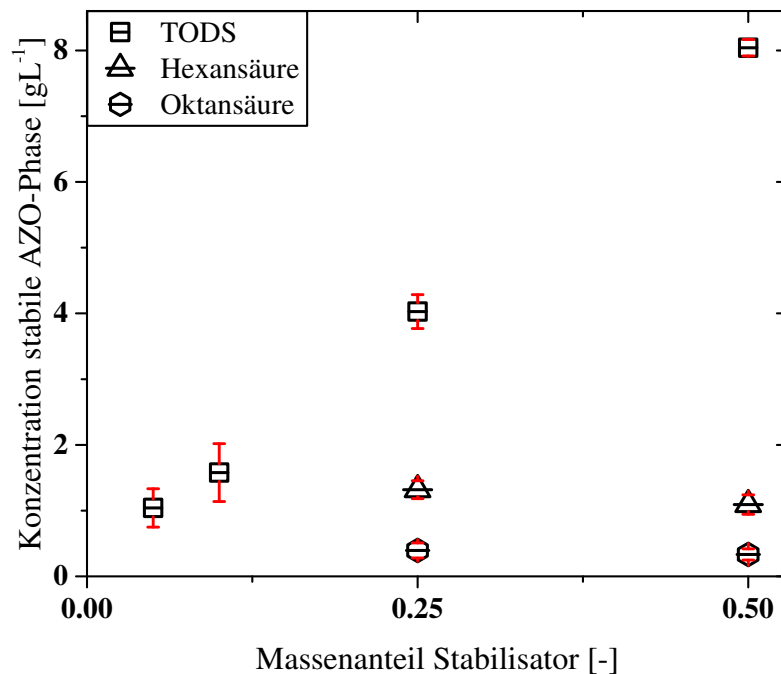


Abbildung 9.5: Die Konzentrationen der stabilen AZO-Phase C_S mit derselben Ausgangskonzentration $C_0 = 9,1 \text{ gL}^{-1}$ sind gegenüber des Stabilisator-Massenanteils im Bereich $0,05 \leq w_{\text{Stab}} \leq 0,5$ in Abhängigkeit der eingesetzten Stabilisatoren TODS, Hexansäure sowie Oktansäure aufgetragen.

der stabilen AZO-Phase von ca. $C_S \approx 1 \text{ gL}^{-1}$ auf ca. $C_S \approx 8 \text{ gL}^{-1}$ nach einer Verzehnfachung der zugegebenen Stabilisatormenge von ursprünglich $w_{\text{TODS}} = 0,05$ auf $w_{\text{TODS}} = 0,5$. Somit gelang es mittels $w_{\text{TODS}} = 0,5$ bis zu ca. 90% der Partikel aus der Ausgangsdispersion ($C_0 = 9,1 \text{ gL}^{-1}$) in die stabile Phase zu überführen. Eine vergleichbare Steigerung des stabilen Phasenanteils war, wie bereits auf Basis der Abbildung 9.4 vermutet wurde, bei den mittels

Hexan- und Oktansäure versetzten Proben nicht festzustellen. Neben der fehlenden Abhängigkeit bezüglich des Stabilisatoranteils, konnten Hexan- und Oktansäure nur vergleichsweise geringe Feststoffanteile von AZO ($C_S < 1,3 \text{ gL}^{-1}$) aus der Ausgangsdispersion ($C_0 = 9,1 \text{ gL}^{-1}$) in die stabile Phase überführen, sodass sowohl das *Hexansäure*- als auch das *Oktansäure-EtOH*-System im Vergleich zum *TODS-EtOH*-System eine deutlich geringere Wirksamkeit hinsichtlich der Stabilisierung von AZO-Nanokristallen aufzeigten.

Durch Vergleich der im Rahmen des Screenings getesteten *Stabilisator-LM*-Systemen, erwies sich das *TODS-EtOH*-System mit der Einstellung $w_{\text{TODS}} = 0,5$ als effektivstes *Stabilisator-LM*-System für die Verwendung im Rahmen der weiterführende Dünnschicht-Prozessierung, welches in den folgenden Abschnitten hinsichtlich der Dispersionsstabilität von AZO-Systemen sowohl qualitativ als auch quantitativ mithilfe der Röntgenstreuung bewertet wird.

9.3 Qualitative Bewertung mittels TODS stabilisierter AZO-Dispersionen

Die Stabilität gegenüber der Sedimentation im Erdgravitationsfeld ist ein wichtiges qualitatives Stabilitätskriterium von Dispersionen bezüglich ihre Weiterverarbeitung zu partikulären Dünnschichten, da Sedimentationsprozesse Inhomogenitäten während der Schichtbildung innerhalb des Beschichtungs- und Trocknungsprozesses verursachen können, die sich wiederum negativ auf die Funktionalität der Schicht auswirken könnten. In diesem Zusammenhang wurden sterisch stabilisierte AZO-Dispersionen des *TODS-EtOH*-Systems ($w_{\text{TODS}} = 0,5$, vgl. Abschnitt 9.2) mithilfe zeitaufgelöster Sedimentationsanalysen im Erdschwerefeld ($g = 9,81 \text{ ms}^{-2}$) unter Verwendung der *Xeuss 2.0*-Laborkamera untersucht. Unter der Annahme, dass sich während eines Sedimentationsprozesses ausschließlich die Partikel-Anzahlkonzentration N/V_{Pr} in der Gleichung 2.10 änderte, erlaubte der lineare Zusammenhang $I(q) \sim N/V_{\text{Pr}}$ wichtige Rückschlüsse über die relative temporäre Änderung in N/V_{Pr} durch Normierung der Streuintensität bezüglich ihres Maximalwertes bei q_{min} . Hierzu sind die normierten N/V_{Pr} der stabilisierten AZO-Dispersionen bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen im Bereich $5,15 \text{ gL}^{-1} \leq C_0 \leq 41,2 \text{ gL}^{-1}$ über der Sedimentationszeit von 0 – 24h in Abbildung 9.6 a aufgetragen.

Alle Kurvenverläufe in Abbildung 9.6 a zeigen, unabhängig von der Ausgangskonzentration, eine Abnahme der Partikelkonzentration mit zunehmender Sedimentationszeit bis zu einem Maximalverlust an Partikeln von ca. 15% nach 24h für $C_0 = 41,2 \text{ gL}^{-1}$. Diese Beobachtungen mittels der *Xeuss 2.0*-Kamera ließen Rückschlüsse auf einen stattfindenden Sedimentationsprozess innerhalb der AZO-Dispersion im Erdschwerefeld zu, obwohl bereits eine Stabilisierung vorlag.

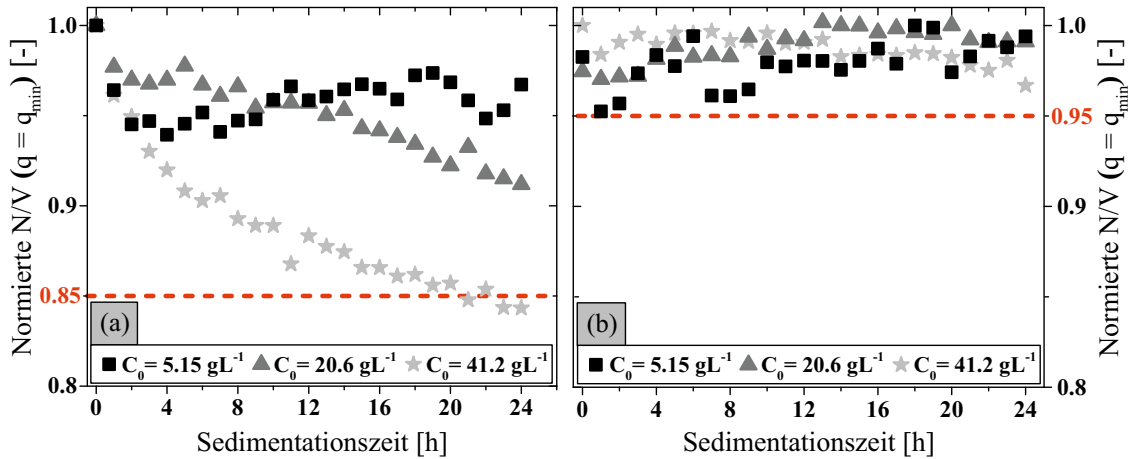


Abbildung 9.6: Die relative Partikel-Anzahlkonzentrationen sterisch stabilisierter AZO-Dispersionen mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen im Bereich $5,15 \text{ gL}^{-1} \leq C_0 \leq 41,2 \text{ gL}^{-1}$ bei $q_{\min} = 0,00632 \text{ \AA} = \text{const.}$ aus SAXS-Daten sind gegenüber der Sedimentationszeit innerhalb von 24 h vor (a) und nach (b) Entfernung instabiler Phasen aufgetragen.

Um den beobachteten Sedimentationsvorgang hinsichtlich einer Einzelkornsedimentation nach STOKES innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches $C_0 \leq 41,2 \text{ gL}^{-1}$ zu verifizieren, wurden die Feststoffvolumenkonzentrationen C_V der Proben nach Gleichung 9.1, unter der Annahme idealer Kugeln mit der Dichte von reinem ZnO ($\rho_{AZO} \approx \rho_{ZnO}$), berechnet und in Tabelle 9.1 einander gegenübergestellt.

$$C_V = \frac{C_0}{\rho_{ZnO}} \quad [-] \quad (9.1)$$

Tabelle 9.1: Die Massen-bezogenen Partikel-Ausgangskonzentrationen des Sedimentationsversuches in Abbildung 9.6 sind den aus Gleichung 9.1 berechneten Feststoff-Volumenkonzentrationen im Bereich $5,15 \text{ gL}^{-1} \leq C_0 \leq 41,2 \text{ gL}^{-1}$ gegenübergestellt.

$C_0 [\text{gL}^{-1}]$	5,15	20,6	41,2
$C_V [\text{Vol.} - \%]$	0,09	0,37	0,73

In der Literatur wird häufig $C_V < C_V^* = 0,5 \text{ Vol.} - \%$ als Schwellwert für die Gültigkeit des STOKES-Ansatzes angegeben, worin das Sedimentationsverhalten der Partikel unabhängig von der Feststoff-Volumenkonzentration sei [145, 146]. Diese Tatsache könnte, unter Berücksichtigung der C_V -Werte in Tabelle 9.1, die Ähnlichkeit im Sedimentationsverhalten für $C_0 \leq 20,6 \text{ gL}^{-1}$ in Abbildung 9.6 a erklären, wohingegen die Sedimentationsgeschwindigkeit für $C_0 = 41,2 \text{ gL}^{-1}$ mit $C_V = 0,73 \text{ Vol.} - \% > C_V^*$ deutlich erhöht war. Bei Überschreitung des Schwellwertes C_V^*

fürte eine geringfügige Erhöhung der Feststoff-Volumenkonzentration zunächst zur Bildung von Partikel-Clustern, was schließlich in einem geringeren Sedimentationswiderstand und somit in einer höheren Sedimentationsgeschwindigkeit des Gesamtsystems resultierte [147]. Eine weitere Erhöhung von C_V führte wiederum zu einer deutlichen Verlangsamung der Partikelsedimentation aufgrund von zunehmenden Wechselwirkungen mit den in Gegenrichtung strömenden Fluidteilchen, welche im Ansatz von RICHARDSON und ZAKI berücksichtigt werden [148]. Folglich konnte der hier beobachtete Sedimentationsprozess innerhalb einer Zeitperiode von 0 – 24h einem instabilen Phasenanteil der zuvor stabilisierten AZO-Nanokristall Dispersion zugeordnet werden, dessen Aggregatstrukturen die Größenordnungen der Primär- und Mesokristallebene mit $x_{50}^{L_{SE,1/2}} < 40nm$ aus Abschnitt 9.1 deutlich überstiegen. Nach Abtrennung der instabilen AZO-Phase durch Zentrifugation bei einer Trennkorngröße von $X_S = 40nm$ auf Mesokristallebene (vgl. Gleichung 5.2), konnte kein weiterer Sedimentationsprozess für die stabilen AZO-Phasen in Abbildung 9.6 b detektiert werden, welche somit ausschließlich aus den Ebenen $L_{SE,1}$ & $L_{SE,2}$ bestanden. Die in Abbildung 9.6 b erkennbaren Fluktuationen der Datenpunkte wurden auf den zunehmenden Einfluss der BROWNSCHEN Molekularbewegung im Bezug auf die Partikelbewegungen im nanoskaligen Bereich ($< 100nm$) zurückgeführt. Damit konnte die Langzeitstabilität der stabilen AZO-Phase, nach vollständiger Abtrennung des instabilen Phasenanteils mittels Zentrifugation, auf Basis von SAXS-Untersuchungen bei hohen Feststoffkonzentrationen im Bereich $5,15g L^{-1} \leq C_0 \leq 41,2g L^{-1}$, erfolgreich nachgewiesen werden.

Als weiteres qualitatives Stabilitätskriterium hinsichtlich optimaler Anwendungseigenschaften von partikulären AZO-Dünnschichten galt es, eine Stabilisierung des AZO-Systems auf seinem kleinst möglichen Strukturlevel zu erzielen, da hiermit eine größtmögliche partikuläre Belegungsdichte innerhalb der Dünnschicht sichergestellt wurde. Hierbei wurde, nach erfolgreicher Abtrennung der instabilen Aggregat-Ebene $L_{SE,3}$ mittels Zentrifugation, der stabile AZO-Phasenanteil auf seine strukturellen Eigenschaften unter Zuhilfenahme der SAXS, in Analogie zu Abschnitt 9.1, untersucht. Die Abbildung 9.7 zeigt in diesem Zusammenhang eine SAXS-Streukurve der stabilen AZO-Phase aus der Ausgangsdispersion von Abbildung 9.1, inklusive dem approximierten UNIFIED-FIT-Modell ($R^2 = 96\%$) nach BEAUCAGE (vgl. Gleichung 2.20) sowie den lokalen GUNIER- und Potenz-Gesetzen der beiden Strukturebenen $L_{SE,1}$ (gepunktete Linien) und $L_{SE,2}$ (gestrichelte Linien).

In Anlehnung an die Auswertung des Abschnittes 9.1 resultierte aus dem UNIFIED-FIT in Abbildung 9.7: $x_{50,3}^{L_{SE,1}} = 14nm \pm 4\%$ mit $D_{fs}(\vartheta_{L_{SE,1}}) = 2,0$ für die Ebene $L_{SE,1}$ sowie $x_{50,3}^{L_{SE,2}} = 34nm \pm 2\%$ mit $D_{fm}(\vartheta_{L_{SE,2}}) = 2,8$ für $L_{SE,2}$. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der nicht-stabilisierten AZO-Dispersion in Abbildung 9.1 zeigte, dass alle mittels SAXS ermittelten partikulären sowie fraktalen Eigenschaften der AZO-Nanokristalle innerhalb von $L_{SE,1}$ & $L_{SE,2}$ ähnliche Werte aufwiesen, wodurch eine eindeutige Zuordnung der hier detektierten Strukturebenen zu den bereits bekannten Primärkristall- ($L_{SE,1}$) und Mesokristall-Ebenen ($L_{SE,2}$) möglich war. Diese Tatsache verdeutlichte die vernachlässigbare Beeinflussbarkeit der wesentlichen Struktureigenschaften von AZO, wie Größe und fraktale Eigenschaften, gegenüber der

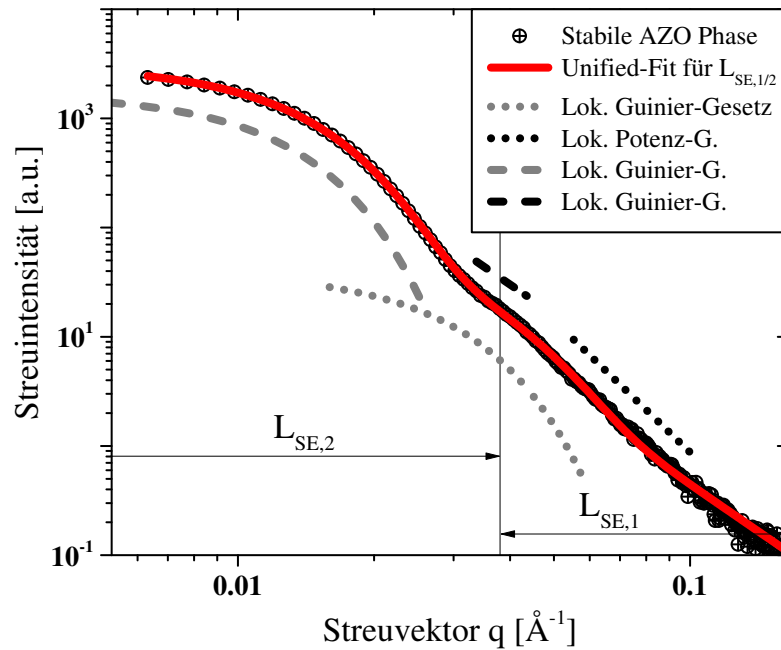


Abbildung 9.7: SAXS-Streukurve einer sterisch stabilisierten AZO-Dispersion in Ethanol aus der Ausgangsdispersion in Abbildung 9.1 (Datenpunkte) inklusive der zugehörigen lokalen GUINIER- und Potenz-Gesetze von zwei partikulären Strukturlevel $L_{SE,1}$ (gepunktet), $L_{SE,2}$ (gestrichelt). $L_{SE,1}$ und $L_{SE,2}$ wurden mittels UNIFIED-FIT-Modell nach BEAUCAGE (vgl. Gleichung 2.20) approximiert.

sterischen Stabilisierung unter Verwendung von TODS. Die dritte Strukturebene $L_{SE,3}$, welche in Abschnitt 9.1 den Aggregat-Strukturen zugeordnet wurde, ist nun nicht mehr mittels SAXS in Abbildung 9.7 detektierbar. Dies belegte wiederum eine erfolgreiche sterische Stabilisierung des AZO-Systems auf der Mesokristall-Ebene $L_{SE,2}$ mithilfe von TODS. Eine Stabilisierung auf Primärkristall-Ebene war hingegen, aufgrund der bereits erwartbar hohen interpartikulären Adhäsionskräften sowie den irreversiblen Verwachsungen innerhalb der Mesokristall-Ebene (vgl. Kapitel 7 & 8), nicht umsetzbar. Möglicherweise könnte sich der beobachtete Verwachsungsprozess der Primärkristalle zu geordneten sowie regelmäßig geformten hexagonalen AZO-Mesokristallen positiv auf die partikuläre Belegungsichte und somit auf die Anwendungseigenschaften der Dünnschichten (z.B. geringe Grenzflächenwiderstände) auswirken, da eine vergleichbar hohe Aggregationsdichte der Primärkristalle mit $D_{fm} = 2,7$ vermutlich nicht nur durch alleinige Selbstorganisation stabiler Partikel auf Primärkristall-Ebene während des Beschichtungs- und Trocknungsprozesses erzielbar wäre, sondern ausschließlich durch das Hinzuziehen von aufwendigen thermischen Nachbehandlungsmethoden. Zur Validierung der SAXS-Ergebnisse aus Abbildung 9.7 bezüglich einer erfolgreichen Stabilisierung von AZO-Dispersionen auf der Mesokristall-Ebene, sind in Abbildung 9.8 die beiden Volumen-gewichteten LogNormal-Partikelgrößen-Dichteverteilungen der nicht-stabilisierten AZO-Dispersion aus Abbildung 9.2 b und der stabilen AZO-Phase einander gegenübergestellt.

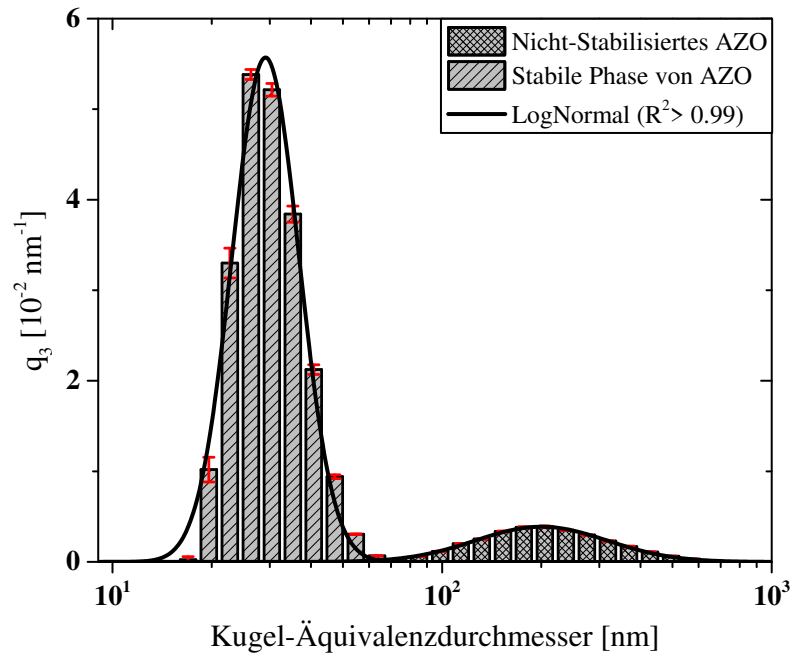


Abbildung 9.8: Volumen-gewichtete Partikelgrößen-Dichteverteilung der stabilen AZO-Phase (gestreifte Balken) ist der nicht-stabilisierten AZO-Ausgangsdispersion aus Abbildung 9.1 b (karierte Balken) gegenübergestellt, inklusive der zugehörigen LogNormal-Approximationen (schwarze Linien).

Als Folge der Stabilisierung zeigte die LogNormal-Dichteverteilung der stabilen AZO-Phase eine signifikante Verschiebung des Medianwertes von ursprünglich $x_{50,3}^{DLS} = 247\text{nm} \pm 4\%$ in Richtung eines um etwa den Faktor 8 geringeren mittleren Kugel-Äquivalenzdurchmessers von $x_{50,3}^{DLS} = 31\text{nm} \pm 2\%$, welcher in sehr gutem Konsens zur gemessenen Größenordnungen der Mesokristall-Ebene $L_{SE,2}$ sowohl anhand von SAXS-Untersuchungen ($x_{50,3}^{LSE,2} = 34\text{nm} \pm 2\%$) als auch aus TEM-Daten ($x_{50}^{TEM} = 29,5\text{nm} \pm 19\%$) stand. Neben der Verschiebung des Medianwertes galt die in Abbildung 9.8 zu beobachtende Halbierung der Standardabweichung von ursprünglich ca. 46% auf etwa 23% als weiteres qualitatives Stabilitätskriterium, welches ebenso sowohl die Auflösung als auch die erfolgreiche zentrifugale Abtrennung der Aggregatstrukturen ($> 40\text{nm}$) belegte.

Die hierin für das AZO-System erarbeiteten qualitativen Stabilitätskriterien auf Basis der durchgeführten SAXS-, TEM- und DLS-Untersuchungen, wie die Langzeitstabilität sowohl gegenüber Sedimentation im Erdschwerefeld ($\sim 24\text{h}$) als auch auf der kleinstmöglichen Strukturebene $L_{SE,2}$ ($\sim 40\text{nm}$), boten eine sehr gute Ausgangslage für die Weiterverarbeitung der stabilen Ausgangsdispersionen zu homogenen partikulären AZO-Dünnschichten unter Erzielung einer größtmöglichen Belegungsdichte der Partikel.

9.4 Quantitative Bewertung mittels TODS stabilisierter AZO-Dispersionen

Hinzukommend zur vorangegangenen qualitativen Untersuchung der Stabilitätskriterien für die sterisch stabile AZO-Phase und im Gegensatz zur bisher eingesetzten invasiven Gravimetrie-Methode für die Ermittlung von Feststoffkonzentrationen (vgl. Abschnitt 9.2), soll in diesem Abschnitt eine nicht-invasive Untersuchungsmethode zur quantitativen Bewertung des Stabilisierungserfolges mithilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung an der *Xeuss 2.0*-Laborkamera aufgezeigt werden. Die quantitative Betrachtungsweise ist hinsichtlich der Stabilitätskriterien auch deshalb von Vorteil, da ebenso eine systematische Beeinflussbarkeit der Schichtdicke bzw. der resultierenden Dünnschicht-Eigenschaften über die gezielte Einstellbarkeit der Partikelkonzentration in der stabilen AZO-Phase möglich war. Zur quantitativen Bewertung des Stabilisierungserfolges unter Verwendung von TODS wurde der nachfolgende Stabilitätsparameter S eingeführt, welcher die Partikelkonzentrationen der stabilen Phase C_S und der Ausgangsdispersion C_0 direkt zueinander ins Verhältnis setzte:

$$S = \frac{C_S}{C_0} \quad [-]. \quad (9.2)$$

Für die nicht-invasive quantitative Ermittlung der Partikelkonzentration mithilfe der SAXS-Methode wird das lokale GUINIER-Gesetz der Ebene $L_{SE,i}$ mit den Gleichungen 2.13 & 2.14 unter Anwendung des UNIFIED-FIT-Modells herangezogen, da es die lineare Beziehung $G_{L_{SE,i}} \sim N/V \sim C$ beinhaltet. Da die meisten Parameter der beiden Gleichungen nur schwer empirisch ermittelbar sind, war eine theoretische Vorhersage der Konzentrationen anhand nur eines Messwertes $G_{L_{SE,i}}$ aus SAXS-Streudaten erheblich eingeschränkt. Konsequenterweise war zur exakten Beschreibung des linearen Zusammenhangs $G_{L_{SE,i}} \sim C$ zunächst eine Kalibrierung der *Xeuss 2.0*-Laborkamera für das AZO-System erforderlich, in der sowohl alle partikulären Eigenschaften von AZO als auch die Messparameter konstant gehalten wurden. Hierzu konnten die Konzentrationen der stabilen AZO-Phasen im Bereich $0 \text{ g L}^{-1} < C_S \leq 22,8 \text{ g L}^{-1}$ gravimetrisch ermittelt und ihren entsprechenden SAXS-Streukurven auf Mesokristall-Ebene $L_{SE,2}$ ($q_{L_{SE,2}} < 0,0038 \text{ \AA}^{-1}$) in Abbildung 9.9 a zugeordnet werden. Darin nimmt die Streuintensität im GUINIER-Bereich von $L_{SE,2}$ mit zunehmender Partikelkonzentration stetig zu (Pfeil). Zur Quantifizierung der Streuintensitätszunahme wurde das UNIFIED-FIT-Modell an die jeweiligen Streudaten mit $\overline{R^2} < 97\%$ erfolgreich angenähert und die exponentiellen Vorfaktoren $G_{L_{SE,2}}$ aus dem GUINIER-Gesetz in Gleichung 2.13 für jede Konzentration extrahiert, welche nochmals separat in Abbildung 9.9 b gegenüber der AZO-Konzentration aufgetragen sind. Hierin zeigt $G_{L_{SE,2}}$ eine lineare Abhängigkeit gegenüber C_S in Übereinstimmung mit der linearen Beziehung $G_{L_{SE,i}} \sim C$ aus Gleichung 2.14, welche die generelle Einsetzbarkeit der verwendeten *Xeuss 2.0*-Laborkamera zur nicht-invasiven Konzentrationsbestimmung mit dem AZO-System bestätigte.

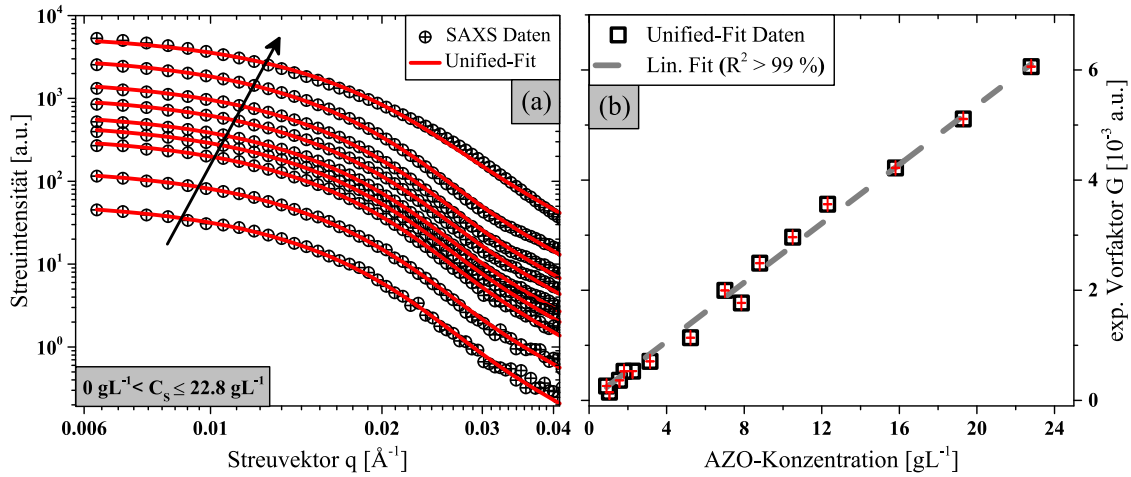


Abbildung 9.9: (a): SAXS-Streukurven stabiler AZO-Phasen verschiedener Partikelkonzentrationen im Bereich $0 \text{ gL}^{-1} < C_S \leq 22,8 \text{ gL}^{-1}$ im GUINIER-Bereich des Mesokristall-Levels $L_{SE,2}$ ($q_{L_{SE,2}} < 0,038 \text{ \AA}^{-1}$) inklusive ihren zugehörigen UNIFIED-FIT Funktionen. (b): Die aus dem jeweiligen UNIFIED-FIT in (a) extrahierten exponentiellen Vorfaktoren $G_{L_{SE,2}}$ aus $L_{SE,2}$ sind über der zugehörigen AZO-Konzentration aufgetragen und mittels linearer Regression angenähert.

Eine lineare Regression ($R^2 > 99\%$) der Daten in Abbildung 9.9 b resultierte in der nachfolgenden SAXS-Kalibrierungsfunktion zur nicht-invasiven Bestimmung der AZO-Konzentration innerhalb der stabilen Phase C_S auf der Mesokristall-Ebene $L_{SE,2}$ in Abhängigkeit von $G_{L_{SE,2}}$:

$$C_S = (3,72 \cdot 10^{-3} \pm 2\%) \cdot G_{L_{SE,2}} \quad [\text{gL}^{-1}]. \quad (9.3)$$

Neben der ausschließlichen Anwendung von Gleichung 9.3 innerhalb der stabilen AZO-Phase (C_S), kann die hier bestimmte Kalibrierungsfunktion ebenso zur Konzentrationsbestimmung der nicht-stabilisierten Ausgangsdispersion C_0 eingesetzt werden, da der GUINIER-Bereich der Mesokristall-Ebene $L_{SE,2}$ und somit $G_{L_{SE,2}}$ auch bei vorliegenden Aggregatstrukturen ($L_{SE,3}$) mittels der SAXS-Messtechnik sichtbar gemacht werden kann (vgl. Abbildung 9.1 in Abschnitt 9.1), sofern ein Sedimentationsvorgang bei sehr kurzen Messzeiten vernachlässigbar wäre. Um die Anwendung der Kalibrierungsfunktion hinsichtlich nicht-stabilisierter AZO-Dispersionen zu verifizieren, konnte, nach vorheriger Bestimmung des exponentiellen Vorfaktors der nicht-stabilisierten AZO-Ausgangsdispersion mit $G_{L_{SE,2}} \approx 4321$ aus Abbildung 9.1, eine Ausgangskonzentration von $C_0^{\text{SAXS}} \approx 16,07 \text{ gL}^{-1}$ mittels Gleichung 9.3 berechnet werden, welche sehr gut mit dem gravimetrischen Ergebnis ($C_0^{\text{Gr}} = 15,69 \text{ gL}^{-1}$) aus Abschnitt 9.1 übereinstimmte. Damit konnte zudem ein negativ beeinflussender Sedimentationsvorgang während der Belichtungszeit der *Xeuss 2.0*-Laborkamera (180s) im untersuchten Konzentrationsbereich $0 \text{ gL}^{-1} < C_S \leq 22,8 \text{ gL}^{-1}$ vernachlässigt werden. Mit analoger Vorgehensweise konnte $G_{L_{SE,2}} \approx 3038$ aus Abbildung 9.7 zur Konzentrationsbestimmung der stabilen Phase mit $C_S^{\text{SAXS}} \approx 11,30 \text{ gL}^{-1}$ extrahiert werden. Somit lag die sterische Dispersionsstabilität von

AZO für das im Rahmen dieses Kapitels untersuchte *TODS-Ethanol*-System mit $w_{\text{TODS}} = 0,5$ bei $S \approx 70\%$.

Die hier aufgezeigte Untersuchungsmethode auf Basis von Röntgenstreuung zur Ermittlung von AZO-Konzentrationen innerhalb stabiler sowie nicht-stabiler AZO-Phasen stellt eine innovative Methode zur quantitativen sowie nicht-invasiven Evaluation der Stabilität (vgl. S) dar. Dabei bietet die SAXS- Methode grundsätzlich wesentliche Vorteile gegenüber konventionellen Untersuchungsmethoden (z.B. Gravimetrie, UV-Vis), da die Röntgenstrahlung nicht-invasive Untersuchungen bei wesentlich höheren Feststoffkonzentrationen erlaubt. Im direkten Vergleich dazu, ist in Abbildung 9.10 der lineare Verlauf der Absorbanz von AZO an der Absorptionskante bei der Wellenlänge $\lambda = 360\text{nm}$ gegenüber der AZO-Konzentration für sehr niedrige Feststoffkonzentrationen ($C \ll 1\text{g L}^{-1}$) auf Basis von UV-Vis-Absorptionsspektren (Inlet) aufgetragen.

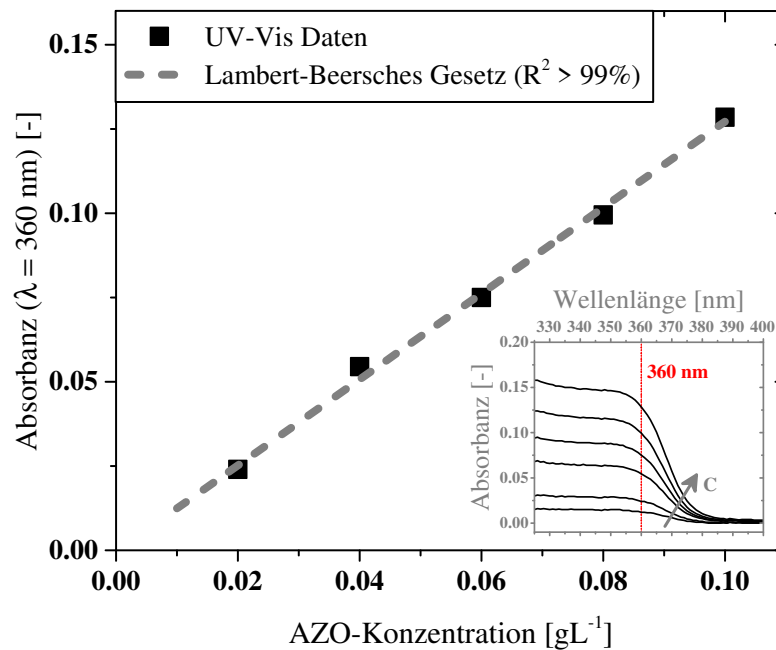


Abbildung 9.10: Linearer Verlauf der Absorbanz von AZO inklusive der zugehörigen UV-Vis Absorptionsspektren (Inlet) im sehr niedrigen Konzentrationsbereich $0 < C_{\text{AZO}} \leq 0,1\text{g L}^{-1}$.

Demnach war nur im sehr niedrigen Konzentrationsbereich $0 < C_{\text{AZO}} \leq 0,1\text{g L}^{-1}$ eine Approximation des LAMBERT-BEERSCHEN-Gesetztes möglich ($R^2 > 99\%$), welches im Allgemeinen die Konzentrationsabhängigkeit der Abschwächung einer monochromatischen ($\lambda = \text{const.}$) Strahlung (Absorbanz o. Extinktion E_λ genannt) beim Durchgang einer Weglänge l durch eine absorbierende Substanz mit der Konzentration C und dem dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_λ beschreibt:

$$E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot C \cdot l \quad [-]. \quad (9.4)$$

Für das hier untersuchte System aus AZO-Nanokristallen in Ethanol ($\tilde{M}_{AZO} \equiv \tilde{M}_{ZnO}$, $T = 20^\circ C$, $l = 1cm$) ergab die Approximation von Gleichung 9.4 an die UV-Vis Daten in Abbildung 9.10 einen dekadischen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{360nm} = 1,6 \cdot 10^{-2} L g^{-1} cm^{-1}$. Dieser empirisch ermittelte optische Parameter erlaubt im Allgemeinen eine rechnerische Ermittlung von AZO-Konzentrationen anhand von UV-Vis Daten ausschließlich für stark verdünnte AZO-Dispersionen ($C_S \ll 1g L^{-1}$), wohingegen die SAXS-Messtechnik ein deutlich breiteres Konzentrationsspektrum ($0g L^{-1} < C_S \leq 22,8g L^{-1}$) abdeckt.

9.5 Zusammenfassung – Dispersionsstabilität von AZO

Im Rahmen dieses Kapitels wurde ein detailliertes Untersuchungsschemata mithilfe der SAXS-Analysemethode zur Bewertung wichtiger Stabilitätskriterien von sterisch stabilisierten Dispersionen aus AZO-Nanokristallen hinsichtlich ihrer Weiterverarbeitung zu funktionalen Dünnschichten aufgezeigt. Qualitative Stabilitätskriterien dienten hierbei für die Sicherstellung sowohl einer stets homogen verteilten dispersen Phase als auch einer maximalen Packungsdichte der partikulären Dünnschichten während den weiterführenden Beschichtungs- und Trocknungsprozessen. Darüber hinaus ermöglichten die quantitativen Stabilitätskriterien eine Evaluation stabiler AZO-Dispersionen bezüglich der präzisen Einstellbarkeit partikulärer Schichtdicken während des Beschichtungsprozesses.

Im Detail konnte zunächst in Abschnitt 9.1 die Existenz von drei Strukturebenen innerhalb des nicht-stabilisierten AZO-Nanopartikel Systems mithilfe der SAXS-Messtechnik nachgewiesen werden, welche mit Unterstützung von TEM- und DLS-Analysen eindeutig den Primärkristall-, Mesokristall- und Aggregat-Ebenen zuordenbar sowie konsistent mit den Ergebnissen vorangegangener Kapitel waren. Hierbei konnten wichtige Partikel-basierte Eigenschaften der einzelnen Strukturebenen, wie Form, Größe sowie fraktale Eigenschaften erhalten werden, die grundlegende Vorhersagen über das Stabilisierungsverhalten von AZO auf der Mesokristall-Ebene erlaubten. Nach einem kurzen Screening verschiedener Stabilisatoren sowie Lösungsmittel in Abschnitt 9.2 zur Evaluation eines optimalen *Stabilisator-Lösungsmittel*-Systems bezüglich einer sterischen Stabilisierung von AZO-Dispersionen, zeigte sich das *TODS-EtOH*-System als am besten geeignet im Hinblick auf die weiterführende Dünnschicht-Prozessierung. In Abschnitt 9.3 detektierten Sedimentationsanalysen der mittels *TODS-EtOH*-System sterisch stabilisierten AZO-Dispersionen im Erdschwerefeld einerseits einen noch existierenden instabilen AZO-Phasenanteil, welcher mittels anschließender Zentrifugation vollständig entfernt werden konnte. Andererseits war hiermit ebenso eine erfolgreiche Langzeitstabilität der stabilen AZO-Phase über einen Zeitraum von 24h nachweisbar. Eine zusätzliche SAXS-Untersuchung der Partikelstruktur innerhalb der stabilen AZO-Phase zeigte, dass die Mesokristall-Ebene, welche die kleinstmögliche Stabilisierungsebene abbildete, die qualitativen Stabilitätskriterien der AZO-Dispersion erfüllte und damit sehr gute Voraussetzungen zur präzisen Einstellbarkeit

partikulärer Dünnschicht-Parameter bot. Abschließend konnte in Abschnitt 9.4 eine neue Untersuchungsmethode zur nicht-invasiven Ermittlung von AZO-Konzentrationen sowohl innerhalb der instabilen als auch stabilen Phasen mithilfe der SAXS erfolgreich vorgestellt werden, welche eine quantitative Bewertung des Stabilisierungserfolges für das *TODS-EtOH*-System für einen breiten Konzentrationsbereich ermöglichte.

Die innerhalb dieses Kapitels erlangten Erkenntnisse bieten grundlegende verfahrenstechnische Ansätze zur gezielten Anpassung des Stabilitätsverhaltens von AZO-Dispersionen an wichtige prozessrelevante Anforderungen hinsichtlich der weiterführenden Prozessierung zu funktionalen Dünnschichten aus der Flüssigphase.

10 Herstellung von funktionalen AZO-Dünnschichten

Aufbauend auf den vorigen Kapiteln 7, 8 & 9, in denen sowohl das Herstellungsverfahren als auch das Stabilisierungsverhalten von AZO umfassend aufgeklärt werden konnte, soll in diesem Kapitel ein Prozess zur Herstellung partikulärer AZO-Dünnschichten aus der Flüssigphase mit einstellbaren Schicht-, Struktur- und optischen sowie elektronische Anwendungseigenschaften etabliert werden, um die gesamte Prozesskette »Synthese→ Stabilisierung→ Beschichtung« im Rahmen dieser Arbeit abbilden zu können. Neben dem eigentlichen Beschichtungsverfahren, wurden im Rahmen des Herstellungsprozesses noch ein zweistufiger Trocknungsprozess nachgeschaltet (vgl. Abschnitt 5.4.2), der eine möglichst vollständige Entfernung sowohl des Lösungsmittels *EtOH* als auch des Hochsieders TODS gewährleisten soll. Hierbei basierten die Untersuchungen bezüglich der Struktureigenschaften von AZO innerhalb der Dünnschichten auf dem Einsatz der GI-Anordnung der *Xeuss 2.0*-Laborkamera (vgl. Abschnitt 6.1), während die Charakterisierung der Schichteigenschaften unter Einsatz eines Weißlichtinterferometers (S lynx, Sensofar) erfolgte. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Stabilitätseigenschaften von AZO-Dispersionen aus Kapitel 9 wurde, neben den bereits festgesetzten Parametern aus der AZO-Synthese ($C_E = 25 \text{ g L}^{-1} = \text{const.}$, $T_R = 110^\circ \text{ C} = \text{const.}$), der Einsatz des *TODS-EtOH*-Systems mit $w_{\text{Stab}} = 0,5 = \text{const.}$ für die weiterführende Dünnschicht-Produktion von AZO festgelegt.

Im Detail erfolgt in Abschnitt 10.1 die Auswahl eines geeigneten Beschichtungsverfahrens aus der Flüssigphase für das AZO-System durch Evaluation der zur Verfügung stehenden Flüssigphasen-basierten Verfahren, wie Drop-Casting, Dip- und Spin-Coating auf Basis der mittels Weißlichtinterferometrie (WI)-Analyse charakterisierbaren Schichteigenschaften, worin u.a. die neu eingeführte dimensionslose Kenngröße der Schichthomogenität als Bewertungskriterium eingesetzt wird. Im darauf folgenden Abschnitt 10.2 stehen weiterführende WI-Untersuchungen der Schichteigenschaften im erweiterten Parameterbereich für ein ausgewähltes Beschichtungsverfahren im Mittelpunkt, worin der zentralen Fragestellung bezüglich der Einstellbarkeit von Schichtdicken bei möglichst hoher Schichthomogenität nachgegangen wird. Darüber hinaus werden partikuläre Struktureigenschaften innerhalb der AZO-Dünnschichten durch Einsatz der GI-Anordnung der *Xeuss 2.0*-Laborkamera dahingehend untersucht, sodass einerseits mögliche Einflüsse während des Beschichtungsprozesses auf die Schichtbildung detektierbar sind. Andererseits soll hierdurch eine Verknüpfung von Schicht- und Struktureigenschaften der AZO-Dünnschichten erfolgen, um die interpartikulären Grenzflächenkontakte auf Basis qualitativer und quantitativer Bewertungen des Schichtaufbaus (Mono-/Multilag) zu untersuchen.

sowie der Partikelbelegungsdichte zu maximieren. Abschließend werden in Abschnitt 10.3 ausgewählte optische sowie elektronische Anwendungseigenschaften des AZO-Systems, wie Transparenz im sichtbaren Bereich, Bandlückenenergie sowie die spezifische Schichtleitfähigkeit, in Abhängigkeit der Al-Dotierung sowie der Filmdicke mithilfe von UV-Vis- (UV-1900, Shimadzu) sowie 4-Punkt-Leitfähigkeits-Analysen (TFA, Linseis) eingehender beleuchtet, welche sich im Hinblick auf den potentiellen Einsatz von AZO-Dünnschichten innerhalb von z.B. in Dünnschichtsolarzellen als essentiell erweisen könnten.

10.1 Evaluation potentieller Beschichtungsverfahren

Im Rahmen dieses Abschnittes werden drei Beschichtungsverfahren aus der Flüssigphase Drop-Casting, Dip- sowie Spin-Coating (vgl. Abschnitt 5.4.1) im Hinblick auf die resultierenden Schichteigenschaften von AZO und deren wesentlichen Einflussgrößen in einem Screening miteinander verglichen und bewertet, um eine optimale Methodik für die Erzeugung homogener AZO-Dünnschichten im weiteren Verlauf dieser Arbeit auszuwählen. Hierbei wurde die Ausgangskonzentration der mittels TODS stabilisierten AZO-Ausgangsdispersion C_S als wesentliche Einflussgröße auf die resultierenden Schichteigenschaften, wie die flächenbezogene Rauigkeit S_a und die Filmdicke h_f , für alle hier untersuchten Beschichtungsverfahren identifiziert und dementsprechend einheitlich im Bereich $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ variiert. Als weitere methodenspezifische Einflussgrößen bezüglich der finalen Schichteigenschaften wurden die Dip-Geschwindigkeit v beim Dip-Coating sowie die Spin-Drehzahl ω beim Spin-Coating für das Screening festgelegt.

Drop-Casting Verfahren

Zunächst erfolgte eine optische Begutachtung der mittels Drop-Casting im initialen Konzentrationsbereich $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ hergestellten AZO-Dünnschichten anhand von Foto-Aufnahmen in Abbildung 10.1, worin außerdem die Dünnschichten vor (blauer Rahmen) und nach (roter Rahmen) Optimierung der Substrat-Benetzbarkeit durch entsprechende Vorbehandlung der Substrate einander gegenübergestellt sind. Die AZO-Dünnschichten vor der Substrat-Vorbehandlung zeigten in Abbildung 10.1 hohe Inhomogenitäten der AZO-Partikelverteilung innerhalb der Dünnschichten im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich auf. Hierin hoben sich die intransparenten Bereiche mit sehr hoher Partikelbeladung (hell) von den geringer beladenen transparenten Bereichen (dunkel) durch die sichtbaren Phasenfronten (Übergang hell \rightleftharpoons dunkel) deutlich ab. Insbesondere an den Rändern der Dünnschichten bildeten sich verstärkt sog. *Kaffee-Ringe* mit hoher AZO-Beladung aus, welche an der dichten Aneinanderreihung azimutaler Phasenfronten erkennbar sind. Die Ursache des *Kaffee-Ring*-Effektes, welcher verstärkt bei schlechter Benetzbarkeit des Substrates auftrat, liegt in der auftretenden Konvektionsströmung, die sog. *Marangoni*-Konvektion, innerhalb von Tropfen mit unbeweglicher Phasengrenze

aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittels während der Trocknung. Hierbei erfolgt ein Feststofftransport entlang den resultierenden Stromlinien, die innerhalb eines Tropfens von oben nach unten und gleichzeitig von der Mitte nach außen an die Phasengrenze gerichtet sind, und bildet an der unbeweglichen Kontaktlinie einen aufkonzentrierten Feststoff-Ring[149, 150]. Der *Kaffee-Ring*-Effekt beeinträchtigt die Schichthomogenität nachweislich negativ, wie bereits die Arbeitsgruppe um DEEGAN et al.[151] berichtete, und vermindert dadurch ebenfalls die Qualität funktionaler Filmeigenschaften[152]. Zur Minimierung des *Kaffee-Ring*-Effektes

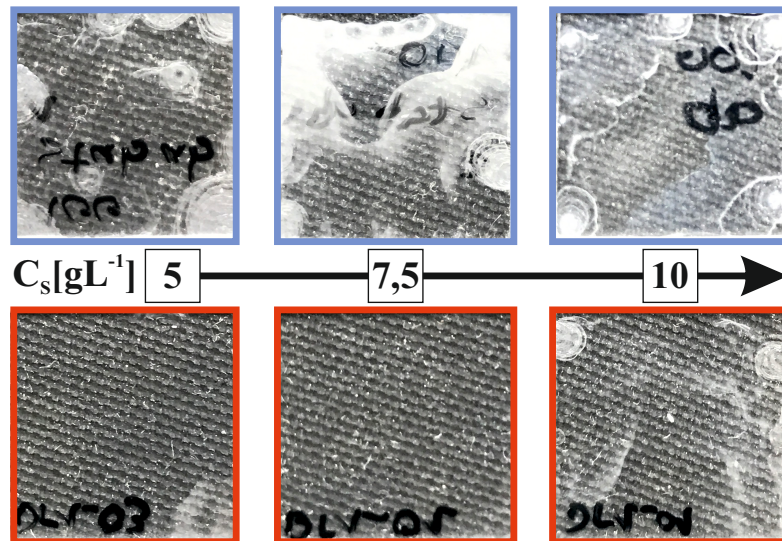


Abbildung 10.1: Foto-Aufnahmen von AZO-Dünnschichten vor (blauer Rahmen) und nach (roter Rahmen) optimierter Anwendung des Drop-Casting Verfahrens, unter Variation der Ausgangskonzentration an stabilisierter AZO-Dispersion im Bereich von $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$.

und damit der Schichtinhomogenität wurden im Rahmen eines optimierten Drop-Casting Verfahrens (vgl. Abschnitt 5.4) einerseits das Substrat zur besseren Benetzbarkeit vor dem Beschichtungsprozess vorbehandelt und andererseits überschüssige Flüssigkeit vor dem Trocknungsvorgang durch ein an den Substrat-Rändern angebrachtes Filterpapier entfernt. Die daraus resultierenden AZO-Dünnschichten sind in Abhängigkeit von C_S ebenfalls in Abbildung 10.1 (roter Rahmen) den Dünnschichten aus dem nicht-optimierten Verfahren (blauer Rahmen) gegenübergestellt. Der Anteil an sichtbaren Phasenfronten aufgrund des *Kaffee-Ring*-Effektes konnte mit der optimierten Verfahrensweise deutlich verringert werden, sodass ausschließlich bei höheren C_S sichtbare Filminhomogenitäten erkennbar waren. Die vorwiegend transparenten Bereiche der resultierenden AZO-Dünnschichten im Bereich $C_S \leq 7,5\text{gL}^{-1}$ deuteten auf eine wesentliche Verbesserung der Schichthomogenität und der damit einhergehenden funktionalen Filmeigenschaften von AZO hin.

Für eine detailliertere Untersuchung der Struktureigenschaften auf der Nanometer-Skala von den mittels optimiertem Drop-Casting Verfahren erzeugten AZO-Dünnschichten aus Abbildung

10.1 (roter Rahmen), wurde die WI-Analysemethodik eingesetzt, dessen Auswertungsverfahren am Beispiel des mit $C_S = 7,5 \text{ g L}^{-1}$ erzeugten AZO-Dünnschicht nachfolgend näher erläutert wird. Hierzu ist in Abbildung 10.2 die Oberflächentopographie des AZO-Dünnschicht auf einer Fläche von $255 \times 191 \mu\text{m}^2$ abgebildet. Das Farbspektrum gibt die Höhenschichten

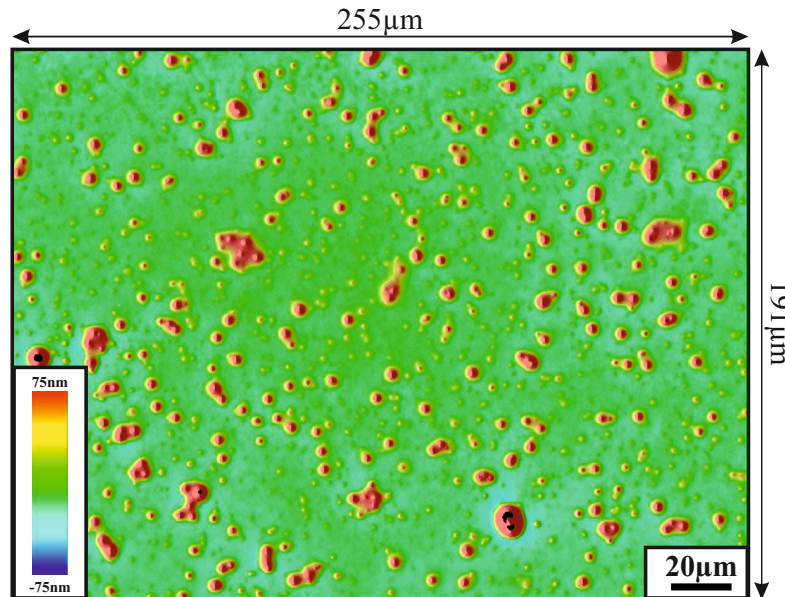


Abbildung 10.2: WI-Aufnahme der Oberflächentopographie eines $255 \times 191 \mu\text{m}^2$ AZO-Dünnschicht-Ausschnittes, der mittels optimiertem Drop-Casting Verfahren bei $C_S = 7,5 \text{ g L}^{-1}$ hergestellt wurde.

der Schichtoberfläche im Bereich zwischen -75 nm (blau) und 75 nm (rot) an, worin die Höhenschicht mit größtem Flächenanteil stets der Dünnschicht-Oberfläche (grün) zugeordnet und als Bezugsebene (0 nm) festgelegt wurde. Die Dünnschicht-Topographie zeigte sehr viele über die Fläche verteilte punktförmige Höhenschichten (rot) oberhalb der Bezugsebene mit dem Grenzwert von $\approx 631 \text{ nm}$, während deutlich weniger Bereiche mit Höhenschichten unterhalb der Bezugsebene (blau) bei einem Grenzwert von $\approx -25 \text{ nm}$ zu erkennen waren. Dies deutete auf eine weitestgehend geschlossene Schichtdecke mit AZO-Nanokristallen hin, die auf ihrer Oberfläche überwiegend sphärische Aggregatstrukturen mit einer Flächenausdehnung $\gg 1 \mu\text{m}$ aufwies (vgl. Maßstab). Diese Aggregatstrukturen ließen sich vermutlich u.a. auf mögliche Rückstände von unvollständig entferntem Stabilisator TODS zurückführen, was ebenso mit der typische Tropfenform der Aggregate angedeutet wurde. Diese Strukturen fielen jedoch gegenüber dem Flächenanteil der Filmoberfläche im Rahmen der hier gemessenen flächenbezogenen Schichtrauigkeit $S_a = 12,9 \text{ nm} \pm 9\%$ nicht sehr stark ins Gewicht.

Neben der Bestimmung von S_a erfolgte die Ermittlung der Filmdicke h_f der AZO-Dünnschicht ebenfalls mithilfe der WI-Analysemethodik, wie in den Abbildungen 10.3a & b am Beispiel des mit $C_S = 7,5 \text{ g L}^{-1}$ erzeugten Dünnschicht aus Abbildung 10.2 aufgezeigt wurde. Die Abbildung 10.3a zeigt eine 3D-Ansicht der Oberflächentopographie des Dünnschicht aus Abbildung 10.2

(grüner Bereich), die außerdem einen Bereich nach manueller Entfernung der Partikelschicht beinhaltet (blauer Bereich). Beide Bereiche sind durch eine Erhebung voneinander getrennt, die sich aufgrund des Materialabtrags bildete. Die Filmhöhe dieser Oberfläche bezüglich

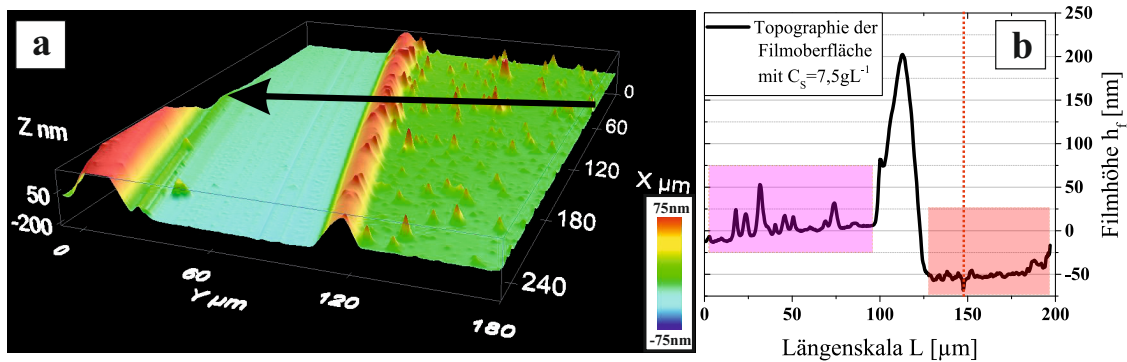


Abbildung 10.3: (a): 3D-Ansicht der Oberflächentopographie des Dünnsfilms aus Abbildung 10.2 (grüner Bereich) nach Entfernung des Films (blauer Bereich). (b): Die zugehörige Topografie der Filmoberfläche entlang des schwarzen Pfeils in a inklusive den markierten Bereichen Filmoberfläche (grüne Markierung) und Materialentfernung (blaue Markierung) sowie des Bezugspunktes für die Substratoberfläche (gestrichelte rote Linie).

der Bezugsebene (grüner Bereich) ist als Linienprofil in Pfeilrichtung aus Abbildung 10.3a nochmals separat in Abbildung 10.3b aufgetragen. Anhand des Profilverlaufes konnten in Abbildung 10.3b, mit der Dünnsfilmoberfläche (grüne Markierung) und der Materialentfernung (blaue Markierung), zwei Bereiche in direkter Umgebung der Erhebung (signifikanter Peak) identifiziert werden. Da der Materialabtrag nicht vollständig erfolgte, wurde der tiefste Punkt im Bereich der Materialentfernung (gestrichelte rote Linie) als Bezugspunkt für die Substratoberfläche festgelegt. Im Bereich der Dünnsfilmoberfläche erfolgte die Festlegung der Bezugsebene für die Filmoberfläche durch Mittelung der zugehörigen Höhenprofilinie (grüne Markierung). Für den mit $C_S = 7,5 \text{ gL}^{-1}$ erzeugten Dünnsfilm ergab sich die mittlere Filmstärke $h_f = 65,3 \text{ nm} \pm 12\%$ aus der Differenz von Filmoberfläche und Substratoberfläche durch Mittelung von ca. 20 parallel angeordneten Linienprofilen.

Da der flächenbezogene Rauigkeitswert S_a keine umfassende Kenngröße zur Bewertung von Schichteigenschaften darstellt, sondern ebenso die Filmstärke h_f mit berücksichtigt werden muss, wurde hierfür die Schichthomogenität $0 \leq H_f \leq 1$ als allgemeine dimensionslose Bewertungskenngröße neu eingeführt:

$$H_f = 1 - \frac{S_a}{h_f} \quad [-]. \quad (10.1)$$

Für die Einstellung optimaler Schichteigenschaften ist eine möglichst hohe Schichthomogenität mit $H_f \rightarrow 1$ anzustreben. Für den hier untersuchten AZO-Dünnsfilm ergab die Gleichung 10.1 ein Toleranzbereich für die resultierende Schichthomogenität $76\% \leq H_f \leq 84\%$ durch

Grenzwertabschätzung aus $S_a = 12,9\text{nm} \pm 9\%$ und $h_f = 65,3\text{nm} \pm 12\%$. Im Rahmen der Dünnschichtherstellung mithilfe des optimierten Drop-Casting Verfahrens wurden die entsprechenden Filmdicken, Flächenrauigkeitswerte sowie die daraus resultierenden Schichtmengen für den Bereich $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ in Analogie zu der zuvor gezeigten WI-Analysemethodik ermittelt und in Tabelle 10.1 einander gegenübergestellt. Hierbei ist im Bereich der Filmdicke

Tabelle 10.1: Übersicht der mittels WI bestimmten Filmdicken h_f , Flächenrauigkeiten S_a sowie die mit Gleichung 10.1 ermittelten Schichtmengen H_f aus dem optimierten Drop-Casting Verfahren in Abhängigkeit der mittels TODS stabilisierten AZO-Ausgangskonzentration C_S .

$C_S [\text{gL}^{-1}]$	$h_f [\text{nm}]$	$S_a [\text{nm}]$	$H_f [\%]$
5	$57,3 \pm 12\%$	$10,8 \pm 6\%$	$77 \leq H_f \leq 84$
7,5	$65,3 \pm 12\%$	$12,9 \pm 9\%$	$76 \leq H_f \leq 84$
10	$165 \pm 5\%$	$51,0 \pm 14\%$	$63 \leq H_f \leq 75$

ein erwartbarer Trend während des optimierten Drop-Casting Verfahrens erkennbar, worin sich die resultierende Filmdicke mit zunehmender initialen Ausgangskonzentration an AZO-Nanokristallen im Bereich $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 7,5\text{gL}^{-1}$ geringfügig um ca. 14% und im Bereich $7,5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ signifikant um etwa das 2,5-fache erhöhte. Jedoch nahm hierbei die Flächenrauigkeit S_a im Bereich $7,5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ mit einer Änderung um etwa den Faktor 4 vergleichsweise deutlich stärker zu, sodass sich dies sowohl auf die resultierenden Werte als auch auf die Toleranzbreite der Schichtmenge im oberen Grenzbereich von C_S negativ auswirkte.

Dip-Coating Verfahren

Neben dem Drop-Casting Verfahren wurde das Dip-Coating Verfahren als weiteres mögliches Beschichtungsverfahren zur Herstellung funktionaler AZO-Dünnschichten hinsichtlich der Schichteigenschaften mit den zuvor gezeigten Methoden untersucht und im Hinblick auf die resultierende Schichtmenge gegenüber dem Drop-Casting Verfahren bewertet. Neben dem Konzentrationsbereich $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ wurde zusätzlich die Dip-Geschwindigkeit v als weitere wesentliche Einflussgröße im Bezug auf die Dünnschichteigenschaften identifiziert und im Bereich $100\text{mm min}^{-1} \leq v \leq 1000\text{mm min}^{-1}$ variiert.

Hierzu sind die Oberflächentopographien zweier AZO-Dünnschichten in Abbildung 10.4 gegenübergestellt, die sowohl bei $C_S = 10\text{gL}^{-1}$ (a) als auch bei $C_S = 5\text{gL}^{-1}$ (b) und $v = 1000\text{mm min}^{-1} = \text{const.}$ mithilfe des Dip-Coating Verfahrens erzeugt wurden. In Abbildung 10.4a sind anhand der sichtbaren Unterschiede im Farbspektrum sehr viele Inhomogenitäten in Bezug auf die Partikelbelegung auf der betrachteten Oberfläche erkennbar. Auf der linken Hälfte

dieser Dünnschichtoberfläche (grüne Bereiche) bildeten sich sog. Inseln mit erhöhter Partikelanhäufung im Größenbereich $> 20\mu\text{m}$ aus, die vereinzelt bis zu einer maximalen Höhenschicht von $\approx 261\text{nm}$ vordrangen (rote Bereiche). In Richtung der rechten Bildhälfte erfolgte eine stetige Abnahme der Filmdicke bis zum Erreichen der minimalen Höhenschicht von $\approx -80\text{nm}$ an einer nahezu vertikal verlaufenden Phasenfront, die sich durch einen sprunghaften Anstieg auf eine in Richtung des rechten Bildrandes homogen verlaufende Höhenschicht von $\approx 70\text{nm}$ auszeichnete. Diese Phasenfront sowie die partikulären Inseln auf der linken Bildhälfte könnten auf einen Strömungsabriss des Dünnsfilms durch Einfluss des Erdschwerefeldes während des vertikalen Dip- sowie Trocknungsvorganges zurückgeführt werden. Ursache hierfür war vermutlich eine zu hohe Partikelkonzentration in der Ausgangsdispersion, da dieses Phänomen nur für AZO-Dünnsfilme bei $C_S \geq 7,5\text{gL}^{-1}$ und unabhängig ihrer Dip-Geschwindigkeit im untersuchten Bereich feststellbar war. Das in Abbildung 10.4a beobachtete Phänomen wirkte sich folglich negativ auf die für $C_S = 10\text{gL}^{-1}$ erhaltenen Fehler der ermittelten Filmdicke $h_f = 66,1\text{nm} \pm 27\%$, der Flächenrauigkeit $S_a = 20,6\text{nm} \pm 80\%$ sowie auf den daraus resultierenden hohen Toleranzbereich der Schichthomogenität $23\% \leq H_f \leq 95\%$ aus, sodass das Dip-Coating Verfahren zur Herstellung homogener AZO-Dünnsfilmen mit reproduzierbaren Schichteigenschaften für $C_S \geq 7,5\text{gL}^{-1}$ eher ungeeignet war. Für AZO-Dünnsfilme, die bei

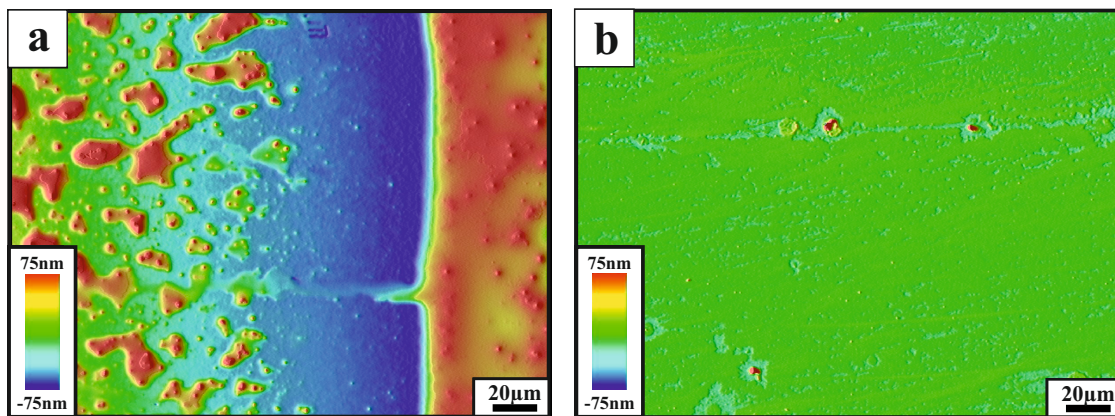


Abbildung 10.4: WI-Aufnahmen der Oberflächentopographie von zwei AZO-Dünnsfilm-Ausschnitten ($255 \times 191 \mu\text{m}^2$), die mittels Dip-Coating Verfahren mit $C_S = 10\text{gL}^{-1}$ (a) und $C_S = 5\text{gL}^{-1}$ (b) bei $v = 1000\text{mm min}^{-1} = \text{const.}$ hergestellt wurden.

$C_S = 5\text{gL}^{-1}$ erzeugt wurden, konnte hingegen kein Strömungsabriss im gesamten Bereich $100\text{mm min}^{-1} \leq v \leq 1000\text{mm min}^{-1}$ beobachtet werden, wie am Beispiel von $C_S = 5\text{gL}^{-1}$ sowie $v = 1000\text{mm min}^{-1}$ in Abbildung 10.4b verdeutlicht wird. Hierin waren nur sehr wenige Inhomogenitäten mit Höhenschichten $\geq 75\text{nm}$ (rote Bereiche), im Vergleich zu Abbildung 10.4a, erkennbar. Die hierbei ermittelte Filmdicke $h_f = 16,8 \pm 22\%$ bei der Flächenrauigkeit $S_a = 1,3\text{nm} \pm 47\%$ resultierte, unter Zuhilfenahme von Gleichung 10.1 und Berücksichtigung der Fehlerabweichungen, in einem vergleichsweise engen Toleranzbereich für die Schichthomogenität $85\% \leq H_f \leq 97\%$. Damit ließ sich im Vergleich zum Drop-Casting Verfahren

($H_f > 84\%$) eine verbesserte Schichthomogenität erzielen, allerdings ausschließlich für kleine $C_S \rightarrow 5\text{gL}^{-1}$, sodass sich lediglich homogene AZO-Dünnschichten mit vergleichsweise geringen Schichtdicken mittels Dip-Coating Verfahren erzeugen ließen. Auch hier waren die Fehler ($>10\%$) bei der Ermittlung von h_f und S_a nicht vernachlässigbar und für den breiten Toleranzbereich der Schichthomogenität verantwortlich. Dies deutete auf eine unzureichende Belegungsdichte der AZO-Nanokristalle für die Bildung eines geschlossenen Partikelfilms hin, zu erkennen an den über die gesamte Fläche verteilten Vertiefungen auf der Filmoberfläche (hellblaue Bereiche) in Abbildung 10.4b.

Zur Verdeutlichung der aus Abbildung 10.4 gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der mittels Dip-Coating Verfahren erzielbaren Schichteigenschaften, sind in Abbildung 10.5 sowohl alle erzeugten Schichtdicken (a) als auch die daraus resultierenden Schichthomogenitäten (b) dargestellt, unter Variation der Ausgangskonzentration und der Dip-Geschwindigkeit in den Bereichen $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ und $100\text{mm min}^{-1} \leq v \leq 1000\text{mm min}^{-1}$. Darin ist erkennbar, dass bei $C_S = 5\text{gL}^{-1}$ nur geringfügige Einstellmöglichkeiten verschiedener Schichtdicken unter Variation von v möglich waren, jedoch mit vergleichsweise geringen Fehlern (vgl. Abbildung 10.5a), sodass hierzu stets hohe Schichthomogenitäten ($H_f \geq 85\%$) mit vergleichsweise engen Toleranzbereichen erzielt werden konnten (vgl. farbige Flächen in Abbildung 10.5b). Zwar

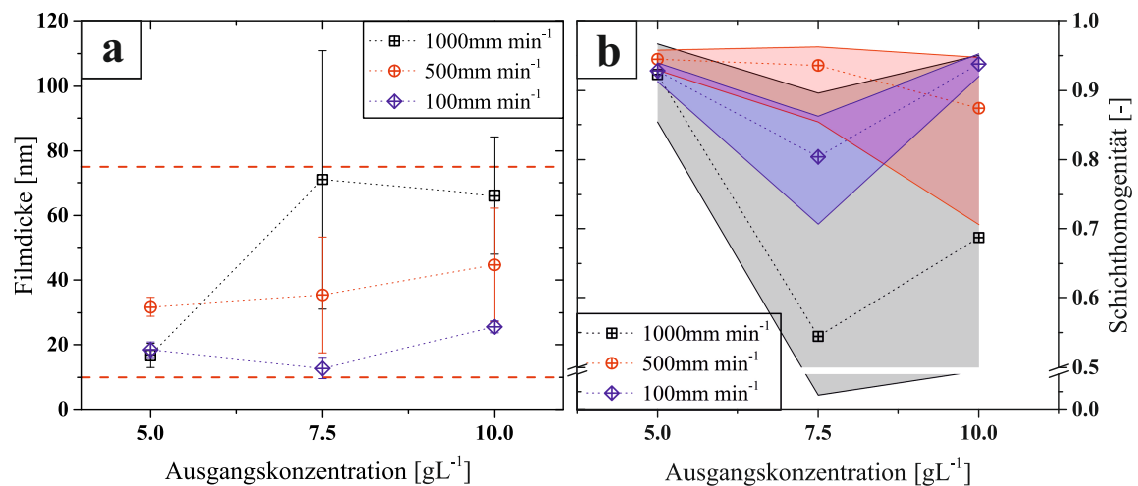


Abbildung 10.5: Mittels WI-Analyse ermittelte Schichtdicken (Datenpunkte in a) aus dem Dip-Coating Verfahren sowie die assoziierten mittleren Schichthomogenitäten (Datenpunkte in b), inkl. linear interpolierte Toleranzbereiche (farbige Flächen), in Abhängigkeit der AZO-Ausgangskonzentration und der Dip-Geschwindigkeit für $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ und $100\text{mm min}^{-1} \leq v \leq 1000\text{mm min}^{-1}$.

nahm der Einfluss der Dip-Geschwindigkeit auf die Schichtdicke für $C_S \geq 7,5\text{gL}^{-1}$ in Abbildung 10.5a zu, jedoch erhöhte sich hierbei auch gleichzeitig der entsprechende Fehler, welcher auf das in Abbildung 10.4a beobachtete Phänomen der Filmablösung zurückgeführt werden konnte. Dies wirkte sich wiederum negativ auf die resultierenden Schichthomogenitäten und

den damit assoziierten Toleranzbreiten aus, sodass die Herstellung von AZO-Dünnschichten mit hoher Schichthomogenität über das Dip-Coating Verfahren ausschließlich auf den unteren Ausgangskonzentrationsbereich $C_S \ll 7,5 \text{ gL}^{-1}$ und damit auf geringe Filmdicken $h_f < 40 \text{ nm}$ beschränkt war.

Spin-Coating Verfahren

Im Vergleich zum Dip-Coating Verfahren zeigten die mittels Spin-Coating erzeugten AZO-Dünnschichten einen gegensätzlichen Trend bezüglich des Konzentrationseinflusses, wie die Gegenüberstellung der Oberflächentopographien zweier Dünnschichten nach dem Spin-Coating bei $C_S = 10 \text{ gL}^{-1}$ (a), $C_S = 5 \text{ gL}^{-1}$ (b) und $\omega = 1000 \text{ min}^{-1} = \text{const.}$ in Abbildung 10.6 veranschaulicht. In Abbildung 10.6a konnte die Kombination aus oberem C_S - sowie unterem

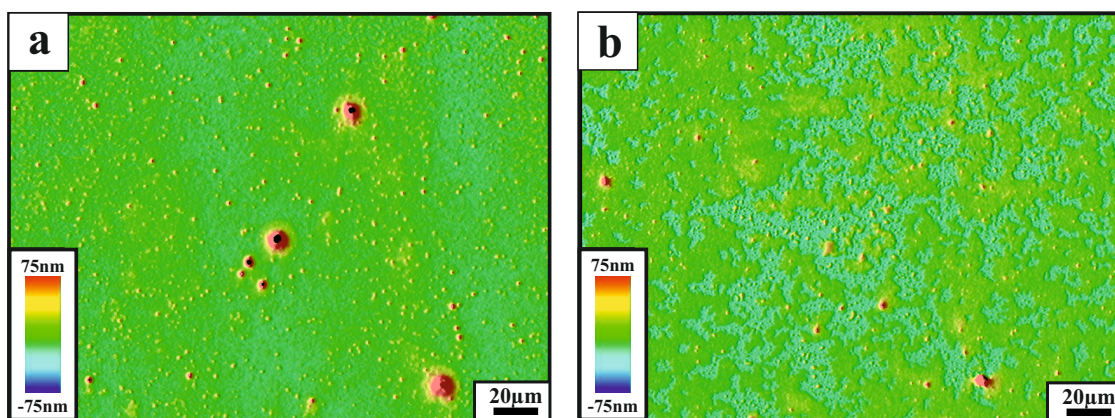


Abbildung 10.6: WI-Aufnahmen der Oberflächentopographie von zwei AZO-Dünnschicht-Ausschnitten ($255 \times 191 \mu\text{m}^2$), die mittels Spin-Coating Verfahren mit $C_S = 10 \text{ gL}^{-1}$ (a) und $C_S = 5 \text{ gL}^{-1}$ (b) bei $\omega = 1000 \text{ min}^{-1} = \text{const.}$ hergestellt wurden.

ω -Grenzwert die größte Filmdicke $h_f = 62,2 \text{ nm} \pm 21\%$ bei einer vergleichsweise geringen Flächenrauigkeit $S_a = 4,6 \text{ nm} \pm 5\%$ und einer daraus resultierenden hohen Schichthomogenität mit sehr geringer Toleranzbreite $90\% \leq H_f \leq 94\%$ erzeugt werden. Zwar war hierbei eine ähnliche Filmdicke, im Vergleich zum Dip-Coating ($h_f = 66,1 \text{ nm} \pm 27\%$, $23\% \leq H_f \leq 95\%$, vgl. Abbildung 10.4a), erzielbar, jedoch mit deutlich verbessertem Toleranzbereich der Schichthomogenität. Dies war mit dem Ausbleiben eines Strömungsabrisses während der Filmbildung im Spin-Coating Verfahren bei hohen C_S zu begründen. Auch im unteren C_S -Grenzwertbereich bei $C_S = 5 \text{ gL}^{-1}$ wurde der gegensätzliche Trend hinsichtlich des C_S -Einflusses im Vergleich zum Dip-Coating fortgeführt, wie Abbildung 10.6b zeigt: Darin konnte zwar ebenfalls eine Abnahme der Filmdicke auf $h_f = 20,4 \text{ nm} \pm 10\%$ durch Verringerung von C_S im vergleichbaren Größenbereich zum Dip-Coating ($h_f = 16,8 \pm 22\%$, vgl. Abbildung 10.4b) detektiert werden, jedoch bei einer deutlichen Verschlechterung der Schichthomogenität sowie des Toleranzbereiches $11\% \leq H_f \leq 72\%$, wohingegen beim Dip-Coating eine Verbesserung von

H_f mit abnehmender C_S zu beobachten war ($85\% \leq H_f \leq 97\%$). Die Verschlechterung von H_f während des Spin-Coatings war auf die in Abbildung 10.4b erkennbaren Vertiefungen (dunkelgrünen Bereiche) und der damit erhöhten Flächenrauigkeit $S_a = 11\text{nm} \pm 45\%$ aufgrund unzureichender Belegungsichte an AZO-Nanokristallen innerhalb der erzeugten Dünnschichtoberfläche (grüne Bereiche) zurückführbar. Außerdem zeigten die beiden untersuchten Oberflächentopographien nach dem Spin-Coating flächenanteilig deutlich weniger sowie geringere Inhomogenitäten in Richtung der positiven Höhenschicht mit $< 330\text{nm}$, im Vergleich zum Drop-Casting Verfahren ($< 630\text{nm}$, vgl. Abbildung 10.2), sodass hier die Vermutung hinsichtlich einer besseren Entfernbarkeit des überschüssigen Stabilisators im Zentrifugalfeld während des Spin-Coatings nahe lag.

Weitet man nun die Untersuchungen der Schichteigenschaften für das Spin-Coating Verfahren auf den gesamten Bereich der untersuchten Parameter $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ und $1000\text{min}^{-1} \leq \omega \leq 8000\text{min}^{-1}$ aus, so ist in Abbildung 10.7a ausschließlich für $\omega = 1000\text{min}^{-1}$ eine Einstellbarkeit der Filmdicke im Bereich $20\text{nm} \leq h_f \leq 60\text{nm}$ mittels C_S ersichtlich, wohingegen für $4000\text{min}^{-1} \leq \omega \leq 8000\text{min}^{-1}$ sowie $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ alle Unterschiede der detektierten Filmdicken im Bereich der Fehlertoleranzen lagen. Demnach war eine generelle

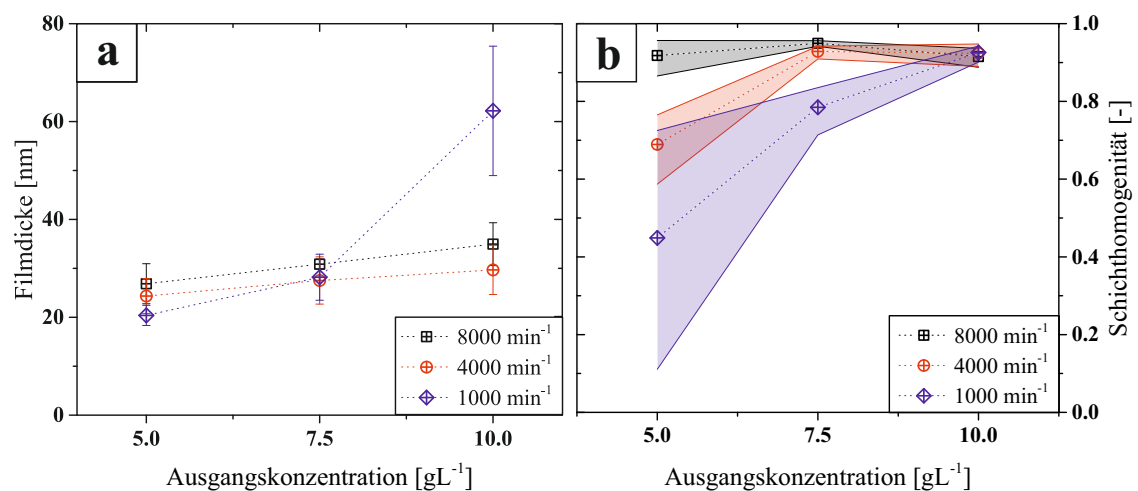


Abbildung 10.7: Mittels WI-Analyse ermittelte Filmdicken (Datenpunkte in **a**) aus dem Spin-Coating Verfahren sowie die assoziierten mittleren Schichthomogenitäten (Datenpunkte in **b**), inkl. linear interpolierter Toleranzbereiche (farbige Flächen), in Abhängigkeit der AZO-Ausgangskonzentration und der Spin-Drehzahl für $5\text{gL}^{-1} \leq C_S \leq 10\text{gL}^{-1}$ und $1000\text{min}^{-1} \leq \omega \leq 8000\text{min}^{-1}$.

Einstellbarkeit der Filmdicke eines AZO-Dünnschichtmittels Spin-Coating Verfahren nur in den Bereichen $\omega < 4000\text{min}^{-1}$ und $C_S > 7,5\text{gL}^{-1}$ zu erwarten. Betrachtet man nun die resultierenden Schichthomogenitäten in Abbildung 10.7b, ließ sich mit zunehmender C_S eine Verbesserung sowie Vereinheitlichung der Datenpunkte bis hin zu $H_f \geq 90\%$ bei gleichzeitiger Verringerung der jeweiligen Toleranzbreiten im untersuchten ω -Bereich erkennen. Mit Blick auf

der sichtbaren Reduktion an Vertiefungen (dunkelgrüne Bereiche) innerhalb der Dünnsfilmoberfläche in Abbildung 10.6, konnte die hierbei beobachtete Verbesserung der Schichthomogenität möglicherweise auf eine Zunahme der Belegungsichte von AZO-Nanokristallen zurückgeführt werden.

Fazit – Evaluation der Beschichtungsverfahren

Die zuvor gezeigten WI-Untersuchung der Schichteigenschaften von AZO-Dünnsfilmen, die mittels Drop-Casting, Dip- und Spin-Coating Verfahren erzeugt wurden, haben das Anforderungsprofil für die Auswahl eines optimalen Beschichtungsverfahrens zur Herstellung homogener AZO-Dünnsfilme sehr detailliert aufzeigen können. Einerseits wurde eine ausreichende Belegungsichte bei maximaler Packungsichte der AZO-Nanokristalle unter Minimierung der interpartikulären Grenzflächenabstände innerhalb des Dünnsfilms zur Optimierung funktionaler Schichteigenschaften angestrebt. Diese geforderte Belegungsichte war für mindestens einlagige bzw. mehrlagige Dünnsfilme mit hoher Schichthomogenität und geringer Toleranzbreite weitestgehend gewährleistet. Die ausreichende Belegungsichte war im Rahmen der untersuchten Dip- und Spin-Coating Verfahren ausschließlich bei hohen $C_S \rightarrow 10\text{gL}^{-1}$ und beim Drop Casting über den gesamten C_S -Bereich möglich, wobei in diesem Konzentrationsbereich nur das Spin-Coating Verfahren eine Erzeugung von AZO-Dünnsfilmen mit einer maximalen Schichthomogenität bei geringer Toleranzbreite ermöglichte ($90\% \leq H_f \leq 94\%$, vgl. Abbildung 10.7a). Andererseits galt es ein Beschichtungsverfahren auszuwählen, das, neben einer hohen Schichthomogenität, ebenso eine Variabilität an einstellbaren Filmdicken mithilfe Verfahrensspezifischer Einflussgrößen zur flexiblen Herstellung von einlagigen sowie mehrlagigen AZO-Dünnsfilmen gewährleisten sollte. Dieses Kriterium war ebenso mit dem Spin-Coating Verfahren am besten erfüllbar, allerdings ausschließlich im unteren Spin-Drehzahlbereich ($\omega \rightarrow 1000\text{min}^{-1}$). Auf Basis der hier gezeigten Bewertungskriterien, wurde das Spin-Coating Verfahren als das am besten geeignete Beschichtungsverfahren zur Herstellung homogener AZO-Dünnsfilme mit einstellbaren Schichteigenschaften im Rahmen des hier durchgeführten Evaluationsverfahrens identifiziert und für weiterführende Untersuchungen in den nachfolgenden Abschnitten 10.2 & 10.3 berücksichtigt.

10.2 Weiterführende Schicht- und Struktureigenschaften

Für eine detailliertere Aufklärung der Verfahrensspezifischen Einflussgrößen bezüglich der Schicht- und Struktureigenschaften von AZO-Dünnsfilmen, werden die Untersuchungen in diesem Abschnitt auf Basis der Erkenntnisse aus dem vorherigen Abschnitt 10.1 einerseits ausschließlich auf das Spin-Coating Verfahren beschränkt und andererseits um die Einflussgrößenbereiche $10\text{gL}^{-1} < C_S < 25\text{gL}^{-1}$; $500\text{min}^{-1} \leq \omega \leq 2000\text{min}^{-1}$ erweitert. In Analogie an Abschnitt 10.1 werden zunächst die Schichteigenschaften mittels WI-Analyse im erweiterten

Parameter-Bereich analysiert und bewertet. Abschließend werden ausgewählte AZO-Dünnschichten mithilfe der GI-Anordnung der *Xeuss 2.0*-Kamera (vgl. Kapitel 6) auf ihre Struktureigenschaften dahingehend untersucht, um weiterführende Erkenntnisse über den Schichtaufbau der AZO-Dünnschichten durch entsprechende Verknüpfung ihrer Schicht- und Struktureigenschaften zu erhalten.

Hierzu sind in den Abbildungen 10.8a & b die mittels WI-Analyse ermittelten Schichtdicken (a) sowie die assoziierten mittleren Schichthomogenitäten inkl. den linear interpolierten Toleranzbereichen (b) für $10\text{gL}^{-1} < C_S < 25\text{gL}^{-1}$ über der Spin-Drehzahl im Bereich $500\text{min}^{-1} \leq \omega \leq 2000\text{min}^{-1}$ aufgetragen. In den Abbildungen 10.8a & b ist grundsätzlich er-

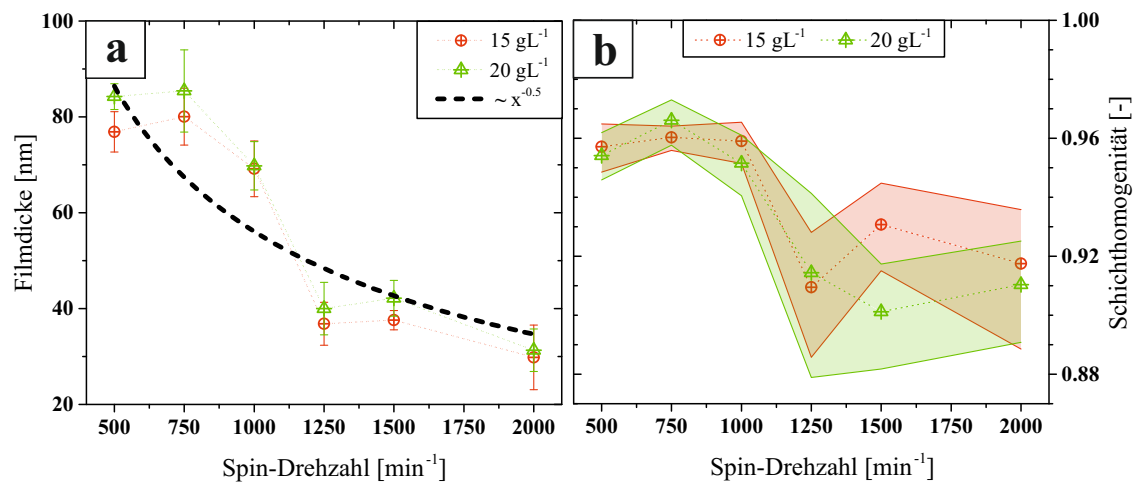


Abbildung 10.8: Mittels WI-Analyse ermittelte Schichtdicken (Datenpunkte in a) aus dem Spin-Coating Verfahren sowie die assoziierten mittleren Schichthomogenitäten (Datenpunkte in b), inkl. linear interpolierter Toleranzbereiche (farbige Flächen), in Abhängigkeit der Spin-Drehzahl und AZO-Ausgangskonzentration innerhalb der Bereiche $10\text{gL}^{-1} < C_S < 25\text{gL}^{-1}$ und $500\text{min}^{-1} \leq \omega \leq 2000\text{min}^{-1}$.

kennbar, dass die Schichtdicken aller mittels Spin-Coating Verfahren erzeugten AZO-Dünnschichten im Bereich $30\text{nm} \leq h_f \leq 85\text{nm}$ lagen, während sie sehr hohe Schichthomogenitäten bei sehr geringem Schwankungsbereich von $88\% \leq H_f \leq 98\%$ zeigten. Während in Abbildung 10.8a alle Schichtdicken unabhängig der AZO-Ausgangskonzentration einem einheitlichen sowie auf Basis von einschlägigen Modellen[153] erwartbaren Trend bezüglich der Spin-Drehzahl mit $\propto \omega^{-0.5}$ folgten (gestrichelte Linie), blieben die entsprechenden Schichthomogenitäten in Abbildung 10.8b nicht konstant. Hierin war sowohl eine Abnahme als auch eine Verbreiterung der Toleranzbereiche mit zunehmendem ω erkennbar. Wäre die Schichtdicke ein alleiniges Bewertungskriterium für die Schichteigenschaften, könnte das gesamte detektierte Spektrum an Schichtdicken $30\text{nm} \leq h_f \leq 85\text{nm}$ über die beiden Ausgangskonzentrationen $C_S = 15; 20\text{gL}^{-1}$ abgebildet werden. Zieht man die assoziierten Schichthomogenitäten aus Abbildung 10.8b als weiteres Kriterium hinzu, erzielte damit nur der Spin-Drehzahlbereich $\omega < 1250\text{min}^{-1}$ die

höchsten Homogenitäten mit den geringsten Toleranzbreiten, wohingegen diese im Bereich $\omega \geq 1250 \text{min}^{-1}$ nicht mehr erreicht wurden.

Als mögliche Ursache für die abnehmende Homogenität bei zunehmenden Spin-Drehzahlen könnte eine abnehmende und damit unzureichende Flächenbelegungsichte auf der Mesokristall-Strukturebene ($L_{SE,2}$) für diejenigen AZO-Dünnschichten bei $\omega > 1000 \text{min}^{-1}$ sein, deren Filmdicken mit $h_f < x_{50,3}^{L_{SE,2}} \approx 51 \text{nm}$ unterhalb der Größenordnung für die Mesokristall-Ebene der stabilisierten Ausgangsdispersion (vgl. Abbildung 10.9a) lagen. Um diese These zu belegen, war es nötig die Struktureigenschaften der mittels Spin-Coating erzeugten AZO-Dünnschichten mithilfe der GI-Anordnung der *Xeuss 2.0*-Kamera (vgl. Kapitel 6) nachfolgend eingehender zu untersuchen, um durch entsprechende Verknüpfung von Schicht- und Struktureigenschaften wichtige Rückschlüsse auf den Schichtaufbau der Dünnschichten bezüglich der Anzahl an partikulären Schichten und damit über die Flächenbelegungsichte treffen zu können. Hierbei wurden die zu untersuchenden Dünnschichten so ausgewählt, dass möglichst das gesamte Filmdicken-Spektrum inkl. verschiedener Schichthomogenitäten sowie Toleranzbreiten abgebildet werden konnte.

In diesem Zusammenhang sind in Abbildung 10.9 die SAXS-Streukurven der stabilen AZO-Ausgangsdispersion aus der klassischen Transmissions-Anordnung (a) und von ausgewählten AZO-Dünnschichten aus dem oberen Bereich des Filmdicken-Spektrums ($C_S = 15 \text{gL}^{-1}$; $\omega = 750 \text{min}^{-1}$, vgl. Abbildung 10.8a) mit $h_f = 80 \text{nm} \pm 7\%$ und sehr hoher Schichthomogenität bei geringer Toleranzbreite $95,5\% \leq H_f \leq 96,5\%$ (b), aus dem mittleren Filmdicken-Bereich ($C_S = 20 \text{gL}^{-1}$; $\omega = 1500 \text{min}^{-1}$) mit $h_f = 46 \text{nm} \pm 4\%$ und etwas geringerer Schichthomogenität bei deutlich breiterem Toleranzbereich $88,0\% \leq H_f \leq 92,1\%$ (c) sowie dem unteren Spektrum ($C_S = 20 \text{gL}^{-1}$; $\omega = 2000 \text{min}^{-1}$) mit $h_f = 31 \text{nm} \pm 14\%$ und ebenso geringerer Schichthomogenität bei entsprechend hoher Toleranzbreite $89,1\% \leq H_f \leq 92,5\%$ (d) einander gegenübergestellt.

Vergleicht man zunächst die Form von allen SAXS-Streukurven anhand der Anzahl und Anordnung der jeweiligen lokalen Guinier- und Potenz-Gesetze in den Abbildungen 10.9a-d, war grundsätzlich eine Beibehaltung der beiden in Kapitel 9 detektierten Strukturebenen $L_{SE,1/2}$ bzw. der charakteristischen Mesokristall-Struktur der AZO-Nanokristalle während des gesamten Beschichtungs- und Trocknungsprozesses zu beobachten. Außerdem blieben ebenso die massen- sowie oberflächenfraktalen Eigenschaften von allen Dünnschichten innerhalb der beiden Ebenen $L_{SE,1/2}$ mit $D_{fm}(\vartheta_{L_{SE,2}}) = 2,4 - 2,5$ (vgl. Gleichung 2.16) und $D_{fs}(\vartheta_{L_{SE,1}}) = 2,0$ (vgl. Gleichung 2.17), im Vergleich zur Ausgangsdispersion in Abbildung 10.9a, nahezu konstant, sodass grundsätzlich keine signifikante Strukturänderung der AZO-Nanokristalle während ihrer gesamten Dünnschicht-Prozessierung zu detektieren war. Während die beiden Streukurven der AZO-Dünnschichten in den Abbildungen 10.9c&d, in Übereinstimmung mit der stabilen AZO-Phase in Abbildung 10.9a, ausschließlich zwei Strukturebenen aufwiesen, war für den Dünnschicht in Abbildung 10.9b eine weitere übergeordnete, nicht vollständig auflösbare dritte

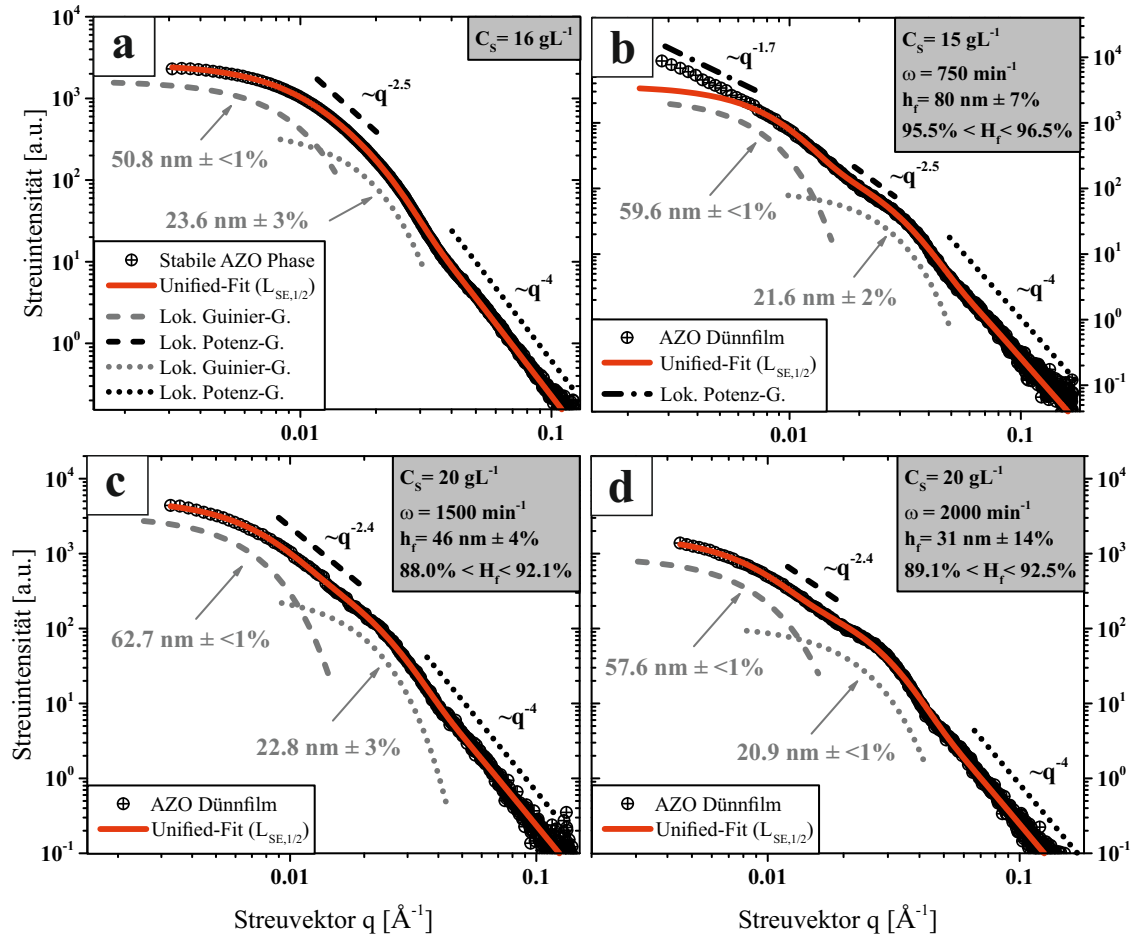


Abbildung 10.9: Die SAXS-Streukurve der stabilen AZO-Ausgangsdispersion vor Durchführung des Spin-Coating Verfahrens aus der Transmissions-Messanordnung (a) ist den SAXS-Streukurven ausgewählter AZO-Dünnschichten mit $C_s = 15; 20 \text{ gL}^{-1}$ und $\omega = 750; 1500; 2000 \text{ min}^{-1}$ aus der GI-Anordnung (b-d) gegenübergestellt, inkl. den jeweiligen Unified-Fit Funktionen sowie den lokalen Guinier- und Potenz-Gesetzen.

Strukturebene $L_{SE,3}$ anhand der nicht abflachenden Streukurve für kleine Streuvektoren erkennbar (vgl. Abschnitt 9.1 aus Kapitel 9). Die dritte Strukturebene war vermutlich auf eine durch den Beschichtungs- und Trocknungsprozess induzierte Zusammenlagerung der Mesokristalle zu weiteren übergeordneten massenfraktalen Aggregatstrukturen mit einer geringeren Packungsdichte, im Vergleich zur irreversibel verwachsenen Mesokristall-Ebene, zurückzuführen ($D_{fm}(\vartheta_{L_{SE,3}}) = 1,7 < D_{fm}(\vartheta_{L_{SE,2}}) = 2,5$). Unter Berücksichtigung der bereits zuvor gemessenen Schichtdicke $h_f = 80 \text{ nm} \pm 7\%$, des Volumen-gewichteten $x_{50,3}^{L_{SE,2}} = 59,6 \text{ nm} \pm <1\%$ der Mesokristall-Ebene sowie der dritten Aggregatstruktur-Ebene konnten generelle Aussagen über den Schichtaufbau dieses AZO-Dünnschicht getroffen werden. Sowohl die Tatsache, dass $h_f > x_{50,3}^{L_{SE,2}}$, sowie die Existenz von $L_{SE,3}$ ließen auf einen mehrlagigen Schichtaufbau der AZO-Nanokristalle innerhalb des Dünnschicht schließen, worin die detektierte Aggregatstruktur

($L_{SE,3}$) auf eine Partikel-Belegungsichte mit interpartikulären Grenzflächenkontakten auf Mesokristall-Ebene hindeutete, welche für die angestrebten funktionalen Anwendungseigenschaften der Dünnschichten von essentieller Bedeutung sind. Ebenso war die geringfügige Verschiebung im Hinblick auf die Ausgangsdispersion von $x_{50,3}^{L_{SE,2}} = 50,8nm \pm < 1\% \rightarrow 59,6nm \pm < 1\%$ in denselben kausalen Zusammenhang eines mehrlagigen Schichtaufbaus zu stellen, da die Primärkristall-Ebene mit $x_{50,3}^{L_{SE,1}} = 23,6nm \pm 3\% \rightarrow 21,6nm \pm 2\%$ nahezu konstant blieb.

Betrachtet man nun zum Vergleich die SAXS-Streukurven im mittleren sowie unteren Filmdicken-Spektrum in den Abbildungen 10.9c&d, war aufgrund der jeweils fehlenden dritten Strukturebene $L_{SE,3}$ von einer nicht ausreichenden Belegungsichte der AZO-Nanokristalle zur Bildung flächendeckender interpartikulärer Grenzflächenkontakte auf der Substratoberfläche auszugehen. Hierbei kam es bei beiden Streukurven zwar zu einer geringfügigen Verschiebung ihrer Mesokristall-Ebene mit $x_{50,3}^{L_{SE,2}} = 50,8nm \pm < 1\% \rightarrow 62,7nm \pm < 1\%$ (c) bzw. $x_{50,3}^{L_{SE,2}} \rightarrow 57,6nm \pm < 1\%$ (d) während des Beschichtungs- und Trocknungsprozesses, welche jedoch möglicherweise einerseits auf stattgefundenen Fraktionierungsprozesse im Zentrifugalfeld und andererseits auf vereinzelte lokale Zusammenlagerungen von Partikeln auf der Substratoberfläche durch Trocknungseffekte (z.B. *Kaffee-Ring*-Effekt, vgl. Abbildung 10.1) bei nicht ausreichender Partikel-Belegungsichte, welche zur Ausbildung eines gesättigten sowie homogenen Monolagen-Schichtaufbaus benötigt wird, zurückzuführen waren. Demzufolge befanden sich die AZO-Nanokristalle bezüglich ihres Schichtaufbaus sowohl in Abbildung 10.9c mit $h_f = 46nm \pm 4\% < x_{50,3}^{L_{SE,2}} = 62,7nm \pm < 1\%$ als auch in Abbildung 10.9d mit $h_f = 31nm \pm 14\% < x_{50,3}^{L_{SE,2}} = 57,6nm \pm < 1\%$ stets in einer ungesättigten Monolagen-Struktur mit abnehmender Partikelbelegungsichte bzw. sinkenden interpartikulären Grenzflächenkontakten auf der Mesokristall-Ebene. Folglich bestand ein begründeter Zusammenhang zwischen der in Abbildung 10.8b beobachteten abnehmenden Filmhomogenität im Bereich $\omega \geq 1250min^{-1}$, der sinkenden integralen Streuintensität in den Abbildungen 10.9b–d (vgl. $I_{max}(q \rightarrow min) \approx 10^4 \rightarrow \approx 10^3$) bei gleichbleibender Mess- und Kamera-Konfiguration, der ursprünglichen These bezüglich einer ebenfalls abnehmenden Flächenbelegungsichte und der damit verbundenen Existenz eines untersättigten Monolagen-Schichtaufbaus.

Durch Verknüpfung der Schicht- (Filmdicke, Schichthomogenität) und Struktureigenschaften (Größe sowie fraktale Eigenschaften von AZO-Strukturebenen) der hier ausgewählten Dünnschichten auf Basis von WI- und GISAXS-Untersuchungen, konnten in diesem Abschnitt qualitative und quantitative Aussagen sowohl über den Schichtaufbau (Mono-/Multilage) als auch über die Existenz von interpartikulären Grenzflächenkontakten auf der Mesokristall-Ebene ($L_{SE,3}$) getroffen werden. Demzufolge besaßen ausschließlich Dünnschichten mit einem vollständig gesättigten Monolagen- bzw. übersättigten Multilagen-Schichtaufbau ($h_f \geq x_{50,3}^{L_{SE,2}}$) ausreichend Grenzflächenkontakte auf der Mesokristall-Ebene, um die notwendigen Voraussetzungen für die Einstellbarkeit optimaler funktionaler Anwendungseigenschaften im Rahmen der Dünnschichten-Produktion von AZO zu erfüllen, wie ebenso in den Arbeiten von Niederberger et al.[154]

anhand von Antimon-dotierten Zinnoxid-Dünnschichten sowie von Sun et al.[155] am Beispiel von Indium-dotierten Zinnoxid-Dünnschichten gezeigt wurde.

10.3 Optische und elektronische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden ausgewählte optische Anwendungseigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit prozessierten AZO-Nanokristalle anhand von detaillierten UV-Vis- und Schichtleitfähigkeits-Untersuchungen hinsichtlich ihrer potentiellen Einsatzfähigkeit in optoelektronischen Bauteilen, wie z.B. in Dünnschichtsolarzellen, bewertet.

In einem ersten Schritt wurden hierzu zunächst die optischen Material- bzw. Anwendungseigenschaften, wie die optische Dichte (OD) sowie die Bandlückenenergie E_g für den direkten Halbleiter AZO, der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten AZO-Nanokristalle mittels UV-Vis-Analyse in Abhängigkeit der während der Synthese verwendeten Menge an Aluminium-Präkursor (vgl. Abschnitt 5.1) untersucht und auf Basis von Literaturdaten bewertet. Hierzu ist in Abbildung 10.10a die OD der stabilen AZO-Ausgangsdispersion mit $C_s = 0,1 \text{ gL}^{-1}$ und einem molaren Aluminium-Anteil von $\tilde{w}_{\text{Al}} = 2,5 \text{ mol-}\%$ im Wellenlängen-Bereich $200 \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ aufgetragen. Darin sind einerseits der für ZnO typische Absorptions-Bereich $\lambda \leq 360 \text{ nm}$ (rot

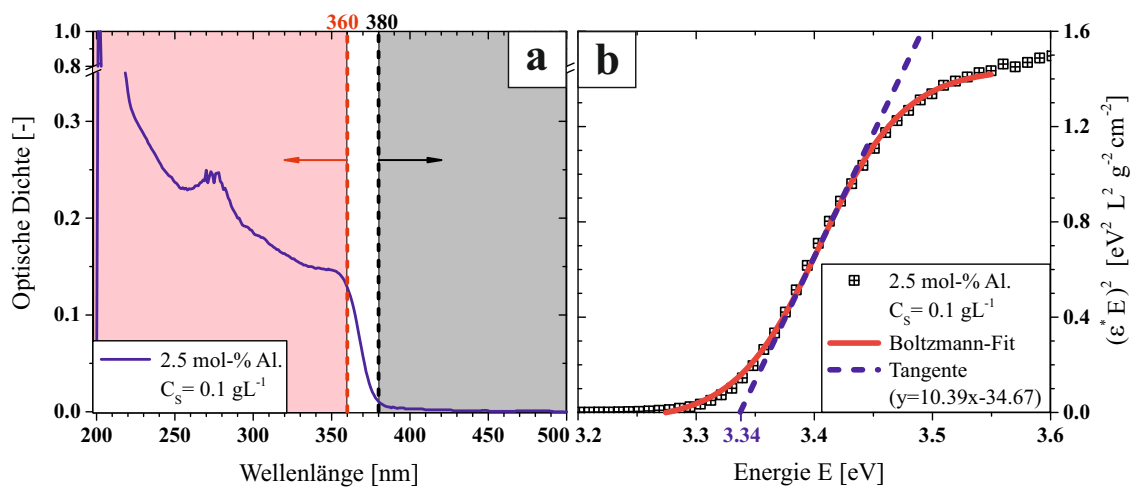


Abbildung 10.10: (a): Absorptionsspektrum einer stabilisierten AZO-Ausgangsdispersion mit einem Aluminium-Anteil von $\tilde{w}_{\text{Al}} = 2,5 \text{ mol-}\%$ inkl. Absorptions- ($\lambda \leq 360 \text{ nm}$, rot eingefärbt) und Transmissions-Bereiche ($\lambda \geq 380 \text{ nm}$, schwarz eingefärbt). (b): Assoziiertes TAUC-Diagramm zu (a) inkl. Boltzmann-Fit und Tangente für die Ermittlung der Bandlückenenergie E_g .

eingefärbt) mit der hier festgelegten Absorptionskante $\lambda = 360 \text{ nm}$ (rot gestrichelte Linie) und andererseits der Transmissions-Bereich $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ (schwarz eingefärbt) innerhalb des sichtbaren Wellenlängenspektrums ($380\text{--}780 \text{ nm}$) mit der entsprechenden Transmissionskante

$\lambda = 380nm$ (schwarz gestrichelte Linie) erkennbar. Der dazwischen befindliche Übergangsbereich $360nm < \lambda < 380nm$ wurde zur Ermittlung der Bandlückenenergie E_g für 2,5mol-%-iges AZO in einem nach dem tschechisch-amerikanischen Physiker JAN TAUC benannten TAUC-Diagramm[156] in Abbildung 10.10b aufgetragen, worin E die Photonenenergie sowie ϵ_λ^* den Extinktions- bzw. Absorptionskoeffizienten mit $\epsilon_\lambda = \epsilon_\lambda^* \cdot \log(e)$ (vgl. Gleichung 9.4) darstellen. Diese Auftragung basiert hierbei auf der TAUC-Regel für direkte Halbleiter

$$(\epsilon_\lambda^* h \nu)^2 \sim h \nu - E_g, \quad (10.2)$$

worin sich der Extinktionskoeffizient ϵ_λ^* über die Beziehung von LAMBERT-BEER (vgl. Gleichung 9.4) berechnen lässt und die Photonenenergie E ist über die Frequenz ν bzw. die Lichtgeschwindigkeit c_0 ermittelbar:

$$E = h \nu = h \frac{c_0}{\lambda} \quad [eV]. \quad (10.3)$$

Durch Anlegen einer Tangente am Wendepunkt der Daten in Abbildung 10.10b mithilfe der BOLTZMANN-Verteilungsfunktion ($R^2 > 99\%$) war die Bandlücke $E_g = 3,34eV$ für 2,5mol-%-iges AZO am Schnittpunkt mit der x-Achse ablesbar. Damit war der hier bestimmte Wert $E_g = 3,34eV$ für AZO mit Literaturdaten konsistent ($E_g = 3,24 - 3,37eV$)[22, 157] und lag damit im oberen Quartil des allgemein gültigen Bereiches für Halbleiter $0,1 \leq E_g \leq 4eV$ [158].

Vergleicht man nun die Bandlückenenergien E_g für unterschiedliche Al-Anteile im Präkursor der AZO-Synthese im Bereich $0mol\% \leq \tilde{w}_{Al} \leq 10mol\%$ in Tabelle 10.2, lagen alle Werte im Bereich der Standardabweichung $\sigma_{E_g} < 1\%$ und zeigten damit keine signifikante Einflussnahme hinsichtlich des Al-Dotierungsgrades von ZnO. Dieses Ergebnis wurde erwartet, da eine

Tabelle 10.2: Übersicht über die ermittelten Bandlücken E_g in Abhängigkeit des Al-Anteils im Präkursor \tilde{w}_{Al} (vgl. Abs. 5.1) während der Synthese sowie ihrem arithmetischen Mittelwert \bar{x}_{E_g} inkl. Standardabweichung σ_{E_g} .

\tilde{w}_{Al} [mol-%]	0	2,5	5	10	\bar{x}_{E_g} [eV]	σ_{E_g} [%]
E_g [eV]	3,30	3,34	3,29	3,28	3,31	< 1

Änderung der Bandlückenenergie im Allgemeinen nur durch eine Veränderung der Kristallgitterstruktur hervorgerufen wird. Da sich jedoch die Atomradien des Dotier-Elementes Al^{3+} mit etwa $143pm$ und des zu ersetzenden Zn^{2+} mit etwa $142pm$ nicht wesentlich unterschieden, war von keiner detektierbaren Gitterverzerrung aufgrund der Al-Dotierung auszugehen[159–161]. Auch eine durch den BURSTEIN-MOSS-Effekt induzierte Vergrößerung von E_g mit zunehmendem Al-Dotierungsgrad, wie sie in einigen Arbeiten beobachtet werden konnte[13, 22, 162–164], war hier nicht festzustellen. Dieser erstmals von ELIAS BURSTEIN[165] und TREVOR SIMPSON MOSS[166] unabhängig voneinander postulierte Effekt beschreibt die Vergrößerung

der effektiv messbaren Bandlücke in Halbleitern bei sehr hoher Dotierung (= entartete Halbleiter). In diesem Fall müssen die Valenzband-Elektronen nach dem PAULI-Prinzip[167] einen energetisch höheren Zustand im Leitungsband einnehmen, da die energetisch niedrigsten Zustände bereits durch die vom Donator (Al^{3+}) eingebrachten Elektronen besetzt sind[168]. Als mögliche Gründe für den ausbleibenden Effekt könnte neben dem Nichterreichen des kritischen Dotierungsgrades auch der Einfluss von Organik genannt werden, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet wurden[13, 162].

Darüber hinaus wurde in Abbildung 10.11a der Einfluss des Al-Anteils im Präkursor im Bereich $0\text{mol-\%} \leq \tilde{w}_{\text{Al}} \leq 10\text{mol-\%}$ auf die OD der stabilen AZO-Ausgangsdispersion ($C_S = 0,1\text{gL}^{-1}$) an der Absorptionskante $\lambda = 360\text{nm} = \text{konst.}$ genauer untersucht. Obwohl in Tabelle 10.2 keine Verschiebung der Absorptionskante von AZO in Richtung geringerer Wellenlängen (Blauverschiebung) anhand einer Änderung von E_g beobachtbar war, ist hierin trotzdem eine konsistente Abnahme der OD mit zunehmendem \tilde{w}_{Al} und somit einen Einfluss des Dotierungsgrades auf die optoelektrischen Eigenschaften von AZO zu beobachten (vgl. Pfeil). Zur quantitativen Beschreibung dieses Phänomens wurden die jeweiligen Werte der OD an der Absorptionskante mit $\lambda = 360\text{nm} = \text{konst.}$ aus Abbildung 10.11a bezüglich des reinen ZnO ($\tilde{w}_{\text{Al}} = 0\text{mol-\%}$) normiert und über dem entsprechenden Al-Anteil in Abbildung 10.11b separat aufgetragen. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Fehler bestand eine lineare Ab-

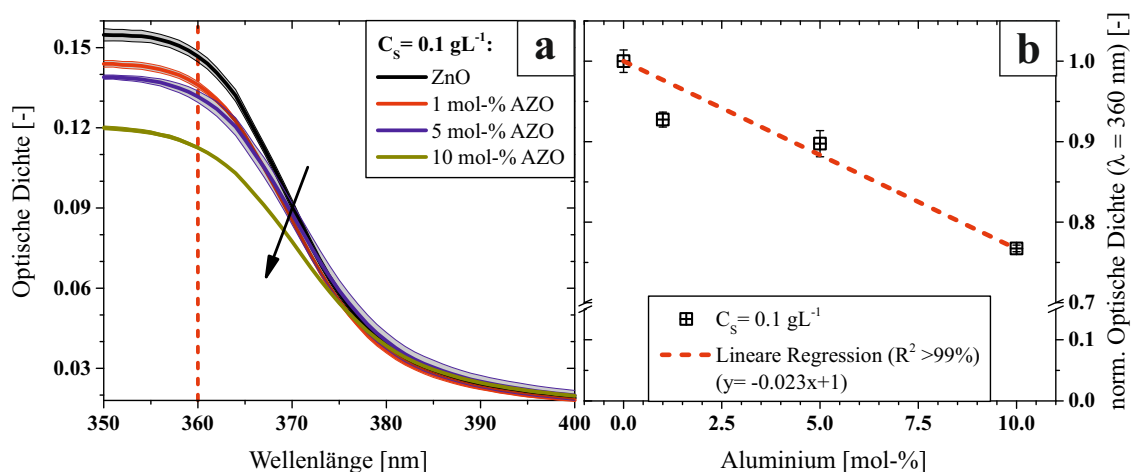


Abbildung 10.11: (a): Absorptionsspektren stabiler AZO-Dispersionen mit verschiedenen Al-Anteilen und konstanter $C_S = 0,1\text{gL}^{-1}$ im Bereich der Absorptionskante ($\lambda = 360\text{nm}$) inkl. Fehlerintervalle (eingefärbte Bereiche). (b): Normierte optische Dichten bezüglich ZnO an der Absorptionskante $\lambda = 360\text{nm}$ aus (a) in Abhängigkeit des Al-Anteils inkl. linearer Regressionsgeraden.

hängigkeit zwischen dem in den AZO-Partikeln verbauten Al und der jeweils assoziierten optischen Dichte an der Absorptionskante, welche durch eine lineare Regression mit $R^2 > 99\%$ (norm. OD($\tilde{w}_{\text{Al}} = 0\text{mol-\%}$) $\stackrel{!}{=} 1$) nochmals verdeutlicht wurde. Mithilfe der sich hieraus ergebenden Geradengleichung $y = -0,023x + 1$ bestand nun die Möglichkeit präzise Vorhersagen

über die relative Änderung der optischen Eigenschaften stabilisierter AZO-Disperionen bezüglich des undotierten ZnO im gesamten untersuchten Bereich $0\text{mol-\%} \leq \tilde{w}_{\text{Al}} \leq 10\text{mol-\%}$ und unabhängig des Konzentrationseinflusses C_S treffen zu können. Demzufolge konnte auf Grundlage der relativen Änderungsrate von $-2,3\%$ aus der Geradengleichung ein Nachweis für eine generelle Zunahme der Transparenz ($\sim 1-\text{OD}$) und damit einer Verbesserung der optischen Transparenz durch Erhöhung des Al-Dotierungsgrades innerhalb des ZnO-Kristallgitters in Analogie zur Arbeit von Zellmer et al.[22] erbracht werden. Eine Blauverschiebung der Absorptionskante konnte in Analogie zu Tabelle 10.2 auch hier nicht beobachtet werden. Die Tatsache einer ausbleibenden Blauverschiebung der Absorptionskante bei einer simultanen Verringerung der OD mit Erhöhung des Al-Dotierungsgrades stellte einerseits einen hinreichenden Beweis für den erfolgreichen Einbau der Al-Atome in das kristalline ZnO-Gitter dar, welcher bisher ausschließlich auf Basis von Vorarbeiten[22] für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete AZO-Reaktionssystem über die Benzylaminroute angenommen wurde, ließ jedoch andererseits die Vermutung zu, dass die Menge an dotiertem Al noch unterhalb des kritischen Dotierungsgrades im Rahmen des BURSTEIN-MOSS-Effektes lag. Der hier beobachtete erfolgreiche Einbau von Al^{3+} -Ionen in das ZnO-Kristallgitter und der damit verbundenen Einflussnahme auf die OD deuteten zudem auf eine mögliche Beeinflussung hinsichtlich der Schichtleitfähigkeit von AZO-Dünnschichten hin, da die Einbringung von Fremdatomen im allgemeinen zusätzliche lokalisierte Energieniveaus innerhalb der Bandlücke erzeugt, die wiederum für eine verbesserte Leitfähigkeit gegenüber undotierten Kristallgitter sorgen konnten.

Für den experimentellen Nachweis der spezifischen Schichtleitfähigkeit κ von AZO-Dünnschichten bzw. deren Beeinflussbarkeit hinsichtlich des Al-Anteils im Präkursor \tilde{w}_{Al} sowie der Schichtdicke h_f wurden die optimalen Beschichtungsparameter aus dem Spin-Coating Verfahren für AZO-Dünnschichten auf Basis der vorangegangenen Schicht- und Strukturuntersuchungen aus Abschnitt 10.2 bei $C_S = 15\text{g L}^{-1}$; $\omega = 750\text{min}^{-1}$ festgesetzt, da mit der größtmöglichen Schichthomogenität bei einem Multilagenschichtaufbau und einer maximalen Anzahl an Grenzflächenkontakten auf Mesokristall-Ebene die besten Voraussetzungen hierfür gegeben waren. Hierzu wurden nachfolgend drei ausgewählte AZO-Dünnschichten in Abhängigkeit von \tilde{w}_{Al} sowie h_f mithilfe einer Vier-Punkt Methode (TFA, Linseis) hinsichtlich ihrer spezifischen Schichtleitfähigkeit κ untersucht und in Tabelle 10.3 einander gegenübergestellt. Auf Grundlage der Untersuchungen

Tabelle 10.3: Übersicht der Beschichtungs-, Schichtparameter sowie der entsprechenden spezifischen Schichtleitfähigkeiten κ für ausgewählte AZO-Dünnschichten, die mittels Spin-Coating Verfahren bei $C_S = 15\text{g L}^{-1}$ und $\omega = 750\text{min}^{-1}$ hergestellt wurden.

Coating-Anzahl [–]	1	1	2
\tilde{w}_{Al} [mol – %]	2,5	10	2,5
h_f [nm]	≈ 80	≈ 85	≈ 165
κ [$(\Omega \text{ cm})^{-1}$]	0,02	0,09	1,18

in Abschnitt 10.2 war keine signifikanten Änderungen der Filmdicke bei gleichbleibender Schichthomogenität durch Variation der Beschichtungsparameter erzielbar. Daher war eine Verdopplung der Filmdicke ausschließlich mittels einer Verdopplung der Anzahl an Beschichtungsvorgängen bei gleichbleibenden Beschichtungsparametern möglich, wie Tabelle 10.3 zeigt. Eine detaillierte Untersuchung dieses linearen Zusammenhangs erfolgte nicht im Rahmen dieser Arbeit, es wird lediglich auf bereits bestehende Arbeiten verwiesen [154, 169, 170]. Im Hinblick auf die in Tabelle 10.3 dargestellten spezifischen Schichtleitfähigkeitswerte κ der AZO-Dünnschichten wurde deren Beeinflussbarkeit sowohl durch Änderung des Al-Anteils \tilde{w}_{Al} als auch durch Variation der Filmdicke h_f ermöglicht. Wobei der h_f -Einfluss mit einer etwa 60-fachen Verbesserung von κ deutlich stärkere Auswirkungen auf die Schichtleitfähigkeit zeigte, als lediglich das proportionale Verhalten von κ gegenüber \tilde{w}_{Al} . Grundsätzlich bestätigte die hier gezeigte proportionale Beziehung zwischen den beiden Kenngrößen \tilde{w}_{Al} und κ die zuvor auf Grundlage der ebenfalls linearen Beziehung zwischen OD und \tilde{w}_{Al} aus Abbildung 10.11 postulierten These bezüglich der Einstellbarkeit einer spezifischen Schichtleitfähigkeit mittels Al-Dotierung.

Sowohl die hier ermittelten Werte für die spezifische Schichtleitfähigkeit im Bereich $\kappa = 0,02 - 1,18 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ als auch deren starke Abhängigkeit von der Filmdicke lagen grundsätzlich im Erwartungsbereich, da sowohl die Gruppe um Luo et al. [154] mit dem ATO-System als auch die Gruppe um Tonny et al. [170] mit dem AZO-System vergleichbare Ergebnisse erzielen konnten. Während eine Vergleichbarkeit der spezifische Schichtleitfähigkeit des AZO-Systems von Tonny et al. [170] ($\kappa \approx 2,2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ bei $h_f \approx 296 \text{ nm}$) mit den Werten des hier untersuchten AZO-Systems ($\kappa = 1,18 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ bei $h_f \approx 165 \text{ nm}$) bestand, waren die detektierten κ -Werte des ATO-Systems von Luo et al. [154] bei vergleichbarer Filmdicke deutlich höher ($\kappa < 25 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ bei $h_f \approx 250 \text{ nm}$). Zudem lag der hier bestimmte Maximalwert mit $\kappa = 1,18 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ um ein Vielfaches unter dem bis dato höchsten gemessenen κ -Wert im Rahmen von Flüssigphasen-basierten Nanokristall-Dünnschichten ($k \approx 385 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ bei $h_f \approx 195 \text{ nm}$), welcher von Lee et al. [171] am ITO-System ermittelt werden konnte. Als mögliche Ursache für die gesteigerte Leitfähigkeit der ATO- bzw. ITO-Dünnschichten gegenüber dem hier verwendeten AZO-System könnte einerseits die thermische Nachbehandlung des ATO- bzw. ITO-Systems angeführt werden, welche in der Arbeit von Luo et al. wesentlich zur Verbesserung der Schichtleitfähigkeiten beitrug. Andererseits könnte ebenso die hohe Anzahl an Partikel-Lagen im ATO- (≈ 83 Partikel-Lagen) bzw. ITO-System (≈ 18 Partikel-Lagen) gegenüber dem hier untersuchten AZO-System ($\approx 1,3$ Partikel-Lagen) zu einer Verbesserung der Schichthomogenität in einem übersättigten Multilagen-Schichtaufbau und damit zur Steigerung der spezifischen Schichtleitfähigkeit geführt haben, wie bereits für das AZO-System in Abschnitt 10.2 erfolgreich angedeutet wurde.

Im Rahmen der Untersuchungen zu ausgewählten optischen sowie elektronischen Anwendungseigenschaften des AZO-Systems konnte eine Transparenz im sichtbaren Bereich sowie eine lineare Abhängigkeit der optischen Dichte an der Absorptionskante bezüglich des Al-Anteils im Präkursor mithilfe von UV-Vis Untersuchungen erfolgreich nachgewiesen werden,

sodass eine Einstellbarkeit der OD mittels Al-Dotierung grundsätzlich möglich war. Darüber hinaus gelang es mittels Vier-Punkt-Leitfähigkeitsuntersuchungen an ausgewählten AZO-Dünnschichten mit größtmöglicher Schichthomogenität spezifische Schichtleitfähigkeiten im Bereich $\kappa = 0,02 - 1,18 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ in Abhängigkeit des Al-Anteils sowie der Schichtdicke nachzuweisen, die jedoch gegenüber Literaturwerten noch Verbesserungspotential im Bereich der thermischen Nachbehandlung sowie der Schichtdicken-Einstellung aufwiesen. Die im Rahmen dieser Untersuchung erzielten Ergebnisse zeigten eine generelle Einstellbarkeit sowohl der optischen als auch der elektrischen Anwendungseigenschaften von AZO-Dünnschichten auf Basis des Al-Anteils sowie der Schichtdicke auf und bestätigen hiermit deren potentielle Eignung für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen, worin eine definierte Einstellbarkeit von Schicht-, Struktur- und optische sowie elektronische Anwendungseigenschaften deren verschiedener Schichtbestandteile für eine optimale Funktionsfähigkeit vorausgesetzt wird.

10.4 Zusammenfassung – AZO-Dünnschichtherstellung

Im Rahmen dieses Kapitels konnte ein geeigneter Prozess zur Flüssigphasen-basierten Herstellung von nanopartikulären AZO-Dünnschichten mit definierten Schicht- und Struktureigenschaften mithilfe eines Spin-Coating- und anschließendem Trocknungsverfahrens erfolgreich etabliert werden, da sowohl ein Nachweis als auch eine systematische Beeinflussbarkeit der resultierenden optischen sowie elektronischen Dünnschichteigenschaften aufzeigbar waren.

Im Detail wurden innerhalb des ersten Abschnittes 10.1 drei potentielle Beschichtungsverfahren aus der Flüssigphase, wie Drop-Casting, Dip- sowie Spin-Coating, hinsichtlich ihrer resultierenden Schichteigenschaften, wie Schichtdicke und Schichthomogenität, und deren spezifischen Einflussgrößen mittels WI-Analysen in einem Screening bewertet. Für den Anwendungsfall der AZO-Dünnschichten erfüllte das Spin-Coating Verfahren die geforderten Kriterien am besten, wie die Gewährleistung einer möglichst hohen Schichthomogenität mit geringer Toleranzbreite von $90\% \leq H_f \leq 94\%$ zur Minimierung von interpartikulären Grenzflächenabständen bzw. zur Optimierung funktionaler Filmeigenschaften. Zudem konnte hiermit eine vergleichsweise hohe Variabilität bezüglich der Einstellbarkeit verschiedener Schichtdicken im Bereich $20 \text{ nm} \leq h_f \leq 60 \text{ nm}$ mittels Verfahrensspezifischer Einflussgrößen sichergestellt werden, sodass das Spin-Coating Verfahren als am geeignetsten zur Erzeugung homogener AZO-Dünnschichten für den weiteren Verlauf dieser Arbeit identifiziert wurde. Im nachfolgenden Abschnitt 10.2 wurden die Untersuchungen zu den Schichteigenschaften der ausschließlich mittels Spin-Coating erzeugten AZO-Dünnschichten hinsichtlich ihres Parameterbereiches ausgeweitet und mit Strukturuntersuchungen der partikulären Schichten auf Basis von GISAXS-Analysemethoden verknüpft, sodass neben der Schichthomogenität auch qualitative sowie quantitative Aussagen über den Schichtaufbau (Mono-/Multilag) sowie über die Existenz von interpartikulären Grenzflächenkontakten innerhalb des Dünnschichtes getroffen wurden. Demzufolge wiesen ausschließlich Dünnschichten mit einem vollständig gesättigten Monolagen- bzw.

übersättigten Multilagen-Schichtaufbau ($h_f \geq x_{50,3}^{L_{SE,2}}$) ausreichend Grenzflächenkontakte auf Mesokristall-Ebene ($L_{SE,2}$) auf und erfüllten damit die notwendigen Voraussetzungen zur Einstellbarkeit optimaler optischer sowie elektronischer Dünnschichteigenschaften im Rahmen der weiterführenden Dünnschicht-Prozessierung von AZO. Im letzten Abschnitt 10.3 standen Untersuchungen bezüglich der optischen sowie elektronischen Anwendungseigenschaften des AZO-Systems, wie die optische Dichte sowie die spezifische Schichtleitfähigkeit, im Mittelpunkt, worin zunächst die Transparenz im sichtbaren Bereich sowie eine systematische Beeinflussbarkeit der OD an der Absorptionskante ($\lambda = 360nm$) in Abhängigkeit der Al-Dotierung im Bereich $0mol\% \leq \tilde{w}_{Al} \leq 10mol\%$ für stabilisierte AZO-Ausgangsdiskussionen mithilfe von UV-Vis Untersuchungen nachweisbar waren. Hierbei war außerdem keine Beeinflussung der Bandlückenenergie von AZO hinsichtlich der Al-Dotierung festzustellen, da sowohl das Dotierelement als auch das substituierte Atom ähnliche Atomradien aufwiesen und demzufolge eine mögliche Gitterverzerrung des AZO-Kristallgitters ausgeschlossen werden konnte. Darüber hinaus konnte eine spezifische Schichtleitfähigkeit im Bereich $\kappa = 0,02 - 1,18 (\Omega cm)^{-1}$ sowie deren Abhängigkeit sowohl vom Al-Dotierungsgrad im Bereich $2,5mol\% \leq \tilde{w}_{Al} \leq 10mol\%$ als auch von der Schichtdicke im Bereich $80 \leq h_f \leq 165nm$ an ausgewählten AZO-Dünnschichten mit optimierten Schicht- und Struktureigenschaften, welche auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Arbeit basierten, mit Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen experimentell belegt werden. Obwohl die Höhe der ermittelten spezifischen Schichtleitfähigkeitswerte von AZO im Vergleich zu Literaturwerten von Flüssigphasen-basierten Nanopartikel-Dünnschichten (ATO- bzw. ITO-System mit $\kappa < 25 (\Omega cm)^{-1}$ bei $h_f \approx 250nm$ bzw. $k \approx 385 (\Omega cm)^{-1}$ bei $h_f \approx 195nm$) noch Verbesserungspotential hinsichtlich der thermischen Nachbehandlung sowie der Schichtdicken-Einstellung aufzeigten, wurde die grundsätzliche Eignung der im Rahmen dieser Arbeit prozessierten funktionalen AZO-Dünnschichten für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen, wie z.B. innerhalb der Dünnschichtsolarzelle, anhand der systematischen Einstellbarkeit von Schicht-, Struktur- und optischer sowie elektronischer Anwendungseigenschaften erfolgreich bestätigt.

11 Schlussfolgerungen

Die zentrale Arbeitshypothese dieser Arbeit lag in der strukturellen Aufklärung des nanoskaligen AZO-Partikelsystems entlang der gesamten Prozesskette »Synthese→ Stabilisierung→ Beschichtung« im Hinblick auf die Prozessierung zu funktionalen Dünnschichten. Hierfür wurden die Röntgenstreuungsmethoden, u.a. mit der am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (IMVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entwickelten *Kratky-Laborkamera*, als zentrale Messtechnik eingesetzt, da sie nicht nur eine Untersuchung partikulärer Eigenschaften in den einzelnen Teilprozessen »Synthese«, »Stabilisierung« und »Beschichtung« erlaubt, sondern ebenso eine prozessübergreifende Verknüpfung sowie Betrachtung im Kontext der gesamten Prozesskette ermöglicht.

Auf Grundlage der zentralen Arbeitshypothese lagen die Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit auf der Untersuchung sowie Verknüpfung der drei Teilprozesse »Synthese«, »Stabilisierung« und »Beschichtung« zu einer ganzheitlichen Prozesskette. Dabei stand zunächst der Teilaspekt über die *Entwicklung eines zeitaufgelösten Wachstumsmodells zur Entstehung von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute* im Fokus, worin die ablaufenden partikulären Wachstums- sowie Verbrauchsprozesse des AZO-Syntheseprozesses über die Benzylaminroute mithilfe der SAXS-Messtechnik zeitaufgelöst beobachtet werden konnten, sodass das Wachstumsverhalten von AZO sowohl unter morphologischen als auch unter kinetischen Gesichtspunkten in einem allgemeingültigen Modell erfolgreich abgebildet werden konnte. Der zweite Teilaspekt beinhaltete *Untersuchungen zur Entstehung von AZO über die Benzylaminroute bei geringen Reaktionskinetiken*, worin die wesentlichen strukturellen Einflüsse auf die finalen AZO-Nanokristalle in Abhängigkeit der Synthesebedingungen im Niedertemperaturbereich systematisch aufgeklärt und in einem universell einsetzbaren Werkzeug zur Erzeugung maßgeschneiderter Kristallformen und -größen hinsichtlich ihrer Anpassung an spezifische Anwendungseigenschaften zusammengefasst wurden. Im dritten Teilaspekt stand eine *Qualitative und quantitative Bewertung der Stabilitätseigenschaften von AZO-Dispersionen* mithilfe der SAXS-Laborkamera im Zentrum, worin die Stabilitätseigenschaften von AZO-Dispersionen systematisch analysiert und gegenüber den Anforderungen an einen nachfolgenden Beschichtungsprozess hinsichtlich der Optimierung potentieller Anwendungseigenschaften bewertet wurden. Im vierten und letzten Teilabschnitt lag der Fokus auf der *Herstellung von funktionalen AZO-Dünnschichten*, worin auf Grundlage der vorangegangenen Teilaspekte dieser Arbeit geeignete Beschichtungs- sowie Trocknungsverfahren für das AZO-System zur Einstellung

definierter Schicht- und Strukturparameter erarbeitet und hinsichtlich optischer sowie elektronischer Anwendungseigenschaften optimiert wurden. Die Schlussfolgerungen zu den erzielten Ergebnissen aus den jeweiligen Teilaspekten der Arbeit sind nachfolgend zusammengefasst:

- (a) *Entwicklung eines zeitaufgelösten Wachstumsmodells zur Entstehung von AZO-Nanokristallen über die Benzylaminroute*

Im Rahmen dieses Forschungsschwerpunktes kann die Kernaussage mit der Entwicklung und Verknüpfung neuartiger Präparations- sowie Untersuchungsmethoden mithilfe der SAXS-Messtechnik zusammengefasst werden, welche einen umfassenden Einblick in die ablaufenden Partikelbildungs- und Wachstumsmechanismen auf nanoskaliger Ebene während des Entstehungsprozesses von AZO über die Benzylaminroute gewährten. Dies führte zur Entwicklung eines verallgemeinerten Wachstumsmodells über die Entstehung von hexagonal-geformten AZO-Mesokristallen über die Benzylaminroute, das verschiedene zeitabhängige Partikelbildungs- und Wachstumsmechanismen, wie Änderungen der Primärpartikelgröße, Glättung der Partikeloberfläche, orientierte Anlagerungs- sowie Verdichtungsprozesse auf Grundlage der Prozesskinetik, SAXS- sowie TEM-Analysen beinhaltet.

Im Detail ermöglichte eine neu entwickelte sowie validierte QPA-Analysemethode mithilfe der *Kratky*-Laborkamera die zeitaufgelöste Nachverfolgung des Zink-Präkursors während des Syntheseprozesses von AZO und damit eine quantitative Beschreibung des Gesamtprozesses über die Benzylaminroute auf Basis einer Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung. Die Kenntnis der Prozesskinetik erlaubte eine Vorhersage prozessrelevanter Zeitintervalle für die Probenentnahme, in denen hohe Wachstumsraten sowie das Ende des Kristallwachstums hinsichtlich weiterführender Strukturanalysen zu erwarten waren. Weitere Strukturanalysen widerlegten die anfänglichen Erwartungen eines klassischen Kristallwachstums der AZO-Kristalle mit Einführung eines maximalen Wachstumsfaktors als vergleichende dimensionslose Kennzahl verschiedener Wachstumsstadien und zeigten stattdessen die Bildung hexagonal-geformter AZO-Mesokristalle mit verbleibenden internen Korngrenzen im Rahmen eines nicht-klassischen Kristallwachstums auf. Detaillierte zeitaufgelöste SAXS-Analysen morphologischer sowie fraktaler Struktureigenschaften belegten und erweiterten darüber hinaus die These einer nicht-klassischen Kristallisation für die Synthese der AZO-Nanokristalle über die Benzylaminroute, worin trotz Agglomeratbildung mehrere simultan ablaufende Prozesse identifiziert wurden, wie die exponentielle Änderung des Primärpartikelwachstums, ein Mechanismus zur Glättung der Kristalloberfläche sowie ein Verdichtungsvorgang zur Erzeugung dicht gepackter Mesokristalle. Zusammenfassend wurde auf Basis aller Ergebnisse aus SAXS-, TEM- sowie Kinetik-Analysen ein allgemein gültiges sowie zeitaufgelöstes Wachstumsmodell für die Herstellung von AZO postuliert, welches einen tiefen Einblick in partikuläre

Mechanismen während der Entstehung hexagonaler AZO-Mesokristalle über die Benzylaminroute gewährt und damit eine generelle Zugänglichkeit von Partikelmesstechnik hinsichtlich zeitaufgelöster Prozesse in der nanoskaligen Ebene demonstriert.

(b) *Untersuchungen zur Entstehung von AZO über die Benzylaminroute bei geringen Reaktionskinetiken*

Das systematische Aufzeigen wesentlicher Prozessparameter auf die Partikel- sowie Prozesseigenschaften während des nicht-klassischen Wachstums von AZO-Mesokristallen über die Benzylaminroute im Niedertemperaturbereich $80^{\circ}\text{C} \leq T_R \leq 120^{\circ}\text{C}$ mithilfe ausgewählter Messmethoden stellten den Schwerpunkt dieses Forschungsaspektes dar. Hierbei erwies sich die Prozesstemperatur als wesentlicher Einflussparameter auf die Prozesskinetik sowie die kristallinen Partikeleigenschaften von AZO, während die finale Partikelgröße und die Endpartikelkonzentration maßgeblich über die initiale Präkursor-Konzentration regelbar waren.

Zunächst konnte die Gültigkeit der Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung für die AZO-Synthese über die Benzylaminroute aus dem vorigen Teilaspekt ebenso um den hier untersuchten Niedertemperaturbereich mithilfe von weiterführenden QPA- und Gravimetrie-Analysen erweitert werden. Daran anknüpfend zeigte die Prozesskinetik eine sehr starke Temperatursensitivität nach den Gesetzmäßigkeiten des ARRHENIUS-Modells, dessen extrahierte Kinetik-Parameter eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen ähnlicher Arbeiten sowie mit den Erwartungen hinsichtlich aktivierungskontrollierter chemischer Prozesse aufzeigten. Des Weiteren konnte eine zunächst beobachtete Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der Präkursor-Konzentration einer systematischen Abweichung im Bezug auf die Probenentnahme- sowie Aufbereitungsprozesse mittels Gravimetrie-Analyse zugeordnet werden, sodass am Ende des Prozesses stets Vollumsatz von AZO erzielbar war, unabhängig von allen hier untersuchten Prozessparametern. In Anlehnung an die Ergebnisse aus vorigem Teilaspekt, wurde auch im Niedertemperaturbereich eine nicht-klassische Kristallisation von AZO mithilfe von TEM- und DLS-Analysen nachgewiesen, worin sowohl eine sichtbare Erhöhung der Kristallinität mit zunehmender Prozesstemperatur als auch eine lineare Abhängigkeit der Mesokristallgröße bezüglich der initialen Präkursor-Konzentration zu beobachten waren. Die im Rahmen dieses Teilaspektes erlangten umfangreichen Ergebnisse bezüglich der Einflussnahme wesentlicher Parameter auf die AZO-Synthese bei geringer Reaktionskinetik stellen ein sehr wichtiges Werkzeug im Bezug auf eine präzise Prozesskontrolle dar und ermöglichen damit eine definierte Steuerung anwendungsspezifischer Partikel- und Prozesseigenschaften während des Herstellungsprozesses von AZO über die Benzylaminroute. Im Hinblick auf die späteren Anwendungseigenschaften von AZO-Nanokristallen in funktionalen Dünnschichten, ist die Einstellung einer möglichst hohen Kristallinität bei gleichzeitiger Minimierung der Korngrenzen anzustreben, weshalb hierzu AZO-Systeme

mit hohen Prozesstemperaturen sowie hohen initialen Präkursor-Konzentrationen zu bevorzugen sind. Gleichzeitig könnte sich die hexagonale Kristallform als vorteilhaft gegenüber kugelförmigen Partikeln im Hinblick auf die maximal einstellbare Packungsdichte der Partikel bzw. die Maximierung interpartikulärer Kontaktflächen innerhalb von Dünnschichten erweisen.

(c) *Qualitative und quantitative Bewertung der Stabilitätseigenschaften von AZO-Dispersionen*

Die zentrale Kernaussage dieses Teilaspektes lag in der Entwicklung einer systematischen Untersuchungsmethode mithilfe der *Xeuss 2.0*-Laborkamera, die eine detaillierte Bewertung von Stabilitätskriterien für sterisch stabilisierte AZO-Dispersionen hinsichtlich ihrer Weiterverarbeitung zu funktionalen Dünnschichten aufzeigte. Die Erfassung qualitativer Stabilitätskriterien sorgten einerseits für das Erreichen sowohl einer stets homogen verteilten dispersen Phase als auch einer maximalen Packungsdichte der partikulären Dünnschichten während den weiterführenden Beschichtungs- sowie Trocknungsprozessen. Andererseits ermöglichten quantitative Stabilitätskriterien eine Vorhersage über die Einstellbarkeit definierter partikulärer Filmschichten aus zuvor stabilisierten AZO-Dispersionen während des Beschichtungsprozesses. Die hieraus erlangten Erkenntnisse bieten grundlegende verfahrenstechnische Ansätze zur gezielten Anpassung des Stabilitätsverhaltens von AZO-Dispersionen an wichtige prozessrelevante Anforderungen hinsichtlich der weiterführenden Prozessierung zu funktionalen Dünnschichten aus der Flüssigphase.

Im Detail erbrachte die SAXS-Messtechnik zunächst den Nachweis über die Existenz von drei hierarchisch angeordneten Strukturebenen innerhalb der nicht-stabilisierten AZO-Ausgangsdispersionen, welche mit Unterstützung von TEM- und DLS-Untersuchungen sowie in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus vorangegangenen Teilaspekten eindeutig den Primärkristall-, Mesokristall- und Aggregat-Ebenen zuordenbar waren. Die hieraus erhaltenen partikulären Strukturinformationen der jeweiligen Strukturebene, wie Form, Größe und fraktale Eigenschaften, erlaubten grundlegende Vorhersagen über ein mögliches Stabilisierungsverhalten von AZO auf der Mesokristall-Ebene. Nach einem systematischen Screening verschiedener Stabilisatoren sowie Lösungsmittel, hinsichtlich der Auswahl eines *Stabilisator-Lösungsmittel*-Systems zur Erzielung optimaler Stabilitätseigenschaften von sterisch stabilisierten AZO-Dispersionen, erwies sich das *TODS-EtOH*-System als am besten geeignet im Hinblick auf die weiterführende Dünnschicht-Prozessierung. Durchgeführte Sedimentationsanalysen im Erdschwerefeld an den mittels *TODS-EtOH*-System sterisch stabilisierten AZO-Dispersionen erbrachten einerseits den Nachweis über die Existenz eines instabilen Phasenanteils, der mittels Zentrifugation vollständig abgetrennt werden konnte. Andererseits zeigte die stabile AZO-Phase erfolgreich eine Langzeitstabilität über einen Zeitraum von 24h auf. Ein direkter Vergleich der Strukturebenen zwischen nicht-stabilisierten und stabilisierten AZO-Dispersionen auf

Basis weiterer SAXS-Untersuchungen, bestätigte die Mesokristall-Ebene als kleinstmöglich zu stabilisierende Strukturebene, die alle relevanten qualitativen Stabilitätskriterien hinsichtlich der definierten Einstellbarkeit partikulärer Dünnschicht-Parameter erfüllte. Eine neu entwickelte Untersuchungsmethodik auf Basis der SAXS-Messtechnik zeigte eine nicht-invasive Ermittlung von AZO-Konzentrationen sowohl innerhalb der instabilen als auch der stabilen Phasen zur quantitativen Bewertung des Stabilisierungserfolges für das *TODS-EtOH*-System, welche eine vielversprechende Möglichkeit zur definierten Einstellbarkeit partikulärer Schichtdicken aus AZO im Rahmen der weiteren Dünnschicht-Prozessierung bietet.

(d) *Herstellung von funktionalen AZO-Dünnschichten*

Der Forschungsschwerpunkt dieses Teilaspektes lag in der erfolgreichen Entwicklung eines Flüssigphasen-basierten Herstellungsprozesses von partikulären AZO-Dünnschichten mit definierten Schicht- und Struktureigenschaften auf Basis eines Spin-Coating- und nachgeschalteten Trocknungsverfahrens, worin sowohl ein Nachweis als auch eine definierte Steuerbarkeit optischer sowie elektronischer Dünnschichteigenschaften aufgezeigt wurden.

Aus der Evaluation von drei potentiell zur Verfügung stehenden Flüssigphasen-basierten Beschichtungsverfahren, wie Drop-Casting, Dip- sowie Spin-Coating, im Hinblick auf die resultierenden Schichteigenschaften, wie Schichtdicke und Schichthomogenität, mithilfe von WI-Analysen, kristallisierte sich das Spin-Coating Verfahren als am geeignetsten für das im Rahmen dieser Arbeit prozessierte AZO-System heraus. Dieses Verfahren erfüllte wichtige Kriterien, wie die Gewährleistung von möglichst hohen Schichthomogenitäten mit geringen Toleranzbreiten von $90\% \leq H_f \leq 94\%$ durch Erzeugung eines gesättigten Schichtaufbaus unter Reduzierung von interpartikulären Grenzflächenabständen bzw. Optimierung der optischen sowie elektronischen Dünnschichteigenschaften. Zudem konnte mit diesem Verfahren eine vergleichsweise hohe Variabilität hinsichtlich des einstellbaren Schichtdicken-Bereiches $20\text{nm} \leq h_f \leq 60\text{nm}$ mittels Verfahrensspezifischer Einflussgrößen erzielt werden, welche ebenso ein wichtiges Kriterium im Hinblick auf die Integrierbarkeit der Dünnschichten z.B. in Dünnschichtsolarzellen darstellte. In einem weiteren Schritt wurden die Untersuchungen zu den Schichteigenschaften der ausschließlich mittels Spin-Coating Verfahren erzeugten AZO-Dünnschichten hinsichtlich des Verfahrensspezifischen Parameterbereiches ausgeweitet und mit Struktureigenschaften der partikulären Schichten, wie Partikelgrößen sowie fraktale Eigenschaften, auf Basis von GISAXS-Analysen verknüpft, sodass neben der Schichthomogenität auch die Existenz eines hierarchischen Schichtaufbaus (Mono-/Multilag) sowie das Vorhandensein von interpartikulären Grenzflächenkontakten sowohl qualitativ als auch quantitativ nachweisbar waren. Demzufolge wiesen ausschließlich Dünnschichten mit einem vollständig gesättigten Monolagen- bzw. übersättigten Multilag-Schichtaufbau ($h_f \geq x_{50,3}^{L_{SE,2}}$)

ausreichend Grenzflächenkontakte auf der Mesokristall-Ebene ($L_{SE,2}$) auf, um eine Nachweisbarkeit sowie eine Einstellbarkeit funktionaler Dünnschicht-Eigenschaften im Rahmen der weiterführenden Dünnschicht-Prozessierung von AZO zu gewährleisten. Im letzten Abschnitt wurden die optischen sowie elektronischen Anwendungseigenschaften des AZO-Systems, wie die optische Dichte sowie die Schichtleitfähigkeit, eingehender mit Hilfe von UV-Vis Analysen untersucht, worin zunächst eine Transparenz im sichtbaren Bereich sowie eine Beeinflussbarkeit der OD an der Absorptionskante ($\lambda = 360nm$) anhand der Al-Dotierung im Bereich $0mol\% \leq \tilde{w}_{Al} \leq 10mol\%$ für stabilisierte AZO-Ausgangsdiskussionen bestätigt werden konnten. Hierbei war außerdem keine Beeinflussung der Bandlückenenergie von AZO hinsichtlich der Al-Dotierung festzustellen, da sowohl das Dotierelement als auch das substituierte Atom ähnliche Atomradien aufwies und demzufolge eine mögliche Gitterverzerrung des AZO-Kristallgitters ausgeschlossen werden konnte. Darüber hinaus konnten erfolgreiche Nachweise bezüglich der spezifischen Schichtleitfähigkeit von ausgewählten AZO-Dünnschichten mit optimierten Schicht- und Struktureigenschaften im Bereich $\kappa = 0,02 - 1,18 (\Omega cm)^{-1}$ und über deren Abhängigkeit vom Al-Dotierungsgrad im Bereich $2,5mol\% \leq \tilde{w}_{Al} \leq 10mol\%$ sowie von der Schichtdicke im Bereich $80 \leq h_f \leq 165nm$ mittels Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen erbracht werden. Obwohl die Höhe der spezifischen Schichtleitfähigkeitswerte des AZO-Systems im Vergleich zu weiteren Flüssigphasen-basierten Dünnschicht-Systemen aus der Literatur, wie ATO mit $\kappa < 25 (\Omega cm)^{-1}$ bei $h_f \approx 250nm$ bzw. ITO mit $\kappa \approx 385 (\Omega cm)^{-1}$ bei $h_f \approx 195nm$, noch Verbesserungspotential hinsichtlich der thermischen Nachbehandlung sowie der Schichtdicken-Einstellung aufwies, konnte jedoch eine grundsätzliche Einsatzfähigkeit der AZO-Dünnschichten in optoelektronischen Bauteilen, wie z.B. in einer Dünnschichtsolarzelle, auf Grundlage einer definierten Einstellbarkeit von Schicht-, Struktur- und optischen sowie elektronischen Anwendungseigenschaften erfolgreich bestätigt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Ellinger, C. R. und Nelson, S. F. „Selective area spatial atomic layer deposition of ZnO, Al₂O₃, and aluminum-doped ZnO using poly (vinyl pyrrolidone)“. In: *Chemistry of Materials* 26.4 (2014), S. 1514–1522.
- [2] Luo, L., Rossell, M. D., Xie, D., Erni, R. und Niederberger, M. „Microwave-assisted nonaqueous sol–gel synthesis: from Al: ZnO nanoparticles to transparent conducting films“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1.1 (2013), S. 152–160.
- [3] Meng, L., Chai, H., Yang, X., Lv, Z. und Yang, T. „Optically rough and physically flat TCO substrate formed by coating ZnO thin film on pyramid-patterned glass substrate“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 191 (2019), S. 459–465.
- [4] Liu, R., Chen, Y., Ding, S., Li, Y. und Tian, Y. „Preparation of highly transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films using a low-temperature aqueous solution process for thin-film solar cells applications“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 203 (2019), S. 110161.
- [5] Lee, S. J., Kim, S., Lim, D. C., Kim, D. H., Nahm, S. und Han, S. H. „Inverted bulk-heterojunction polymer solar cells using a sputter-deposited Al-doped ZnO electron transport layer“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 777 (2019), S. 717–722.
- [6] Minami, T. „Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes“. In: *Thin Solid Films* 516.17 (2008), S. 5822–5828.
- [7] Ellmer, K., Klein, A. und Rech, B. „Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells“. In: (2007).
- [8] Patil, A., Dighavkar, C., Borse, R. u. a. „Al doped ZnO thick films as CO₂ gas sensors“. In: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 13.October 2011 (2011), S. 1331–1337.
- [9] Stubhan, T., Oh, H., Pinna, L., Krantz, J., Litzov, I. und Brabec, C. J. „Inverted organic solar cells using a solution processed aluminum-doped zinc oxide buffer layer“. In: *Organic Electronics* 12.9 (2011), S. 1539–1543.
- [10] Winarski, D. und Selim, F. „Synthesis of conductive sol-gel ZnO films and development of ZnO printed electronics“. In: *Sol-Gel Method-Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties* (2019).

- [11] Qiu, S., Wu, K., Gao, B., Li, L., Jin, H. und Li, Q. „Solution-Processing of High-Purity Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics Devices“. In: *Advanced Materials* 31.9 (2019), S. 1800750.
- [12] Scheideler, W. und Subramanian, V. „Printed flexible and transparent electronics: enhancing low-temperature processed metal oxides with 0D and 1D nanomaterials“. In: *Nanotechnology* 30.27 (2019), S. 272001.
- [13] Luo, L., Rossell, M. D., Xie, D., Erni, R. und Niederberger, M. „Microwave-assisted nonaqueous sol-gel synthesis: from Al: ZnO nanoparticles to transparent conducting films“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1.1 (2013), S. 152–160.
- [14] Strachowski, T., Grzanka, E., Lojkowski, W., Presz, A., Godlewski, M., Yatsunenko, S., Matysiak, H., Piticescu, R. und Monty, C. „Morphology and luminescence properties of zinc oxide nanopowders doped with aluminum ions obtained by hydrothermal and vapor condensation methods“. In: *Journal of Applied Physics* 102.7 (2007), S. 073513.
- [15] Yoon, M., Lee, S., Park, H., Kim, H. und Jang, M. „Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO“. In: *Journal of materials science letters* 21.21 (2002), S. 1703–1704.
- [16] Nie, D., Xue, T., Zhang, Y. und Li, X. „Synthesis and structure analysis of aluminum doped zinc oxide powders“. In: *Science in China Series B: Chemistry* 51.9 (2008), S. 823–828.
- [17] Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. und O’connor, C. J. „Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles“. In: *Chemical reviews* 104.9 (2004), S. 3893–3946.
- [18] Livage, J., Henry, M. und Sanchez, C. „Sol-gel chemistry of transition metal oxides“. In: *Progress in solid state chemistry* 18.4 (1988), S. 259–341.
- [19] Garnweitner, G., Tsedev, N., Dierke, H. und Niederberger, M. *Benzylamines as versatile agents for the one-pot synthesis and highly ordered stacking of anatase nanoplatelets*. 2008.
- [20] Niederberger, M. „Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles“. In: *Accounts of chemical research* 40.9 (2007), S. 793–800.
- [21] Pinna, N. und Niederberger, M. „Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 47.29 (2008), S. 5292–5304.
- [22] Zellmer, S., Kockmann, A., Dosch, I., Temel, B. und Garnweitner, G. „Aluminum zinc oxide nanostructures with customized size and shape by non-aqueous synthesis“. In: *CrystEngComm* 17.36 (2015), S. 6878–6883.
- [23] Goertz, V., Dingenouts, N. und Nirschl, H. „Comparison of nanometric particle size distributions as determined by SAXS, TEM and analytical ultracentrifuge“. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 26.1-2 (2009), S. 17–24.

-
- [24] Gutsche, A., Daikeler, A., Guo, X., Dingenouts, N. und Nirschl, H. „Time-resolved SAXS characterization of the shell growth of silica-coated magnetite nanocomposites“. In: *Journal of nanoparticle research* 16.7 (2014), S. 1–12.
- [25] Gutsche, A., Meier, M., Guo, X., Ungerer, J. und Nirschl, H. „Modification of a SAXS camera to study structures on multiple scales“. In: *Journal of Nanoparticle Research* 19.9 (2017), S. 1–14.
- [26] Nirschl, H. und Guo, X. „Characterisation of structured and functionalised particles by small-angle X-ray scattering (SAXS)“. In: *Chemical Engineering Research and Design* 136 (2018), S. 431–446.
- [27] Guinier, A. „X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, ed. by WH Freeman and Co“. In: *San Francisco* (1963).
- [28] Guinier, A., Fournet, G. und Yudowitch, K. L. „Small-angle scattering of X-rays“. In: (1955).
- [29] Debye, P. „Interferenz von röntgenstrahlen und wärmebewegung“. In: *Annalen der Physik* 348.1 (1913), S. 49–92.
- [30] Rayleigh, L. „Form factor of a homogenous sphere“. In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 84 (1911), S. 25–38.
- [31] Pedersen, J. S. „Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting“. In: *Advances in colloid and interface science* 70.0 (1997), S. 171–210.
- [32] Ashcroft, N. W. und Lekner, J. „Structure and resistivity of liquid metals“. In: *Physical Review* 145.1 (1966), S. 83.
- [33] Glatter, O. und Kratky, O. *Small angle X-ray scattering*. Academic press, 1982.
- [34] Sorensen, C. „Light scattering by fractal aggregates: a review“. In: *Aerosol Science & Technology* 35.2 (2001), S. 648–687.
- [35] Porod, G. „Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen“. In: *Kolloid-Zeitschrift* 124.2 (1951), S. 83–114.
- [36] Beaucage, G. „Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering“. In: *Journal of Applied Crystallography* 28.6 (1995), S. 717–728.
- [37] Miller, W. H. *A treatise on crystallography*. For J. & JJ Deighton, 1839.
- [38] Debye, P. und Scherrer, P. „Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I.“ In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1916 (1916), S. 1–15.
- [39] Friedrich, W., Knipping, P. und Laue, M. „Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen“. In: *Annalen der Physik* 346.10 (1913), S. 971–988.

- [40] Spieß, L. *Moderne röntgenbeugung*. Bd. 3. Springer, Feb. 2019.
- [41] Ladd, M. F. C., Palmer, R. A. und Palmer, R. A. *Structure determination by X-ray crystallography*. Springer, 1985.
- [42] Alexander, L. und Klug, H. P. „Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures“. In: *Analytical Chemistry* 20.10 (1948), S. 886–889.
- [43] Zevin, L., Kimmel, G. und Mureinik, I. *Quantitative X-ray Diffractometry*. Springer-Verlag. 1995.
- [44] Raab, C., Simko, M., Fiedeler, U., Nentwich, M. und Gazso, A. „Production of nanoparticles and nanomaterials“. In: *Nano Trust Dossier* 6 (2011), S. 1998–7293.
- [45] Ebert, D. und Bhushan, B. „Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO₂, ZnO, and ITO nanoparticles“. In: *Langmuir* 28.31 (2012), S. 11391–11399.
- [46] Roy, R. „Ceramics by the solution-sol-gel route“. In: *Science* 238.4834 (1987), S. 1664–1669.
- [47] Braun, S., Rappoport, S., Zusman, R., Avnir, D. und Ottolenghi, M. „Biochemically active sol-gel glasses: the trapping of enzymes“. In: *Materials Letters* 10.1-2 (1990), S. 1–5.
- [48] Veith, M., Altherr, A. und Kloock, M. „Geräte und Anlagen für neue Lacke mit nanoskaligem Zirkondioxid“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 80.11 (2008), S. 1705–1710.
- [49] Brinker, C. J. und Scherer, G. „Sol-gel sciences“. In: *The Processing and the Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990).
- [50] Stöber, W., Fink, A. und Bohn, E. „Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range“. In: *Journal of colloid and interface science* 26.1 (1968), S. 62–69.
- [51] Brinker, C. J. „Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 100.1-3 (1988), S. 31–50.
- [52] Levy, D. und Zayat, M. *The Sol-Gel Handbook, 3 Volume Set: Synthesis, Characterization, and Applications*. Bd. 2. John Wiley & Sons, 2015.
- [53] Pierre, A. C. *Introduction to sol-gel processing*. Springer Nature, 2020.
- [54] Garnweitner, G. und Grote, C. „Die nicht-wässrige Sol-Gel-Synthese–eine Alternative für die Herstellung hochqualitativer Metalloxid-Nanopartikel“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82.5 (2010), S. 615–622.
- [55] Hay, J. N. und Raval, H. M. „Preparation of inorganic oxides via a non-hydrolytic sol-gel route“. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13.1-3 (1998), S. 109–112.
- [56] Fanelli, A. J. und Burlew, J. V. „Preparation of fine alumina powder in alcohol“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 69.8 (1986), S. C–174.

-
- [57] Niederberger, M., Bartl, M. H. und Stucky, G. D. „Benzyl alcohol and titanium tetrachloride a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles“. In: *Chemistry of Materials* 14.10 (2002), S. 4364–4370.
- [58] Demir, M. M., Munoz-Espi, R., Lieberwirth, I. und Wegner, G. „Precipitation of monodisperse ZnO nanocrystals via acid-catalyzed esterification of zinc acetate“. In: *Journal of Materials Chemistry* 16.28 (2006), S. 2940–2947.
- [59] Zhou, S., Garnweitner, G., Niederberger, M. und Antonietti, M. „Dispersion behavior of zirconia nanocrystals and their surface functionalization with vinyl group-containing ligands“. In: *Langmuir* 23.18 (2007), S. 9178–9187.
- [60] Garnweitner, G. und Niederberger, M. „Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis“. In: *Journal of Materials Chemistry* 18.11 (2008), S. 1171–1182.
- [61] Pinna, N., Garnweitner, G., Antonietti, M. und Niederberger, M. „A general nonaqueous route to binary metal oxide nanocrystals involving a C- C bond cleavage“. In: *Journal of the American Chemical Society* 127.15 (2005), S. 5608–5612.
- [62] LaMer, V. K. und Dinegar, R. H. „Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols“. In: *Journal of the American Chemical Society* 72.11 (1950), S. 4847–4854.
- [63] Sugimoto, T. „Preparation of monodispersed colloidal particles“. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 28 (1987), S. 65–108.
- [64] Matsoukas, T. und Gulari, E. „Monomer-addition growth with a slow initiation step: a growth model for silica particles from alkoxides“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 132.1 (1989), S. 13–21.
- [65] Bogush, G. und Zukoski Iv, C. „Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 142.1 (1991a), S. 1–18.
- [66] Boukari, H., Lin, J. und Harris, M. „Small-angle X-ray scattering study of the formation of colloidal silica particles from alkoxides: primary particles or not?“ In: *Journal of colloid and interface science* 194.2 (1997b), S. 311–318.
- [67] Trautz, M. „Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von $Cv-3/2R$. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 96.1 (1916), S. 1–28.
- [68] Lewis, W. „McC“. In: *Studies in Catalysis. Part IX. The Calculation in Absolute Measure of Velocity Constants and Equilibrium Constants in Gaseous Systems. Journal of the Chemical Society* (1918), S. 471–491.
- [69] Atkins, P. W. und De Paula, J. *Physikalische chemie*. John Wiley & Sons, 2013.

- [70] Hamann, C. H., Hoogestraat, D. und Koch, R. *Grundlagen Der Kinetik*. Springer, 2017.
- [71] Arrhenius, S. „On the reaction rate of the inversion of non-refined sugar upon souring“. In: *Z Phys Chem* 4 (1889), S. 226–248.
- [72] Elstner, M. *Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik*. Springer-Verlag, 2017.
- [73] Derjaguin, B. und Landau, L. „The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions“. In: *Acta Physicochim. URSS* 14.633-52 (1941), S. 58.
- [74] Verwey, E. J. W., Overbeek, J. T. G. und Van Nes, K. *Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer*. Elsevier Publishing Company, 1948.
- [75] Lauth, G. J. und Kowalczyk, J. *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Springer, 2016.
- [76] Van der Waals, J. D. *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstoftoestand*. Bd. 1. Sijthoff, 1873.
- [77] London, F. „Zur theorie und systematik der molekularkräfte“. In: *Zeitschrift für Physik* 63.3-4 (1930), S. 245–279.
- [78] Lennard-Jones, J. E. „The electronic structure of some diatomic molecules“. In: *Transactions of the Faraday Society* 25 (1929), S. 668–686.
- [79] Hamaker, H. C. „The London—van der Waals attraction between spherical particles“. In: *physica* 4.10 (1937), S. 1058–1072.
- [80] Hofmann, T., Baumann, T., Bundschuh, T., Kammer, F. vd, Leis, A., Schmitt, D., Schäfer, T., Thieme, J., Totsche, K.-U. und Zänker, H. „Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz“. In: *Grundwasser* 8.4 (2003), S. 203–212.
- [81] Helmholtz, H. „Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche“. In: *Annalen der Physik* 165.6 (1853), S. 211–233.
- [82] Gouy, M. „Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un électrolyte“. In: (1910).
- [83] Chapman, D. und Oxon, B. „London, Edinburgh Dublin Philos. Mag“. In: *J. Sci* 25.475-481 (1913), S. 486.
- [84] Stern, O. „Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht“. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30.21-22 (1924), S. 508–516.
- [85] Grahame, D. C. „Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 18.7 (1950), S. 903–909.

-
- [86] Grasso, D., Subramaniam, K., Butkus, M., Strevett, K. und Bergendahl, J. „A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems“. In: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 1.1 (2002), S. 17–38.
- [87] Sato, T. u. a. „Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption“. In: (1980).
- [88] Rajagopalan, R. und Hiemenz, P. C. „Principles of colloid and surface chemistry“. In: *Marcel Dekker, New-York* 8247 (1997), S. 8.
- [89] Heller, W. und Pugh, T. L. „“Steric protection” of hydrophobic colloidal particles by adsorption of flexible macromolecules“. In: *The Journal of Chemical Physics* 22.10 (1954), S. 1778–1778.
- [90] Hesselink, F. T. „Theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. I. Statistics of the change of some configurational properties of adsorbed macromolecules on the approach of an impenetrable interface“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 75.1 (1971), S. 65–71.
- [91] Hesselink, F. T., Vrij, A. und Overbeek, J. T. G. „Theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. II. Interaction between two flat particles“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 75.14 (1971), S. 2094–2103.
- [92] Flory, P. und Krigbaum, W. „Statistical mechanics of dilute polymer solutions. II“. In: *The Journal of Chemical Physics* 18.8 (1950), S. 1086–1094.
- [93] Hiemenz, P. C. und Rajagopalan, R. „Principles of colloid and surface chemistry. 3rd“. In: *Revised and Expanded. Printed by Mareei Dekker* (1997), S. 105–114.
- [94] Walker, H. W. und Grant, S. B. „Role of polymer flexibility in the stabilization of colloidal particles by model anionic polyelectrolytes“. In: *Journal of colloid and interface science* 179.2 (1996), S. 552–560.
- [95] Klein, J. „Forces between mica surfaces bearing layers of adsorbed polystyrene in cyclohexane“. In: *Nature* 288.5788 (1980), S. 248–250.
- [96] Klein, J. „Forces between mica surfaces bearing adsorbed macromolecules in liquid media“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 79.1 (1983), S. 99–118.
- [97] Israelachvili, J. N. und Adams, G. E. „Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 74 (1978), S. 975–1001.
- [98] Klein, J. und Luckham, P. „Forces between two adsorbed polyethylene oxide layers immersed in a good aqueous solvent“. In: *Nature* 300.5891 (1982), S. 429–431.
- [99] De Gennes, P. G. „Polymers at an interface. 2. Interaction between two plates carrying adsorbed polymer layers“. In: *Macromolecules* 15.2 (1982), S. 492–500.

- [100] De Gennes, P. „Polymers at an interface; a simplified view“. In: *Advances in colloid and interface science* 27.3-4 (1987), S. 189–209.
- [101] Napper, D. H. „Steric stabilization“. In: *Journal of colloid and interface science* 58.2 (1977), S. 390–407.
- [102] Neouze, M.-A. und Schubert, U. „Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands“. In: *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* 139.3 (2008), S. 183–195.
- [103] Farrokhpay, S. „A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment“. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 151.1-2 (2009), S. 24–32.
- [104] Grote, C., Cheema, T. und Garnweitner, G. „Comparative study of ligand binding during the postsynthetic stabilization of metal oxide nanoparticles“. In: *Langmuir* 28.40 (2012), S. 14395–14404.
- [105] Cheema, T. A. und Garnweitner, G. „Phase-controlled synthesis of ZrO₂ nanoparticles for highly transparent dielectric thin films“. In: *CrystEngComm* 16.16 (2014), S. 3366–3375.
- [106] Elbasuney, S. „Sustainable steric stabilization of colloidal titania nanoparticles“. In: *Applied Surface Science* 409 (2017), S. 438–447.
- [107] Degen, A. und Kosec, M. „Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 20.6 (2000), S. 667–673.
- [108] Yang, X., Chhasatia, V. H. und Sun, Y. „Oscillation and recoil of single and consecutively printed droplets“. In: *Langmuir* 29.7 (2013), S. 2185–2192.
- [109] Wu, X., Toe, C. Y., Su, C., Ng, Y. H., Amal, R. und Scott, J. „Preparation of Bi-based photocatalysts in the form of powdered particles and thin films: a review“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 8.31 (2020), S. 15302–15318.
- [110] Landau, L. und Levich, B. „Dragging of a liquid by a moving plate“. In: *Dynamics of curved fronts*. Elsevier, 1988, S. 141–153.
- [111] Scriven, L. „Physics and applications of dip coating and spin coating“. In: *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 121 (1988).
- [112] Brinker, C. J., Frye, G., Hurd, A. und Ashley, C. „Fundamentals of sol-gel dip coating“. In: *Thin solid films* 201.1 (1991), S. 97–108.
- [113] Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A. und Larsen, N. „6 Studies of spin-coated polymer films“. In: *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* 101 (2005), S. 174–201.
- [114] Goertz, V. *Untersuchungen zur Synthese und zum Wachstum von anorganischen Nanopartikeln in der Flüssig- und Gasphase mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung*. Verlag Dr. Hut, 2011.

-
- [115] Gutsche, A. „Erforschung nanostrukturierter, anorganischer Partikelsysteme mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung“. In: (2016).
- [116] Meier, M. „Über den Entstehungsprozess poröser Strukturen am Beispiel der Partikelbildung von kolloidalem Silika und der Haufwerksbildung von gefällter Kieselsäure“. In: (2021).
- [117] Schuster, M. und Gobel, H. „Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 28.4A (1995), A270.
- [118] Kratky, O. „Nova Acta Leopoldina 55, 256.“ In: (1983).
- [119] Kratky, O. und Stabinger, H. „X-ray small angle camera with block-collimation system an instrument of colloid research“. In: *Colloid and Polymer Science* 262.5 (1984), S. 345–360.
- [120] Zhou, Z., Hu, Y., Wang, Q. und Mi, B. „Carbon nanotube-supported polyamide membrane with minimized internal concentration polarization for both aqueous and organic solvent forward osmosis process“. In: *Journal of Membrane Science* 611 (2020), S. 118273.
- [121] Singh, M., Ghosh, S. und Shannon, R. „A direct method of beam-height correction in small-angle X-ray scattering“. In: *Journal of applied crystallography* 26.6 (1993), S. 787–794.
- [122] Ilavsky, J. und Jemian, P R. „Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering“. In: *Journal of Applied Crystallography* 42.2 (2009), S. 347–353.
- [123] Soofivand, F., Tavakoli, F. und Salavati-Niasari, M. „Synthesis and characterization of Zn (acac) 2 one-dimensional nanostructures by novel method“. In: (2014).
- [124] Kelchtermans, A., Elen, K., Schellens, K., Conings, B., Damm, H., Boyen, H.-G., D’Haen, J., Adriaensens, P., Hardy, A. und Van Bael, M. K. „Relation between synthesis conditions, dopant position and charge carriers in aluminium-doped ZnO nanoparticles“. In: *RSC advances* 3.35 (2013), S. 15254–15262.
- [125] Pinna, N., Garnweitner, G., Antonietti, M. und Niederberger, M. „A general nonaqueous route to binary metal oxide nanocrystals involving a C- C bond cleavage“. In: *Journal of the American Chemical Society* 127.15 (2005), S. 5608–5612.
- [126] Cölfen, H. und Antonietti, M. „Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 44.35 (2005), S. 5576–5591.
- [127] Ludi, B. und Niederberger, M. „Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization“. In: *Dalton Transactions* 42.35 (2013), S. 12554–12568.

- [128] Niederberger, M. und Cölfen, H. „Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly“. In: *Physical chemistry chemical physics* 8.28 (2006), S. 3271–3287.
- [129] Zhang, Q., Liu, S.-J. und Yu, S.-H. „Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future“. In: *Journal of Materials Chemistry* 19.2 (2009), S. 191–207.
- [130] Jia, B. und Gao, L. „Growth of well-defined cubic hematite single crystals: oriented aggregation and ostwald ripening“. In: *Crystal Growth and Design* 8.4 (2008), S. 1372–1376.
- [131] Ludi, B., Süess, M. J., Werner, I. A. und Niederberger, M. „Mechanistic aspects of molecular formation and crystallization of zinc oxide nanoparticles in benzyl alcohol“. In: *Nanoscale* 4.6 (2012), S. 1982–1995.
- [132] Penn, R. L. und Soltis, J. A. „Characterizing crystal growth by oriented aggregation“. In: *CrystEngComm* 16.8 (2014), S. 1409–1418.
- [133] Wang, Z. L. „Nanostructures of zinc oxide“. In: *Materials today* 7.6 (2004), S. 26–33.
- [134] Olliges-Stadler, I., Rossell, M. D., Süess, M. J., Ludi, B., Bunk, O., Pedersen, J. S., Birkedal, H. und Niederberger, M. „A comprehensive study of the crystallization mechanism involved in the nonaqueous formation of tungstite“. In: *Nanoscale* 5.18 (2013), S. 8517–8525.
- [135] Song, R.-Q. und Cölfen, H. „Mesocrystals—ordered nanoparticle superstructures“. In: *Advanced materials* 22.12 (2010), S. 1301–1330.
- [136] Schnablegger, H. und Singh, Y. *The SAXS-Guide - Getting acquainted with the principles*. 4. Aufl. Anton-Paar-Str. 20, A-8054 Graz, Austria - Europe: Anton Paar GmbH, 2017.
- [137] Virtanen, A., Ristimäki, J. und Keskinen, J. „Method for measuring effective density and fractal dimension of aerosol agglomerates“. In: *Aerosol Science and Technology* 38.5 (2004), S. 437–446.
- [138] Dalmaschio, C. J. und Leite, E. R. „Detachment induced by Rayleigh-instability in metal oxide nanorods: insights from TiO₂“. In: *Crystal growth & design* 12.7 (2012), S. 3668–3674.
- [139] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoç und H. „A comprehensive review of ZnO materials and devices“. In: *Journal of applied physics* 98.4 (2005), S. 11.
- [140] Stolzenburg, P. und Garnweitner, G. „Experimental and numerical insights into the formation of zirconia nanoparticles: a population balance model for the nonaqueous synthesis“. In: *Reaction Chemistry & Engineering* 2.3 (2017), S. 337–348.
- [141] Clark, G., Smart, L. E. u. a. *Chemical Kinetics and Mechanism*. Royal Society of Chemistry, 2007.

-
- [142] Espenson, J. H. *Chemical kinetics and reaction mechanisms*. Bd. 102. Citeseer, 1995.
- [143] Williams, D. B., Carter, C. B. und Microscopy, C. T. E. „A textbook for Materials Science“. In: *Transmission Electron Microscope* (2009).
- [144] Kang, H. S., Kang, J. S., Pang, S. S., Shim, E. S. und Lee, S. Y. „Variation of light emitting properties of ZnO thin films depending on post-annealing temperature“. In: *Materials Science and Engineering: B* 102.1-3 (2003), S. 313–316.
- [145] Stieß, M. *Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1*. Springer-Verlag, 2008.
- [146] Schubert, H. *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*. John Wiley & Sons, 2012.
- [147] Bickert, G. und Stahl, W. „Sedimentation Behavior of Mono-Disperse and Poly-Disperse Submicron Particles in Dilute and Concentration Suspensions“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 68.11 (1996), S. 1459–1462.
- [148] Richardson, J. und Zaki, W. „The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow“. In: *Chemical Engineering Science* 3.2 (1954), S. 65–73.
- [149] Hoath, S. D. *Fundamentals of inkjet printing: the science of inkjet and droplets*. John Wiley & Sons, 2016.
- [150] Al-Milaji, K. N., Secondo, R. R., Ng, T. N., Kinsey, N. und Zhao, H. „Interfacial Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles in Dual-Droplet Inkjet Printing“. In: *Advanced Materials Interfaces* 5.10 (2018), S. 1701561.
- [151] Deegan, R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R. und Witten, T. A. „Contact line deposits in an evaporating drop“. In: *Physical review E* 62.1 (2000), S. 756.
- [152] Kim, D., Jeong, S., Shin, H., Xia, Y. und Moon, J. „Heterogeneous interfacial properties of ink-jet-printed silver nanoparticulate electrode and organic semiconductor“. In: *Advanced materials* 20.16 (2008), S. 3084–3089.
- [153] Kistler, S. F. und Schweizer, P. M. *Liquid film coating: scientific principles and their technological implications*. Springer, 1997.
- [154] Luo, L., Bozyigit, D., Wood, V. und Niederberger, M. „High-quality transparent electrodes spin-cast from preformed antimony-doped tin oxide nanocrystals for thin film optoelectronics“. In: *Chemistry of Materials* 25.24 (2013), S. 4901–4907.
- [155] Lee, J., Lee, S., Li, G., Petruska, M. A., Paine, D. C. und Sun, S. „A facile solution-phase approach to transparent and conducting ITO nanocrystal assemblies“. In: *Journal of the American Chemical Society* 134.32 (2012), S. 13410–13414.
- [156] Tauc, J. „Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si“. In: *Materials Research Bulletin* 3.1 (1968), S. 37–46.

- [157] Hung-Chun Lai, H., Basheer, T., Kuznetsov, V. L., Egdell, R. G., Jacobs, R. M., Pepper, M. und Edwards, P. P. „Dopant-induced bandgap shift in Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis“. In: *Journal of Applied Physics* 112.8 (2012), S. 083708.
- [158] Hollemann, A. und Wiberg, N. „Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101 Aufl., de Gruyter“. In: (1995).
- [159] Meyer, L. *Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik*. Maruschke & Berendt, 1872.
- [160] Christen, H. R. und Meyer, G. *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. Sauerländer, 1968.
- [161] Mortimer, C. E. und Müller, U. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie; 126 Tabellen*. Georg Thieme Verlag, 2007.
- [162] Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., Haidoux, A. und Tedenac, J.-C. „Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 462.1-2 (2008), S. 335–339.
- [163] Zhang, Y., Yang, Y., Zhao, J., Tan, R., Wang, W., Cui, P. und Song, W. „Optical and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide nanoparticles“. In: *Journal of Materials Science* 46.3 (2011), S. 774–780.
- [164] Zhou, H., Wang, H., Zheng, K., Gu, Z., Wu, Z. und Tian, X. „Aluminum-doped zinc oxide nanoparticles with tunable near-infrared absorption/reflectance by a simple solvothermal process“. In: *RSC Advances* 4.81 (2014), S. 42758–42763.
- [165] Burstein, E. „Anomalous Optical Absorption Limit in InSb“. In: *Phys. Rev.* 93 (3 Feb. 1954), S. 632–633.
- [166] Moss, T. „The interpretation of the properties of indium antimonide“. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 67.10 (1954), S. 775.
- [167] Baker, J. „Das Pauli-Prinzip“. In: *50 Schlüsselideen Quantenphysik*. Springer, 2015, S. 48–51.
- [168] Abrahams, S. und Bernstein, J. „Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO“. In: *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 25.7 (1969), S. 1233–1236.
- [169] Wu, C.-Y., Lee, Y.-L., Lo, Y.-S., Lin, C.-J. und Wu, C.-H. „Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating“. In: *Applied Surface Science* 280 (2013), S. 737–744.
- [170] Tonny, K. N., Rafique, R., Sharmin, A., Bashar, M. S. und Mahmood, Z. H. „Electrical, optical and structural properties of transparent conducting Al doped ZnO (AZO) deposited by sol-gel spin coating“. In: *AIP Advances* 8.6 (2018), S. 065307.

-
- [171] Lee, J., Petruska, M. A. und Sun, S. „Surface modification and assembly of transparent indium tin oxide nanocrystals for enhanced conductivity“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.22 (2014), S. 12017–12021.

A Publikationsliste

Die Publikationsliste beinhaltet die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen wissenschaftlichen Publikationen in *Peer-Review* Journalen sowie die daraus hervorgegangenen Bachelor- und Masterarbeiten.

Referierte Artikel

- (1) J. Ungerer, A.-K. Thurm, M. Meier, M. Klinge, G. Garnweitner, and H. Nirschl, "Development of a growth model for aluminum-doped zinc oxide nanocrystal synthesis via the benzylamine route," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 21, no. 5, pp. 106, May 23, 2019.
- (2) J. Ungerer, A.-K. Thurm, G. Garnweitner, and H. Nirschl, "Formation of Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals via the Benzylamine Route at Low Reaction Kinetics," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 43, no. 5, pp. 797-803, May, 2020.
- (3) J. Ungerer, A.-K. Thurm, G. Garnweitner, and H. Nirschl, "Evaluation of the Dispersion Stability of AZO Mesocrystals for Their Processing into Functional Thin Films Using Small Angle X-Ray Scattering," *Crystals*, vol. 10, no. 5, pp. 374, 2020.

Bachelor- und Masterarbeiten

- (1) *Frau Chaima Hamrita*: Herstellung und Charakterisierung von maßgeschneiderten AZO-Nanokristallen in einer nicht-wässrigen Synthese. Bachelor Thesis 2017, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
- (2) *Herr Kevin Aditya Basri*: Erarbeitung einer Synthesevorschrift zur Herstellung von maßgeschneiderten AZO-Nanokristallen bei niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten im Rahmen einer nicht-wässrigen Sol-Gel Synthese. Bachelor Thesis 2017, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
- (3) *Herr Tim Köhler*: Inbetriebnahme eines geschlossenen Reaktorsystems zur Herstellung und Charakterisierung von AZO-Nanokristallen. Master Thesis 2017, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

- (4) *Herr Florian Kaiser*: Untersuchung von maßgeschneiderten AZO-Nanokristallen während ihres Entstehungsprozesses mithilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS). Master Thesis 2018, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
- (5) *Herr Tim Delrieux*: Untersuchung des Agglomerationsverhaltens von AZO-Nanokristallen während ihrer Synthese. Bachelor Thesis 2018, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und Frankfurt University of Applied Sciences
- (6) *Frau Melanie Fuhrmann*: Untersuchung der Stabilitätseigenschaften von AZO-Nanokristall Dispersionen zur Herstellung partikulärer Dünnschichten. Bachelor Thesis 2019, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
- (7) *Herr Tim Delrieux*: Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Dünnschichten aus AZO-Nanokristallen mithilfe von Röntgenstreuungsmethoden. Master Thesis 2021, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)