

# **Photokatalytische Schichtsysteme für hochtransparente selbstreinigende Gläser**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikerin Tina Tölke  
geboren am 06.07.1978 in Suhl

Gutachter:

1. Prof. Dr. D. Stachel, FSU Jena
2. Prof. Dr. G. Kreisel, FSU Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 09.09.2009

Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.

Galileo Galilei

## Bibliographische Informationen

Photokatalytische Schichtsysteme für hochtransparente selbstreinigende Gläser

Dissertation

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät

Otto-Schott-Institut für Glaschemie

Eingereicht am 10.07.2009 von: Tina Tölke

geb. am 06.07.1978

in Suhl

Diese Arbeit besteht aus:           112 Seiten  
  9 Tabellen  
  54 Abbildungen

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung selbstreinigender Schichtsysteme mit hoher Transmission im Wellenlängenbereich von 380 bis 800 nm auf Floatglas mittels reaktivem DC-Sputtern.

Es wurden zunächst umfassende Untersuchungen zu photokatalytisch aktiven Titanoxid-Schichten durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss von Schichtdicke, Sputterdruck und Partialdruckverhältnis sowie die Auswirkungen einer nachfolgenden Temperung auf Struktur und Eigenschaften von  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtsystemen erforscht. Weiterhin erfolgte die Untersuchung von auf  $\text{TiO}_2$  basierenden, photokatalytisch aktiven Interferenzschichtsystemen. Dazu wurden  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichtsysteme abgeschieden, und der Einfluss der Schichtdicken von Titanoxid- und Zinnoxid-Schicht sowie des zur  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung genutzten Sputterdrucks und eines nachfolgenden Temperschlittes auf die Eigenschaften der Schichtsysteme untersucht.

Durch die Wahl geeigneter Abscheidebedingungen und Schichtdicken konnten Schichtsysteme mit den gewünschten Eigenschaften erzeugt werden.

---

**Inhaltsverzeichnis:**

Tabellenverzeichnis.....	IV
Abbildungsverzeichnis.....	V
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	IX
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen.....	4
2.1. Titandioxid.....	4
2.1.1. Allgemeines.....	4
2.1.2. Kristallstrukturen .....	4
2.2. Selbstreinigungseffekt.....	6
2.2.1. Hydrophilie .....	6
2.2.2. Photokatalyse.....	8
2.3. Transmissionsverhalten .....	11
2.4. Schichtabscheidungsverfahren .....	14
2.4.1. Überblick über die Methoden .....	14
2.4.2. Reaktives DC-Sputtering.....	16
2.4.3. Schichtbildung.....	17
3. Experimenteller Teil.....	22
3.1. Vorüberlegungen.....	22
3.2. Probenpräparation.....	27
3.3. Untersuchungsmethoden .....	29
3.3.1. Röntgenbeugung (XRD).....	29
3.3.2. Röntgenreflektometrie (XRR).....	30
3.3.3. IR-Spektroskopie.....	31
3.3.4. UV-VIS-Spektroskopie .....	31
3.3.5. Ellipsometrie.....	32
3.3.6. Rasterelektronenmikroskopie (SEM).....	33
3.3.7. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	33
3.3.8. Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	34
3.3.9. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	35
3.3.10. BET-Methode .....	35
3.3.11. Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) .....	36
3.3.12. Stearinsäureabbau.....	37

---

3.3.13. Kontaktwinkelmessung .....	37
3.4. Eigenschaften der SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Schichten .....	38
3.4.1. Kristallisation der Schichten .....	38
3.4.2. Oberflächen- und Schichtstruktur .....	47
3.4.3. Optische Eigenschaften .....	54
3.4.4. Benetzungsverhalten .....	60
3.4.5. Photokatalytische Aktivität .....	66
3.5. Eigenschaften des Interferenz-Schichtsystems.....	71
3.5.1. Vorüberlegungen.....	71
3.5.2. Kristallisation der Schichten .....	71
3.5.3. Oberflächen- und Schichtstruktur.....	73
3.5.4. Optische Eigenschaften .....	76
3.5.5. Benetzungsverhalten .....	77
3.5.6. Photokatalytische Aktivität .....	79
3.6. Ergebnisse in der Praxis .....	81
4. Diskussion .....	82
4.1. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Schichten.....	82
4.2. Interferenz-Schichtsystem.....	91
4.3. Alternative Schichtsysteme .....	97
5. Zusammenfassung.....	98
Literatur .....	101
Anhang .....	107
Danksagung .....	108

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Abscheidebedingungen.....	28
Tabelle 2:	Kristallitgrößen unterschiedlicher Proben, aus XRD-Spektren bestimmt.....	42
Tabelle 3:	Literaturwerte für Kristallitgrößen in TiO <sub>2</sub> -Schichten.....	42
Tabelle 4:	IR-aktive transverse (TO) und longitudinale (LO) Schwingungsmoden von Rutil und Anatas.....	43
Tabelle 5:	Einfluss der Partialdrücke auf die Oberflächenmorphologie.....	49
Tabelle 6:	Mittels BET-Methode bestimmte Oberflächen.....	53
Tabelle 7:	Vergleich der Literaturwerte für spezifische Oberflächen von TiO <sub>2</sub> -Pulvern und Schichten.....	54
Tabelle 8:	Zusammenhang zwischen TiO <sub>2</sub> -Schichtdicke und porösem Anteil der Schicht.....	56
Tabelle 9:	Peakzuordnung der DSC-Kurven.....	64

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Aufbau von Solarmodulen, links: kristallines Modul, rechts: Dünnschichtmodul.....	1
Abb. 2	Elementarzellen und Schichtung der Oktaeder von Rutil und Anatas.....	5
Abb. 3	Kontaktwinkel und Benetzung beim Kontakt Flüssigkeit - Festkörper.....	6
Abb. 4	Schema zur Bildung und Reaktion von Ladungsträgern in TiO <sub>2</sub> durch UV-Bestrahlung.....	9
Abb. 5	Reflexionen an einer TiO <sub>2</sub> -Schicht auf Glas.....	12
Abb. 6	Strukturzonenmodell nach Movchan und Demchishin.....	19
Abb. 7	Strukturzonenmodell nach Thornton.....	20
Abb. 8	Sonnenlichtspektrum und spektrale Empfindlichkeit von geschichteten Solarzellen aus amorphem Silicium.....	22
Abb. 9	Abhängigkeit der Brechzahl einer TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Mischschicht von den Anteilen der Schichtmaterialien.....	24
Abb. 10	Modellierte Transmissionsspektren für Floatglas, unbeschichtet bzw. mit SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Schichtsystem, Schichtdicken in der Reihenfolge der Beschichtung angegeben.....	25
Abb. 11	Schematische Darstellung der zur Schichtherstellung verwendeten Sputteranlage.....	27
Abb. 12	Vergleich der Diffraktogramme einer ungetemperten und getemperten Probe mit einer Schichtdicke von etwa 300 nm, hergestellt bei gleichem Sputterdruck.....	39
Abb. 13	Intensität der Beugungsreflexe von getemperten Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken.....	40
Abb. 14	Einfluss des Abscheidedrucks auf Kristallmodifikation und Intensität der Beugungsreflexe bei getemperten Proben mit einer TiO <sub>2</sub> -Schichtdicke von etwa 300 nm.....	41
Abb. 15	IR-Spektren von TiO <sub>2</sub> -Schichten, die mit unterschiedlichen Sputterdrücken abgeschieden wurden.....	44
Abb. 16	Abnahme der IR-Peakfläche in Abhängigkeit vom Sputterdruck.....	45
Abb. 17	links: TEM-Querschnittsaufnahme, mitte: Beugungsbild einer ungetemperten und rechts: Beugungsbild einer getemperten Probe.....	46
Abb. 18	Vergleich der lateralen TEM-Aufnahmen einer ungetemperten (links) und einer getemperten Probe (rechts), Sputterdruck 3·10 <sup>-3</sup> mbar.....	47

---

Abb. 19	AFM-Aufnahmen von Proben, die mit verschiedenen Sputterdrücken abgeschieden wurden. Oben: $p = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mbar, unten: $p = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mbar, jeweils links ungetemperte und rechts getemperte Probe.....	48
Abb. 20	Proben mit gleichem Sputterdruck ( $p = 2,1 \cdot 10^{-2}$ mbar) abgeschieden; Schichtdicken links 100 nm, rechts 250 nm.....	50
Abb. 21	Proben mit gleichem Sputterdruck ( $p = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mbar) und gleicher Schichtdicke (etwa 500 nm), links ungetempert und rechts getempert.....	51
Abb. 22	Oberflächen von ungetemperten Proben gleicher Schichtdicke, die mit unterschiedlichem Sputterdruck abgeschieden wurden (links: $1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar, rechts: $3,0 \cdot 10^{-2}$ mbar).....	51
Abb. 23	Zusammenhang zwischen Sputterdruck und Dichte bzw. Rauheit der $\text{TiO}_2$ -Schichten.....	52
Abb. 24	Brechzahl bei 550 nm in Abhängigkeit vom Sputterdruck.....	55
Abb. 25	Zusammenhang zwischen Dichte und Brechzahl bei 550 nm.....	56
Abb. 26	Vergleich der eigenen und Literaturwerte in einem Lorentz-Lorenz-Plot.....	57
Abb. 27	Korrelation zwischen Brechzahl und spezifischer Oberfläche der mit unterschiedlichem Sputterdruck abgeschiedenen $\text{TiO}_2$ -Schichten mit gleicher Dicke.....	58
Abb. 28	Vergleich der Transmission im sichtbaren Spektralbereich von 4 mm Floatglas ohne bzw. mit $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Beschichtung sowie eines kommerziell erhältlichen Produktes.....	59
Abb. 29	links: UV-VIS- und rechts: XPS-Spektren von $\text{TiO}_2$ -Schichten, Untersuchung auf Anwesenheit von $\text{Ti}^{3+}$ in den Schichten.....	60
Abb. 30	Einfluss von Schichtdicke, Temperung und UV-Bestrahlung auf den Wasser-Kontaktwinkel, Abscheidedruck bei allen Proben $3,0 \cdot 10^{-2}$ mbar.....	61
Abb. 31	Abhängigkeit des Wasser-Kontaktwinkels vom Sputterdruck bei gleicher Schichtdicke und konstantem Sauerstoff : Argon-Verhältnis.....	62
Abb. 32	DSC-Kurven von getemperten Proben mit Rutil-Anatas-Gemisch (links) und reiner Anatas-Phase (rechts).....	63
Abb. 33	Veränderung des Wasser-Kontaktwinkels bei Variation von Sauerstoff- und Argondruck, $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke etwa 250 nm. Links: ungetempert, rechts: getempert.....	65
Abb. 34	Zusammenhang zwischen $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke und Stearinsäureabbau bei ungetemperten Proben nach 1h UV-Bestrahlung, bezogen auf den Stearinsäuregehalt vor der Bestrahlung.....	67
Abb. 35	Einfluss der $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke auf die photokatalytische Aktivität der Proben, bezogen auf Referenzsubstanz.....	68

---

Abb. 36	Zusammenhang zwischen Sputterdruck und photokatalytischer Aktivität, Schichtdicke etwa 250 nm, Sauerstoff : Argon-Verhältnis 2:1.....	69
Abb. 37	Änderung der photokatalytischen Aktivität von ungetemperten Proben bei Variation von Sauerstoff- und Argondruck, TiO <sub>2</sub> -Schichtdicke etwa 250 nm....	70
Abb. 38	Röntgendiffraktogramme von getemperten SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> - und SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Schichten mit jeweils gleichen TiO <sub>2</sub> - bzw. SnO <sub>2</sub> -Schichtdicken von etwa 100 nm bzw. 50 nm.....	72
Abb. 39	Diffraktogramme von SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Schichtsystemen mit unterschiedlicher SnO <sub>2</sub> -Schichtdicke, TiO <sub>2</sub> jeweils etwa 100 nm.....	73
Abb. 40	AFM-Aufnahmen von ungetemperten SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Schichten, gleiche Abscheideparameter, links 50 nm SnO <sub>2</sub> , rechts 150 nm SnO <sub>2</sub> .....	74
Abb. 41	Querschnittsaufnahmen von SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Schichten auf Silicium-Wafer, links ungetempert, rechts getempert.....	74
Abb. 42	Oberflächenaufnahmen von SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Schichten auf Silicium-Wafer, links 50 nm SnO <sub>2</sub> , rechts 150 nm SnO <sub>2</sub> , getempert.....	75
Abb. 43	XPS-Tiefenprofil einer mit Silbernitratlösung behandelten SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Probe.....	76
Abb. 44	Vergleich von 4 mm Floatglas ohne Beschichtung und mit SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Schichtsystem, Sputterdruck für die TiO <sub>2</sub> -Schicht angegeben.....	77
Abb. 45	Einfluss der SnO <sub>2</sub> -Schichtdicke auf das Benetzungsverhalten des SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Schichtsystems mit konstanter TiO <sub>2</sub> -Schichtdicke von 100 nm.....	78
Abb. 46	Einfluss der TiO <sub>2</sub> -Schichtdicke auf das Benetzungsverhalten des ungetemperten SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Schichtsystems.....	79
Abb. 47	Stearinsäureabbau an getemperten Proben nach einer Stunde UV-Bestrahlung, TiO <sub>2</sub> -Sputterdruck 3·10 <sup>-2</sup> mbar. Links: Normiert auf Pilkington Activ™ Probe, rechts: im Vergleich zur aufgetragenen Stearinsäureschicht.....	80
Abb. 48	Zusammenhang zwischen Stearinsäureabbau und Wasser-Kontaktwinkel in Abhängigkeit vom Sputterdruck der TiO <sub>2</sub> -Schicht für ungetemperte Proben....	84
Abb. 49	Gegenüberstellung von Benetzungsverhalten, photokatalytischer Aktivität und Kristallinität sowie Kristallitgröße der ungetemperten, mit verschiedenen Sputterdrücken abgeschiedenen Proben.....	86
Abb. 50	Abhängigkeit der porösen Deckschicht und Brechzahl von der TiO <sub>2</sub> -Schichtdicke bei gleichem Sputterdruck (p = 3·10 <sup>-2</sup> mbar), ungetemperte Proben.....	88
Abb. 51	Vergleich der Transmissionsspektren von SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Schichtsystemen mit unterschiedlichen TiO <sub>2</sub> -Schichtdicken sowie einer unbeschichteten Floatglasprobe.....	89

---

Abb. 52	Gegenüberstellung der photokatalytischen Aktivität von Proben mit und ohne SnO <sub>2</sub> -Deckschicht und der entsprechenden Röntgendiffraktogramme.....	92
Abb. 53	links: Redoxpotentiale von Valenz- und Leitungsband sowie Bandlückenenergien von TiO <sub>2</sub> und SnO <sub>2</sub> bei pH 7; rechts: Schema zur Wechselwirkung gekoppelter TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -Halbleitersysteme.....	94
Abb. 54	Vergleich der spektralen Empfindlichkeit von Solarzellen aus amorphem Silicium und dem Transmissionsverlauf der Interferenzschichtsysteme.....	96

---

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

### Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
ads	adsorbiert
AFM	atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie
APCVD	chemische Gasphasenabscheidung unter Atmosphärendruck
BSE	back scattered electrons, Rückstreuelektronen
const.	konstant
CVD	chemical vapour deposition, chemische Gasphasenabscheidung
DC	Gleichstrom
DSC	Differenz-Scanning-Kalorimetrie
e <sup>-</sup>	Elektron
E <sub>bg</sub>	Energielücke
EMA	effective medium approximation, Effektivmedium-Näherung
et al.	et alii, und andere
FIR	fernes Infrarot
GID, GIXRD	grazing incidence diffraction, Röntgenbeugung im streifenden Einfall
h <sup>+</sup>	Elektronenleerstelle
IR	Infrarot
MIR	mittleres Infrarot
MOCVD	metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
PECVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PVD	physical vapour deposition, physikalische Dampfphasenabscheidung
SE	Sekundärelektronen
SEM	scanning electron microscopy, Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV-VIS	Ultraviolett-Sichtbarer Spektralbereich
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
XRR	Röntgenreflektometrie

---

**Symbole und Formelzeichen:**

B	Halbwertsbreite des Röntgenreflexes
d	Schichtdicke
L	Kristallitgröße
n	Brechzahl
$N_A$	Avogadro-Konstante
p	Druck
r	reflektierte Teilwellen
R	reflektierte Intensität, Radius
$R_a$	mittlere Rauheit
$R_q$	quadratische Rauheit
T	Temperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_s$	Substrattemperatur
Z	Ordnungszahl
$\alpha$	Kondensationskoeffizient
$\delta$	Phasenunterschied
$\Delta$	Phasendifferenz
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Wellenzahl
$\theta$	Winkel
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Benetzungsspannung
$\Psi$	Amplitudenverhältnis

## 1. Einleitung

Zu den herausragenden aktuellen Problemen unserer hoch technisierten Gesellschaft gehören der Umweltschutz und die Schonung von Ressourcen. Durch die industrielle Entwicklung wurde und wird zum einen die Umwelt hochgradig verschmutzt, zum anderen werden bevorzugt fossile Brennstoffe als Energieträger genutzt. Die Vorräte an fossilen Energieträgern sind jedoch begrenzt, außerdem erzeugt ihre Verbrennung klimaschädliche Emissionen. Im Gegensatz dazu stehen erneuerbare Energieträger, wie Wasser, Sonne und Wind, nahezu unendlich zur Verfügung und sind zudem klimafreundlich.

In Deutschland wurde durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) vom 01.04.2000 die Förderung des Anteils der erneuerbaren Energien an der Gesamtenergieversorgung vorangebracht. Bereits 1990 wurde das Stromeinspeisungsgesetz verabschiedet, wodurch zunächst die Energiegewinnung aus Wind- und Wasserkraft gesteigert wurde. Seit 2000 erlebt nun auch die Verwendung von Biomasse und die Photovoltaik einen starken Aufschwung [1].

Der Photovoltaik-Markt boomt derzeit regelrecht, es entstehen ständig neue Solarmodul-Hersteller. Während im Jahr 2000 noch 1.400 MW Leistung mittels Photovoltaik erzeugt wurden, waren es 2007 bereits 9.200 MW [2]. In 2008 wuchs dieser Wert weiter um 5.500 MW auf nunmehr 14.700 MW an [3]. Allerdings liegt der Wirkungsgrad derzeit bei maximal 17 % für Solarzellen aus monokristallinem Silicium, alle anderen Zelltypen haben einen geringeren Wirkungsgrad [4]. Die einzelnen Solarzellen werden zu sogenannten Solarmodulen zusammengesetzt. Es gibt verschiedene Arten von Solarmodulen, in Abb. 1 sei ein Beispiel für den Aufbau eines kristallinen sowie eines Dünnschicht-Solarmoduls gezeigt.

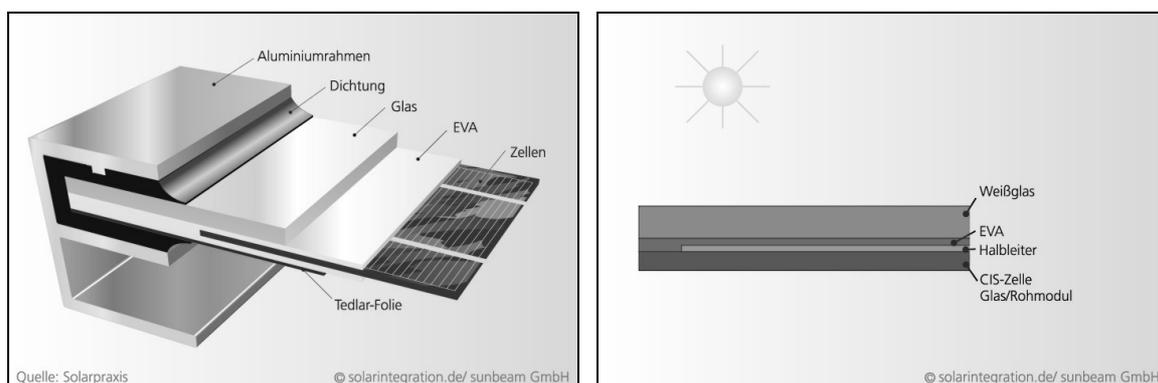


Abb. 1: Aufbau von Solarmodulen, links: kristallines Modul, rechts: Dünnschichtmodul [5]

Der Aufbau ist für alle Arten von Solarmodulen insofern gleich, als dass alle ein Deckglas besitzen, bei den Dünnschichtmodulen wird Glas auch als Substrat genutzt. Die Transparenz des Deckglases hat einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz des Solarmoduls. Für die Photovoltaik wird Flachglas genutzt, sogenanntes „Solarglas“. Darunter ist jedoch kein einheitliches Standardprodukt zu verstehen, sondern es ist abhängig von der Spezifikation des Herstellers. Zunächst wurde normales Floatglas (Kalk-Natron-Silicatglas) genutzt, dieses besitzt jedoch nur eine wellenlängenabhängige maximale Transparenz von 85-88 %. Inzwischen werden hauptsächlich eisenarme Gläser eingesetzt, deren Lichtdurchlässigkeit bei etwa 91 % liegt. Zusätzlich kann die Transparenz durch den Einsatz von Antireflexschichten [6] oder durch speziell strukturiertes Glas [7] noch gesteigert werden.

Ein weiteres Problem stellt auch die Verschmutzung der Deckgläser mit der Zeit dar, wodurch die Transparenz teilweise erheblich verringert wird. Da die Solarmodule im Privatbereich im Allgemeinen auf Dächern aufgebracht werden, industriell jedoch auch großflächig auf sogenannten „Solarfeldern“, ist eine Reinigung der Module nur mit größerem Aufwand möglich. Abhilfe können hier Deckgläser mit einer sogenannten „selbstreinigenden“ oder „easy-to-clean“ Beschichtung bieten. Solche Gläser sind bereits auf dem Markt erhältlich, z.B. Pilkington Activ™ und SGG Bioclean®. Diese Gläser sind mit einer TiO<sub>2</sub>-Schicht versehen, die für den Selbstreinigungseffekt der Scheiben verantwortlich ist. Das Aufbringen der Schicht erfolgt bei Pilkington mittels eines chemical-vapour-deposition(CVD)-Prozesses auf das noch mindestens 650°C heiße Glas, d.h., die Beschichtung erfolgt in einem inline-Prozess während der Floatglas-Produktion [8]. Soll bereits hergestelltes Glas nachträglich mit einer solchen Schicht versehen werden, ist eine zusätzliche Temperaturbehandlung der Scheiben nötig, um zum einen die Kristallisation der photokatalytisch aktiven TiO<sub>2</sub>-Kristallphase Anatas zu initiieren und zum anderen die Haltbarkeit zu verbessern.

Die TiO<sub>2</sub>-Schicht wirkt sich jedoch aufgrund der höheren Reflexion nachteilig auf die Transmission der Gläser aus. So gibt Saint Gobain die Transmission bei 550 nm für SGG Bioclean® mit 77 % an [9], für Pilkington Activ™ liegt sie entsprechend eigener Untersuchungen bei 78 %. Damit sind diese kommerziell erhältlichen selbstreinigenden Gläser nicht für den Einsatz in der Photovoltaikindustrie geeignet.

Ziel der Untersuchungen in dieser Arbeit ist es, selbstreinigende Schichten bzw. Schichtsysteme auf Flachglas mit hoher Transmission herzustellen, die potenziell für

den Einsatz als Deckgläser in der Photovoltaikindustrie geeignet sind. Die Schichten sollen mittels physical-vapour-deposition(PVD)-Verfahren, genauer gesagt durch reaktives Gleichstrom(DC)-Sputtern hergestellt werden. Sputterverfahren sind in der Glasindustrie, insbesondere zur Herstellung hochkomplexer Schichtsysteme für z.B. Wärme- oder Sonnenschutzverglasungen, weithin gebräuchlich.

Die Beschichtung soll ausdrücklich nicht auf heißem Glas erfolgen und ein nachträglicher Temperschnitt möglichst vermieden werden, so dass das Aufbringen der Schicht unabhängig vom Herstellungsprozess des Floatglases möglich ist. Weiterhin soll der Einfluss der Sputterparameter auf Struktur und Eigenschaften der Beschichtung untersucht werden.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Titandioxid

#### 2.1.1. Allgemeines

Titandioxid ist ein Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von 3,2-3,0 eV. Es tritt in drei Modifikationen auf: Rutil, Anatas und Brookit. Bei Rutil handelt es sich um die thermodynamisch stabilste Form des  $\text{TiO}_2$ . Anatas und Brookit wandeln sich bei Temperaturen über  $700^\circ\text{C}$  irreversibel in Rutil um.

Titandioxid besitzt aufgrund seiner hohen Brechzahl von 2,55 (Anatas) bis 2,75 (Rutil) traditionell insbesondere als Weißpigment eine hohe technische Bedeutung. Es wird nahezu universell zum Weißfärben oder Aufhellen von Buntpigmenten verwendet. Da Titandioxid biokompatibel ist, wird es in Pharmazeutika, Kosmetika, wie z.B. Sonnenschutzcremes, Zahnpasta, aber auch in der Lebensmittelindustrie als Farbstoff E 171 eingesetzt [10].

Weiterhin wird  $\text{TiO}_2$  wegen seiner Halbleiter- und dielektrischen Eigenschaften in der Mikroelektronik, Halbleitertechnik und Photovoltaik eingesetzt, z.B. in UV-Photodioden, Kondensatoren oder Farbstoffzellen.

In der Chemie wird  $\text{TiO}_2$  sowohl als Träger für Katalysatoren als auch selbst als Katalysator genutzt, außerdem ist es Bestandteil in Gläsern, Keramiken und Glaskeramiken.

In der Brookit-Modifikation findet  $\text{TiO}_2$  kaum Verwendung, da es im Gegensatz zu Anatas und Rutil weder eine hohe Brechzahl noch nennenswerte photokatalytische Eigenschaften aufweist.

#### 2.1.2. Kristallstrukturen

In allen Modifikationen des  $\text{TiO}_2$  ist das Titan-Atom oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben, sie unterscheiden sich jedoch durch die räumliche Verknüpfung der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder. Generell sind die Oktaeder kantenverknüpft, beim Rutil gibt es zwei, bei Anatas vier und bei Brookit drei Verknüpfungen.

Anatas und Rutil besitzen tetragonale Kristallstrukturen, während Brookit rhomboedrisch ist.

Die Elementarzellen von Rutil und Anatas sowie die Schichtung der Oktaeder sind in Abb. 2 dargestellt:

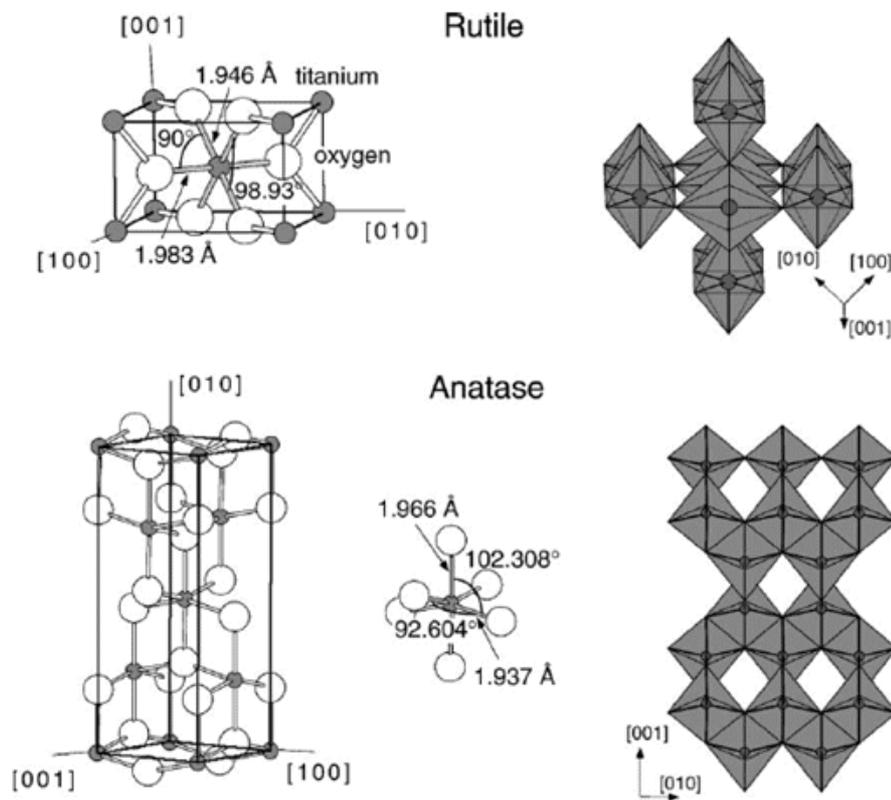


Abb. 2: Elementarzellen und Schichtung der Oktaeder von Rutil und Anatas (aus [11])

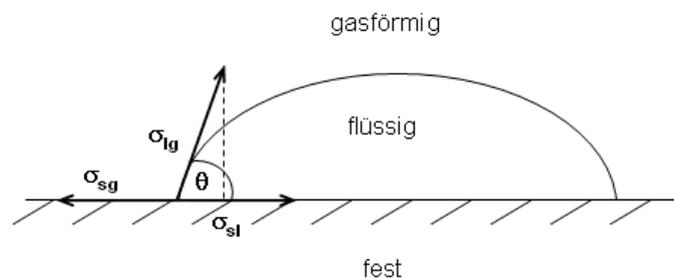
## 2.2. Selbstreinigungseffekt

Im allgemeinen Sprachgebrauch ist der Begriff „Selbstreinigungseffekt“ in unterschiedlichen Zusammenhängen üblich. Zum einen wird er benutzt, wenn es um den sogenannten Lotuseffekt [12] geht, d.h., im Zusammenhang mit Oberflächen, auf denen das Wasser abperlt und so Staub und Schmutzpartikel vom Substrat entfernt. Der in dieser Arbeit beschriebene Selbstreinigungseffekt von Gläsern beruht auf dem Zusammenwirken zweier Mechanismen: der Hydrophilie der Oberfläche sowie dem photokatalytischen Effekt. Auf superhydrophilen Oberflächen bildet das Wasser einen Film und kann so beim Ablaufen Schmutzpartikel abspülen. Durch den photokatalytischen Effekt werden organische Verschmutzungen auf der Oberfläche zersetzt. Dabei ist der Begriff „Selbstreinigung“ jedoch etwas absolut gefasst, im englischen Sprachraum wird passender die Bezeichnung „easy-to-clean“ genutzt.

Im Folgenden sollen die beiden Mechanismen genauer erklärt werden.

### 2.2.1. Hydrophilie

Das Benetzungsverhalten von Oberflächen ist abhängig von ihrer Grenz- bzw. Oberflächenspannung gegenüber der Dampfphase bzw. Luft. Infolge der Oberflächenspannung versuchen Flüssigkeiten, bei vorgegebenem Volumen eine minimale Oberfläche einzunehmen. Beim Kontakt zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper sind drei Grenzflächenspannungen zu berücksichtigen, wie in Abb. 3 dargestellt ist:



**Abb. 3: Kontaktwinkel und Benetzung beim Kontakt Flüssigkeit – Festkörper**

Im Gleichgewicht muss gelten:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta \quad . \quad (1)$$

Dabei versteht man unter  $\theta$  den Rand- oder Benetzungswinkel. Die Differenz  $\sigma_{sg} - \sigma_{sl}$  wird auch als Benetzungsspannung  $\sigma_B$  bezeichnet [13]. Ist der Benetzungswinkel  $\theta < 90^\circ$ , so breitet sich die Flüssigkeit auf dem Festkörper aus, d.h., sie benetzt ihn. Vollständige Benetzung liegt vor, wenn  $\theta = 0^\circ$  ist. In diesem Fall spricht man auch von superhydrophilen Oberflächen.

TiO<sub>2</sub>-beschichtete Oberflächen sind im Ausgangszustand nicht hydrophil, dieser Effekt tritt erst nach Bestrahlung der Proben mit UV-Licht ein. Zu dieser Thematik gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen, zur Erklärung des Effektes existieren verschiedene Hypothesen, die hier kurz vorgestellt werden sollen:

1. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht wird die elektronische Struktur der Oberfläche verändert, im Bulk bleibt sie gleich. Durch die UV-Anregung werden im TiO<sub>2</sub> Elektronen-Loch-Paare generiert. Die Elektronen neigen dazu, Ti<sup>4+</sup> zu Ti<sup>3+</sup> zu reduzieren, außerdem reagieren die gebildeten „Löcher“ mit dem Brückensauerstoff, dadurch bilden sich Sauerstoffleerstellen. In der Folge können Wasser oder OH-Gruppen an den Sauerstoffleerstellen adsorbiert werden, woraus die Hydrophilie der Oberfläche resultiert [14, 15, 16, 17].
2. Die Hydrophilie der Oberfläche resultiert aus der photoinduzierten Bindungsspaltung von Ti-O-Bindungen, wodurch sich auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche verbrückende OH-Gruppen und nicht abgesättigte Bindungen bilden, an denen das Wasser bindet [18, 19].
3. Infolge der Bestrahlung werden hydrophobe Schichten von Kohlenwasserstoffen oder kohlenstoffhaltigen Spezies durch die an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche stattfindende Photooxidation (Photokatalyse) abgebaut. Ist die Oberfläche komplett gereinigt, kommt es zur Anziehung von Wasser und einer höheren Benetzbarkeit der Oberfläche [20, 21].
4. Bei der Bestrahlung heizen sich die Proben auf. Allein wegen der Erhitzung desorbieren Wassermoleküle von der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche, die Oberflächenspannung des Wassers sinkt. Zusätzlich werden durch die Bestrahlung Kohlenwasserstoffe mittels Photooxidation entfernt, deren Adsorption zusätzlich infolge des Heizeffektes inhibiert wird. Daher können sich die Wassermoleküle über der gesamten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche ausbreiten [22].

Die erste These ist die in der Literatur am häufigsten vertretene, einige Autoren postulieren auch eine Kombination aus den genannten Hypothesen, insbesondere aus 1. und 3. [14, 15, 23]. Vormoor kommt in ihrer Dissertation [23] zu dem Schluss, dass der Mechanismus, welcher der lichtinduzierten Superhydrophilie zugrunde liegt, zweistufig ist: zunächst werden entsprechend 3. die organischen Verunreinigungen abgebaut, im Weiteren wird der Mechanismus entsprechend 1. propagiert, der dann zur Superhydrophilie führt.

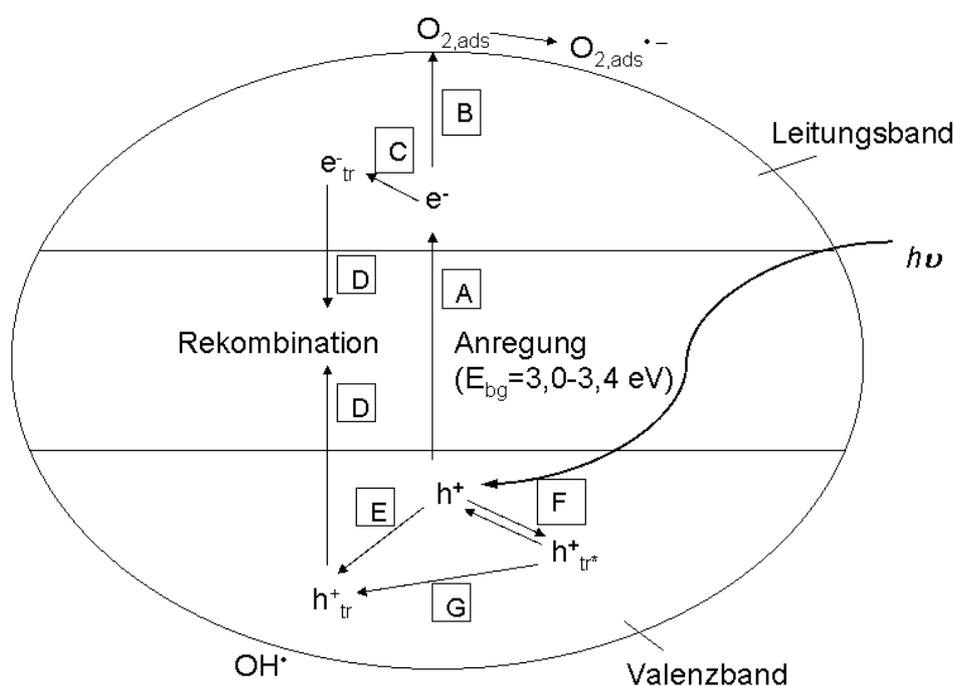
### 2.2.2. Photokatalyse

Die an Titanoxid stattfindende photokatalytische Reaktion kann auch als Photooxidation oder Photomineralisierung bezeichnet werden. Dabei erfolgt der Abbau organischer Substanzen, und diese werden im Idealfall bei einer vollständigen Reaktion zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt. Bei der Photokatalyse an Titanoxid handelt es sich um eine heterogene Reaktion, d.h., Katalysator und reagierende Spezies liegen in unterschiedlichen Phasen vor. Meist handelt es sich bei den Reaktanden um Gase, organische Flüssigkeiten oder gelöste Moleküle. Das Titanoxid kann als Pulver oder, wie im hier zu untersuchenden Fall, immobilisiert als Schicht vorliegen.

Aufgrund der Halbleitereigenschaften des Titanoxids werden bei Bestrahlung mit Licht entsprechender Wellenlänge Elektronen-Loch-Paare gebildet. Dabei werden Elektronen aus dem Valenzband über die Bandlücke in das Leitungsband angehoben. Zur Anregung der Elektronen muss durch Lichtabsorption mindestens die Energie aufgenommen werden, die der Energiedifferenz der Bandlücke entspricht. Die Bandlücke beträgt für Anatas 3,2 – 3,4 eV und für Rutil 3,0 – 3,1 eV, bei Anatas würde das einer Anregungswellenlänge von 365 – 390 nm entsprechen.

Die so generierten Ladungsträger werden extrem schnell abgefangen. Die Lebenszeit der Elektronen-Loch-Paare liegt im ns-Bereich [24]. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff wird die Lebensdauer der abgefangenen Ladungsträger beeinflusst. Im folgenden Schema (Abb. 4, nach [24]) werden die Vorgänge nach der Anregung (A) der Ladungsträger dargestellt. Die gebildeten Ladungsträger werden sofort abgefangen (C), (G). Die abgefangenen Elektronen  $e_{tr}^-$  können mit den abgefangenen Leerstellen  $h_{tr}^+$  rekombinieren (D). Ist an der  $TiO_2$ -Oberfläche Sauerstoff adsorbiert, können die Elektronen auch dort direkt abgefangen werden (B), wodurch adsorbierte Sauerstoff-Radikale entstehen. Diese Reaktion bewirkt eine relative Zunahme von

$h^+_{tr}$  im Vergleich zu  $e^-_{tr}$ . Für die Leerstellen existiert ein Modell mit zwei verschiedenen Arten von Fangstellen. Sofort nach der Anregung erfolgt das Abfangen entweder in energetisch tiefen (E) oder flachen (F) Fangstellen. Aus den flachen Fangstellen ist die thermische Anregung in das Valenzband möglich, und nur diese angeregten Leerstellen können zur energetisch günstigeren  $h^+_{tr}$ -Stelle wandern (G). Bei den  $h^+_{tr}$ -Spezies handelt es sich um oberflächengebundene OH-Radikale, die eher langlebig und unreaktiv sind. Dagegen besitzen die  $h^+_{tr^*}$ -Spezies ein hohes Oxidationspotenzial.



**Abb. 4: Schema zur Bildung und Reaktion von Ladungsträgern in TiO<sub>2</sub> durch UV-Bestrahlung nach [24]**

Nach Mills et al. [25] findet im Allgemeinen kein direkter  $h^+$ -Transfer auf die organischen Moleküle statt. Die Oxidation erfolgt statt dessen durch oberflächengebundene Hydroxyl-Radikale  $Ti^{IV}OH^+$ . Oberflächen- und Bulk-Defekte in TiO<sub>2</sub> können als  $e^-$ - $h^+$ -Rekombinationszentren oder -Fallen wirken.

Der Elektronentransport erfolgt über Sauerstoff-Leerstellen im TiO<sub>2</sub>-Gitter [21].

Nach Thompson et al. [26] wirkt adsorbierter und angeregter molekularer Sauerstoff als Oxidationsmittel für organische Moleküle an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Sauerstoff-

Leerstellen an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche spielen eine wichtige Rolle bei der Steuerung der Sauerstoff-Adsorption. Molekularer Sauerstoff strebt zu den Leerstellen für die nicht-dissoziative Adsorption, wodurch mittels Wechselwirkung zwischen  $\text{O}_2$  und Oberflächen- $\text{Ti}^{3+}$  das Superoxid  $\text{O}_2^-$  gebildet wird [26]. Nach Pelizzetti et al. [27] reagiert das  $\text{O}_2^-$ -Radikal nach einem ähnlichen Mechanismus wie die  $\text{OH}^*$ -Radikale. Durch molekular-dynamische Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Migration von Sauerstoff-Leerstellen nur vom Bulk an die Oberfläche stattfinden kann und nicht in umgekehrter Richtung [28]. Weiterhin wurde durch Isotopenaustauschreaktionen nachgewiesen, dass es bei UV-Bestrahlung zum Austausch zwischen gasförmigem und Gittersauerstoff kommt [29].

Die  $\text{Ti}^{3+}$ -Spezies wirken als aktives Zentrum für die photokatalytische Reaktion. Fehlen solche Defekte, ist die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche chemisch relativ inert. Das heißt, je perfekter die Kristalle sind, desto geringer ist die Dichte der aktiven Zentren für die Photokatalyse [21, 30].

Durch Temperung werden ebenfalls  $\text{Ti}^{3+}$ -Defekte generiert, diese sind identisch mit den durch die Photoanregung produzierten  $\text{Ti}^{3+}$ -Defekten [31].

### 2.3. Transmissionsverhalten

Trifft eine Lichtwelle, die sich in einem Medium mit der Brechzahl  $n_E$  ausbreitet, auf ein Substrat mit der Brechzahl  $n_S$ , wird sie teilweise vom Substrat reflektiert. Die Amplitude  $r$  der reflektierten Welle ist mit Hilfe der Fresnelschen Gleichung berechenbar. Im Fall nicht absorbierender Materialien und bei senkrechtem Lichteinfall lautet diese:

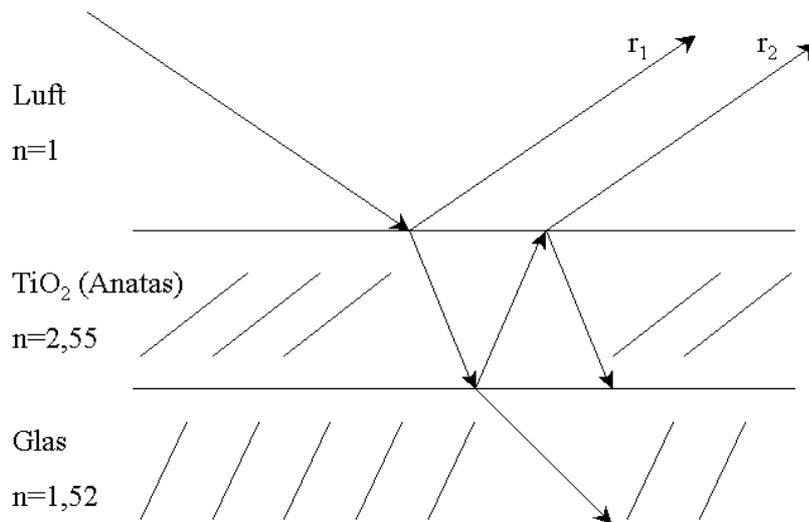
$$r = \frac{n_E - n_S}{n_E + n_S}. \quad (2)$$

Für schwach absorbierende Medien und für senkrechten Lichteinfall ist die reflektierte Intensität  $R$  das Quadrat der Amplitude  $r$ .

Trifft also eine Lichtwelle aus der Luft ( $n_E = 1,0$ ) auf eine Glasoberfläche ( $n_S = 1,52$ ), dann wird nach Gleichung (2) der Anteil  $r = -0,21$  reflektiert. Das negative Vorzeichen tritt immer auf, wenn die Brechzahl des Einfallsmediums kleiner als der des Substrates ist. In diesem Fall sind die reflektierte und die einfallende Amplitude einander entgegengesetzt, d.h., die reflektierte ist gegenüber der einfallenden Welle um  $180^\circ$  phasenverschoben. Die Intensität  $R$  der an der Glasoberfläche reflektierten Welle ergibt sich demnach aus  $R = r^2$  zu rund 0,04. Das bedeutet, an der Oberfläche einer Glasscheibe werden etwa 4 % der einfallenden Intensität reflektiert und 96 % treten in die Scheibe ein.

Wird die Glasscheibe z.B. mit Titandioxid beschichtet, tritt nun zunächst Reflexion der einfallenden Lichtwelle an der Schicht und dann weiterhin Reflexion des durch die Schicht transmittierten Anteils der Welle am Glas auf, siehe Abb. 5. Die beiden reflektierten Teilwellen  $r_1$  und  $r_2$  sind kohärent. Sie haben zueinander einen Phasenunterschied  $\delta$ , da die an der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$ -Glas reflektierte Welle einen längeren optischen Weg zurücklegt als die an der vorderen Grenzfläche Luft- $\text{TiO}_2$  reflektierte. Für den Fall absorptionsfreier Schichten und für senkrechten Lichteinfall gilt für die reflektierte Amplitude:

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}}, \quad \delta = \frac{2\pi(nd)}{\lambda}. \quad (3)$$



**Abb. 5: Reflexionen an einer TiO<sub>2</sub>-Schicht auf Glas**

Beträgt die optische Dicke  $n \cdot d$  der Schicht genau ein Viertel der Wellenlänge, so ist die Phasendifferenz zwischen beiden reflektierten Teilwellen nach dem Durchlaufen der Schicht  $180^\circ$ . Die gesamte Reflexion entspricht der Summe der beiden reflektierten Wellen. Diese liegen bei einer optischen Schichtdicke von  $\lambda/4$  zeitlich genau so verschoben, dass die Vorzeichen der Amplituden entgegengesetzt sind. Sie heben sich in der Summe teilweise gegeneinander auf, was als destruktive Interferenz bezeichnet wird. Im Gegensatz dazu existiert bei der konstruktiven Interferenz eine zeitliche Verschiebung der reflektierten Wellen, so dass die Vorzeichen der Amplituden gleich sind und sie sich verstärken.

Wenn man Mehrfachreflexionen vernachlässigt, so werden von der einfallenden Amplitude an der Grenzfläche Luft-TiO<sub>2</sub> der Anteil  $r_1 = -0,44$  und an der Grenzfläche TiO<sub>2</sub>-Glas  $r_2 = 0,25$  reflektiert. Beträgt die optische Dicke der TiO<sub>2</sub>-Schicht  $\lambda/4$ , so ist die Nettoamplitude der reflektierten Welle  $r = -0,36$  und deren Intensität  $R = 0,13$ . Das heißt, bei einem solchen Schichtaufbau würden 13 % der einfallenden Lichtwelle reflektiert. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass für die Anwendung von selbstreinigenden Gläsern auf Basis von TiO<sub>2</sub> im Photovoltaikbereich eine Verbesserung der Transmission durch die Reduktion von Reflexionsverlusten mittels Interferenzschichtsystemen unabdingbar ist.

Für das Design optischer Schichtsysteme gibt es verschiedene Strategien, abhängig vom gewünschten Ergebnis. Zunächst werden die Materialien für die Schichten in hoch-, mittel- und niedrigbrechende eingeteilt. Eine entsprechende  $\lambda/4$ -Schicht wird mit den Symbolen H (High), M (Medium) oder L (Low) bezeichnet. Beträgt die optische Schichtdicke ein Mehrfaches von  $\lambda/4$ , wird dies durch die Anzahl der  $\lambda/4$ -Schichten gekennzeichnet, z.B. 2L für 2  $\lambda/4$ -Schichten [32].

Generell gilt, dass die oberste, der Luft zugewandte Schicht, immer niedrigbrechend sein muss. Es wird unterschieden zwischen folgenden Anti-Reflexions(AR)-Schichten:

- Einfachschicht: eine niedrigbrechende Schicht – Luft
- Schmalband-AR: V-Entspiegelung mit zwei Schichten M L – Luft
- Breitband-AR: Drei Schichten und drei Materialien M 2H L – Luft *oder*
- Breitband-AR: Vier Schichten und zwei Materialien 0,25H 0,25L HH L – Luft

V-Entspiegelungen tragen diesen Namen wegen ihres spektralen Transmissionsverlaufs. Sie haben den Nachteil, dass sie nur eine geringe spektrale Breite besitzen und ihre Anwendung daher auf relativ monochromatische bzw. senkrechte Anwendungen beschränkt bleibt.

In Kapitel 3.1. sind Simulationen der Transmissionsspektren für das Schichtsystem  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$  auf Floatglas bei unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt, in denen sichtbar wird, dass mit einem solchen Design zumindest eine schmalbandige Transmissionserhöhung erreichbar ist.

## 2.4. Schichtabscheidungsverfahren

Generell sind photokatalytische Anwendungen unter Verwendung suspendierter Partikel sowie immobilisierter Partikel bzw. Schichten möglich. Beide Varianten bieten sowohl Vor- als auch Nachteile. In Suspensionen steht die größtmögliche Oberfläche des Katalysators für die Reaktion zur Verfügung, allerdings bedeutet die nachträglich notwendige Abtrennung des Katalysators einen erhöhten Aufwand. Weiterhin ist zu beachten, dass die Eindringtiefe des Lichtes in die Suspension begrenzt ist. Bei photokatalytisch aktiven Beschichtungen ist der Abtrennschritt nicht nötig, allerdings steht für die Reaktion eine deutlich geringere Oberfläche zur Verfügung. Für die in dieser Arbeit relevanten Anwendungen sind nur Beschichtungen von Interesse.

### 2.4.1. Überblick über die Methoden

Zur Herstellung photokatalytisch aktiver Schichten auf Basis von  $\text{TiO}_2$  werden in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben, wie einfache Tauch- oder Sprühprozesse, Sol-Gel-Verfahren, unterschiedliche CVD- und PVD-Prozesse sowie galvanische Methoden. Diese sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Beim Dip-, Spray- und Spin-Coating wird je nach Variante das Substrat in eine Suspension mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln getaucht, mit ihr besprüht oder die Suspension auf das Substrat aufgeschleudert. Die Partikel aus der Suspension adsorbieren an der Substratoberfläche, und durch einen anschließenden Tempersschritt wird das Lösungsmittel entfernt [33].

Beim Sol-Gel-Prozess wird aus einem flüssigen Sol über die Zwischenstufe eines Gels schließlich die Schicht gebildet. Als Ausgangsmaterialien dienen meist Alkoxide, die zunächst hydrolysiert und dann auf das Substrat aufgebracht werden. Im Anschluss erfolgen die Kondensation und schließlich eine Temperprozedur, wodurch im Ergebnis die gewünschte Schicht entsteht [15, 18, 34]. Die Schichtdicke lässt sich durch mehrfache Wiederholung dieser Schritte einstellen.

Unter Chemical Vapour Deposition (CVD) versteht man die Abscheidung dünner Schichten aus der Gasphase Oberflächen, die im Allgemeinen erhitzt sind. Dabei wird aus dem Precursormaterial mittels einer chemischen Reaktion das Schichtmate-

rial gebildet. Als Precursoren werden meist Halogenverbindungen der abzuscheidenden Elemente genutzt, weiterhin ist für die Herstellung von Oxidschichten eine Sauerstoffquelle notwendig. Es gibt verschiedene Modifikationen dieser Art der Schichtabscheidung, z.B. plasma enhanced CVD (PECVD) [35, 36], metal-organic CVD (MOCVD) [30], atmospheric-pressure CVD (APCVD) [37] oder ion-beam induced CVD (IBICVD) [38]. Bei der PECVD wird die energetische Anregung, Dissoziation und Ionisierung innerhalb der Gasentladungsplasmen zur Aktivierung der chemischen Reaktionen genutzt, dadurch können die Substrattemperaturen auf unter 600°C abgesenkt werden. Bei der MOCVD werden metallorganische Substanzen als Precursoren eingesetzt, damit lassen sich die Substrattemperaturen bis unter 400°C absenken. Allerdings ist der industrielle Einsatz dieser Variante aufgrund der meist toxischen und/ oder explosiven Eigenschaften dieser Precursoren stark beschränkt [39]. Die Variante der APCVD wird ohne Evakuierung der Prozessanlage durchgeführt. Es erfolgt zwar eine stoffliche Trennung von Prozessraum und Umgebung, jedoch keine mechanische durch z.B. Reaktionskammern oder Druckstufen [40]. Die APCVD wird zur Herstellung reiner oder dotierter oxidischer Schichten eingesetzt.

Bei der Physical Vapour Deposition (PVD) erfolgt die Abscheidung ebenfalls aus der Gasphase, entweder über thermisches Verdampfen oder Sputtern (Festkörperzerstäubung) der gewünschten Substanzen. Das Beschichtungsmaterial liegt zunächst in fester Form vor und wird durch intensiven Energieeintrag in die Gasphase überführt. Beim Auftreffen auf die Substratoberfläche kondensiert das Material zu einer Schicht. Bei der Festkörperzerstäubung gibt es ebenfalls unterschiedliche Varianten, wie radio-frequency-sputtering [41, 42], magnetron-sputtering [35, 43], DC-Sputtering [44, 45, 46]. Von diesen prinzipiellen Methoden existieren weiterhin auch Mischformen. Bei der Festkörperzerstäubung erfolgt die Überführung der abzuscheidenden Teilchen in die Dampfphase durch die Wechselwirkung energiereicher Partikel mit den Oberflächenatomen eines Festkörpers. In der Sputterkammer wird ein Plasma gezündet, wodurch das Sputtergas ionisiert wird. Das Festkörpertarget, bestehend aus dem zu zerstäubenden Material, wird als Kathode geschaltet, und die positiven Ionen werden in Richtung der Kathode beschleunigt. Die dort einfallenden Ionen können Oberflächenatome des Targets abstäuben (Kathodenzerstäubung), diese sind überwiegend elektrisch neutral [39]. Die Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Schichten ist

durch das Sputtern von einem  $\text{TiO}_2$ -Target oder reaktiv von einem Titan-Target unter Einsatz eines Reaktivgases, hier  $\text{O}_2$ , möglich.

Elektrochemisch ist die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten mittels anodischer Oxidation unter Funkenentladung (ANOF/ Anodic oxidation using spark discharge) auf Metallen, die eine passive Oxidschicht besitzen, sogenannten Ventilmetallen, möglich. Dabei wird das Ventilmetall als Anode geschaltet. Eine Variante dieser Abscheidungsart ist das SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahren. Hier erfolgt die funktionelle Abscheidung von Oxidschichten plasmachemisch unter Funkenentladung. Dabei werden die erzeugten Schichten aus dem Elektrolyten aufgebaut [47].

Bei den kommerziell erhältlichen, mit einer photokatalytisch aktiven Schicht versehenen Gläsern, werden im Allgemeinen CVD-Verfahren zum Aufbringen der Schicht verwendet. So wird bei Pilkington Activ<sup>™</sup> die photokatalytisch aktive  $\text{TiO}_2$ -Schicht mittels APCVD-Verfahren auf das heiße Substrat bei einer Temperatur von typischerweise  $615^\circ\text{C}$  aufgebracht. Als Precursor dient dabei eine Mischung aus  $\text{TiCl}_4$  und Ethylacetat, weiterhin wird Stickstoff als Trägergas genutzt [48]. Bei SGG Bioclean<sup>®</sup> wird die Beschichtung ebenfalls als inline-Prozess während der Glasherstellung mit CVD-Verfahren auf das  $600^\circ\text{C}$  heiße Glas aufgebracht [49].

#### 2.4.2. Reaktives DC-Sputtering

Beim DC-Sputtering wird das Festkörpertarget als Kathode geschaltet und mit einer Gleichspannung ein Niederdruckplasma zwischen Target und Substrat gezündet. Der Sputterprozess funktioniert in diesem Fall nur für leitende Materialien.

Die Sputterrate von Metallen ist im Wesentlichen deutlich höher als die der entsprechenden Oxide oder anderer Verbindungen. Höhere Abscheideraten solcher Verbindungen können erreicht werden, wenn die Metall-Komponente durch Zerstäuben eines metallischen Targets und die Nichtmetallkomponente über ein geeignetes Reaktivgas zugeführt werden [50]. In einem Übersichtsartikel von S. Berg und T. Nyberg werden die fundamentalen Prozesse beim reaktiven Sputtern dargelegt [51]. Demnach sind eine hohe Abscheiderate und das Erreichen der gewünschten Verbindungsstöchiometrie der abzuscheidenden Schicht sich entgegenstehende Anforderungen beim reaktiven Sputtern. Es kommt auch zur Verbindungsbildung an der Tar-

get-Oberfläche, wodurch diese teilweise vergiftet wird. Die Abscheiderate sinkt deutlich, wenn der Reaktivgasstrom ansteigt.

Das Verhältnis zwischen der Schichtzusammensetzung und dem Reaktivgasstrom ist nicht-linear, gleiches gilt für das Verhältnis zwischen Abscheiderate und Reaktivgasstrom. Betrachtet man die Sputterrate in Abhängigkeit vom Reaktivgasstrom, so findet man einen Hysterese-Effekt. Dieser ist ebenfalls zu beobachten, wenn man den Partialdruck als Funktion des Reaktivgasstromes darstellt. Bei der Erhöhung des Gasstromes kommt es zu einem höheren Reaktivgasverbrauch – dieser lässt sich damit erklären, dass dann auch die Sputterrate höher ist, demnach ist also mehr Gas zur Verbindungsbildung notwendig.

### 2.4.3. Schichtbildung

Durch das reaktive DC-Sputtering kommt es zu einem Materialtransport an die Substratoberfläche. Nachdem die Teilchen auf die Oberfläche auftreffen, laufen unterschiedliche Prozesse ab. Es kann zur Reflexion, Adsorption, Desorption, Diffusion über die Oberfläche oder zur Kondensation kommen. Die Kondensationsvorgänge führen zunächst zur Keimbildung, weiterhin kann dann ein Keimwachstum sowie eine Inselbildung erfolgen. Schließlich kommt es zur Koaleszenz einer mehr oder weniger zusammenhängenden Schicht.

Die Keimbildung kann homogen oder heterogen erfolgen. Bei der homogenen Keimbildung treffen ausschließlich Atome zusammen und bilden Keime, bei der heterogenen Keimbildung kommt es zur Nukleation an Defekten, z.B. Punktdefekten, Stufen oder chemisch adsorbierten Verunreinigungen. Die Keimbildung wird begünstigt durch eine hohe Substrattemperatur, einen niedrigen Schmelzpunkt des Beschichtungsmaterials sowie durch eine geringe Kondensationsgeschwindigkeit, wobei diese jedoch schlecht für die Reinheit der Schicht ist. Bei plasmaunterstützten Prozessen kommt es zu einem zusätzlichen Energieeintrag. Es ist festzuhalten, dass nicht alle auf der Substratoberfläche auftreffenden Teilchen kondensieren.

$$\text{Kondensationskoeffizient } \alpha = \frac{\text{Zahl der kondensierten Teilchen}}{\text{Zahl der auftreffenden Teilchen}} \quad (4)$$

Der Kondensationskoeffizient  $\alpha$  ist maximal 1, oberhalb einer materialabhängigen kritischen Kondensationstemperatur ist er Null. Diese kritische Kondensations-

temperatur kann durch eine Erhöhung der Dampfstrahldichte gesteigert werden. Generell kondensieren Stoffe mit einer hohen Siedetemperatur besser: für aufzudampfende Stoffe mit  $T_m > 1500^\circ\text{C}$  ist  $\alpha$  rund 1 bei Raumtemperatur [52].

Die Gefügestruktur der Schichten wird von der Substrattemperatur, der Kondensationsrate und der Energie der auftreffenden Teilchen sowie dem Druck der Gasatmosphäre und dem Verhältnis der Partialdrücke des Gasgemisches bestimmt [53]. Der Zusammenhang zwischen den Parametern Substrattemperatur und Teilchenenergie sowie der Schichtstruktur wird durch unterschiedliche Strukturzonenmodelle beschrieben. Das Dreizonenmodell (Abb. 6) wurde 1969 von Movchan und Demchishin entwickelt. Es gilt für aufgedampfte Metall- und Oxidschichten, diese werden nach dem Verhältnis von Substrat- zu Schmelztemperatur des Schichtmaterials  $T_s/T_m$  in drei Strukturzonen eingeordnet [54]. Der Bezug auf die Schmelztemperatur ist ein Maß für die Bindungsenergie zwischen den kondensierten Teilchen. Niedrige Substrattemperaturen führen zu einer geringen Teilchenbeweglichkeit auf der Oberfläche. Bei niedrigen Temperaturen zeigen sich in der Schichtmorphologie einzeln stehende stängelige und an der Spitze kuppenförmige Kristallite, die zu einer porösen Struktur führen (Zone 1). Bei höheren Temperaturen bildet sich die Zone 2 aus, welche durch eine dicht gepackte Struktur mit einer Oberfläche von relativ geringer Rauheit charakterisiert ist. Diese beruht auf dem stärkeren Ausgleich infolge der erhöhten Atombeweglichkeit. Bei weiterem Temperaturanstieg bildet sich aufgrund der hier mögliche Volumendiffusion eine dichte, rekristallisierte Struktur mit glatter Oberfläche (Zone 3) aus.

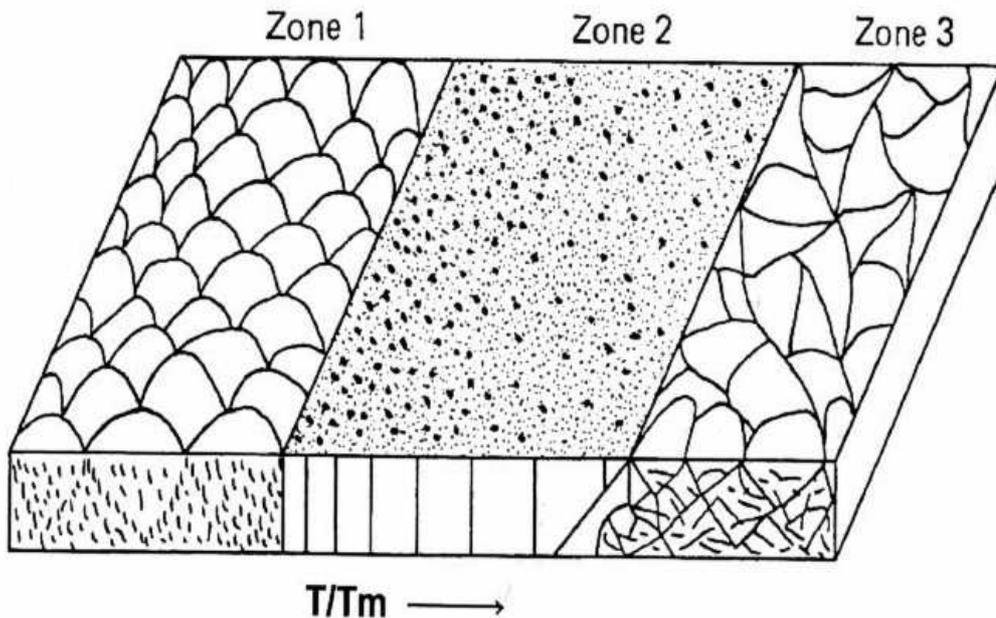


Abb. 6: Strukturzonenmodell nach Movchan und Demchishin (aus [53])

Weiterhin ist das Thornton-Modell gebräuchlich, es wurde 1974 von J.A. Thornton für gesputterte Metallschichten mit bis zu 25  $\mu\text{m}$  Dicke veröffentlicht [55]. Dieses Modell wurde zusätzlich um die Druckabhängigkeit erweitert, wie in Abb. 7 ersichtlich ist. Durch den Druck wird die kinetische Energie der Teilchen in der Gasphase bestimmt. Thornton beschreibt in seinem Modell vier Zonen, die mittels des Verhältnisses des Argon-Drucks zur Funktion  $T_s/T_m$  definiert werden. Dabei wird die sich bei geringer Oberflächendiffusion ausbildende offene Struktur aufgrund des Energieverlustes der Teilchen bei höherem Druck wieder zu höheren Substrattemperaturen hin ausgedehnt. In diesem Modell werden die Schichten bei niedrigen Drücken durch eine ausgedehnte Übergangszone T mit einem dichten, gasförmigen Gefüge zwischen den Zonen 1 und 2 charakterisiert. Die Schichten besitzen hier eine faserförmige Struktur und eine glatte Oberfläche, sie sind dichter als in Zone 1. Schon bei geringen Temperaturen wird eine dichte Schicht erzielt, weil die zerstäubten Atome eine höhere Energie aufweisen, also leichter auf der Oberfläche diffundieren können. Dieser Effekt geht mit steigendem Arbeitsgasdruck zurück.

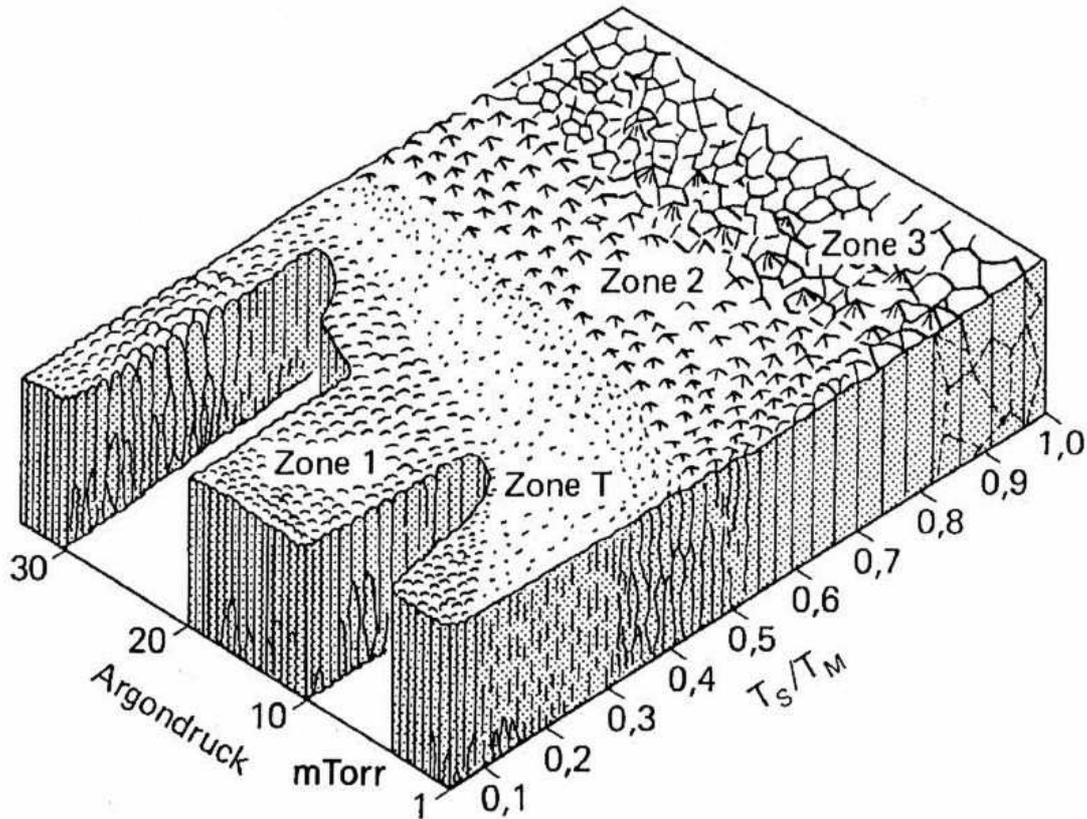


Abb. 7: Strukturzonenmodell nach Thornton (aus [53])

Eine Erweiterung des Thornton-Modells erfolgte 1984 durch das Zonenmodell von Messier [56]. Dieses gilt für Substrate mit negativer Vorspannung. Der von Thornton vorgeschlagene Zonenübergang 1–T wird durch die kinetische Energie der Adatome verändert. Als bestimmender Faktor wird dabei allein die Oberflächenmobilität vorgeschlagen.

Da die zu untersuchenden Schichten mittels reaktivem DC-Sputtern hergestellt wurden, sollte das Thornton-Modell am besten die Gefügestruktur der Schichten in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen widerspiegeln.

Untersuchungen zur Keimbildung und Kristallisation in gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die mittels Magnetron- bzw. rf-Sputtern hergestellt wurden, haben gezeigt, dass die Schichtstruktur von der Substrattemperatur und der Energie der auf dem Substrat auftreffenden Partikel bestimmt wird [57]. Der Sauerstoffpartialdruck hat laut dieser Untersuchungen keinen direkten Einfluss auf die Struktur. Dagegen wird die Mikrostruktur der  $\text{TiO}_2$ -Schichten durch die Energie beim Abscheideprozess und die nachträgliche Temperaturbehandlung bestimmt. Diese kontrollieren Keimbildung und Kris-

tallisation der konkurrierenden Phasen Rutil und Anatas. Durch das Auftreffen energiereicher Partikel auf das Substrat wird die Keimbildung von Rutil begünstigt. Dieser Fall tritt bei DC-Magnetron-Sputtern mit niedrigem Druck, mit hohem Sauerstoff- oder Neongehalt im Sputtergas, beim Sputtern mit einem magnetisch nicht ausbalancierten Magnetron und beim rf-Diodensputtern auf.

Die Wachstumsrate von Anatas ist gegenüber der von Rutil in einer amorphen Matrix bei Temperaturen unter 600°C deutlich erhöht. Dies kann durch den Dichteunterschied der einzelnen Phasen erklärt werden. Die Dichte der amorphen Schicht ist mit  $3,2 - 3,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  deutlich geringer als die von Rutil mit  $4,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , die Bildung von Rutil aus der amorphen Matrix erfordert damit eine stärkere Verdichtung und verbraucht mehr Energie als die Bildung von Anatas mit einer Dichte von  $3,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Die Kristallisationsenergie von Anatas und Rutil unterscheidet sich nur geringfügig und kann damit nicht zur Erklärung des Effektes herangezogen werden.

Die Größe der Anatas-Kristalle ist abhängig von der Keimbildungsrate, die wiederum durch die Abscheidebedingungen beeinflusst wird. Bei erhöhter Abscheidetemperatur steigt die Keimbildungsrate, dadurch entstehen kleinere Kristalle.

Mit steigendem Abscheidedruck verlieren die gesputterten Partikel ihre hohe Energie aufgrund der Kollision mit Gasatomen. Dadurch wird die Mobilität der Adatome auf der Oberfläche der entstehenden Schicht verringert, es bildet sich eine poröse Struktur aus [57].

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Vorüberlegungen

Wie bereits ausgeführt, ist das Ziel dieser Arbeit die Herstellung hydrophiler, photokatalytisch aktiver Schichten auf Glas mit hoher Transmission. Für den geplanten Einsatzzweck als Deckgläser von Solarmodulen ist eine hohe Transmission besonders im Wellenlängenbereich von 490 bis 800 nm notwendig, weil die Solarzellen hier den größten Wirkungsgrad aufweisen [58]. In Abb. 8 ist das Sonnenlichtspektrum von Mitteleuropa der spektralen Empfindlichkeit einer Solarzelle, bestehend aus amorphem Silicium, gegenübergestellt. Generell ist zu berücksichtigen, dass die spektralen Empfindlichkeiten für verschiedene Solarzellen deutlich voneinander abweichen. So ist bei Solarzellen aus monokristallinem Silicium oder bei sogenannten CIS-Zellen eine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenlängen zu beobachten.

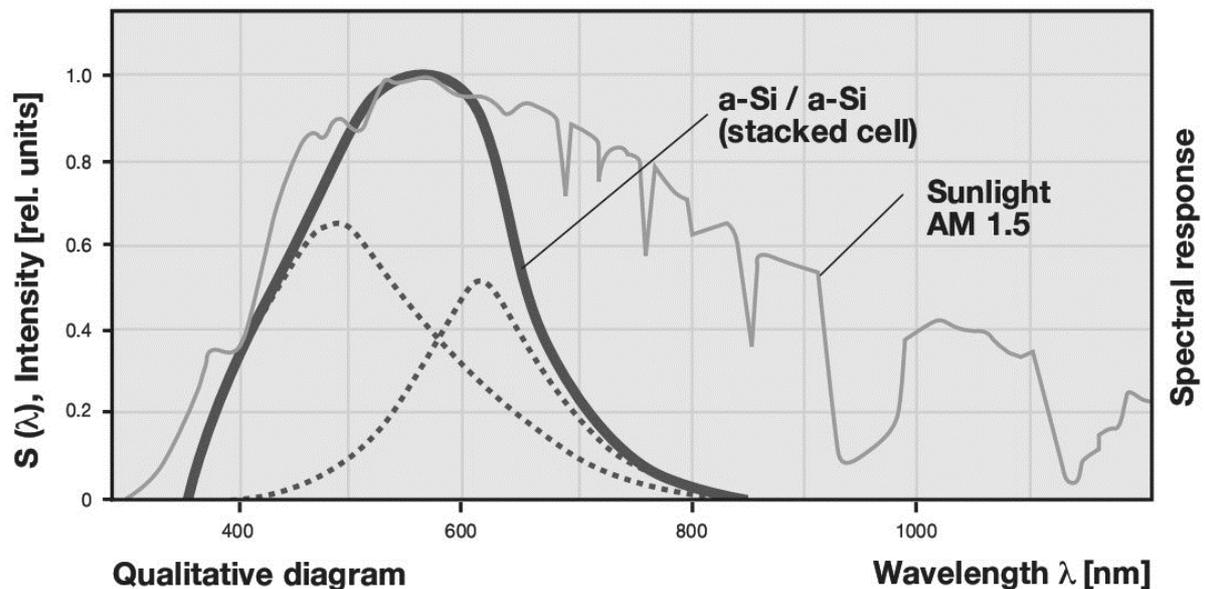


Abb. 8: Sonnenlichtspektrum und spektrale Empfindlichkeit von geschichteten Solarzellen aus amorphem Silicium (aus [59])

Da die hydrophilen und photokatalytischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  bekannt sind, wird dieses Material als Basis der Schichten dienen. Allerdings ist die geringe Transmission von  $\text{TiO}_2$ , wie in 2.3. bereits erläutert wurde, für den gewünschten Einsatzzweck inakzeptabel. Daher soll ein Interferenzschichtsystem entwickelt werden, das eine Deckschicht aus Material mit geringerer Brechzahl enthält. Dieses Material

sollte ebenfalls ein Halbleiter sein. Durch die Kopplung von Halbleitern kann die Effizienz der Photokatalyse gesteigert werden, da es zu einer besseren Ladungstrennung der Elektronen-Loch-Paare kommt und der Energiebereich der Photoanregung erhöht wird [60].

Von  $\text{TiO}_2$  ist bekannt, dass die photokatalytisch aktivere Modifikation Anatas ist, somit sollten die Schichten bevorzugt Anatas enthalten [60]. Als Grund für die höhere Aktivität von Anatas im Vergleich zu Rutil wird die höhere Bildungsrate an Ladungsträgern sowie deren längere Lebensdauer [61, 62] angenommen.

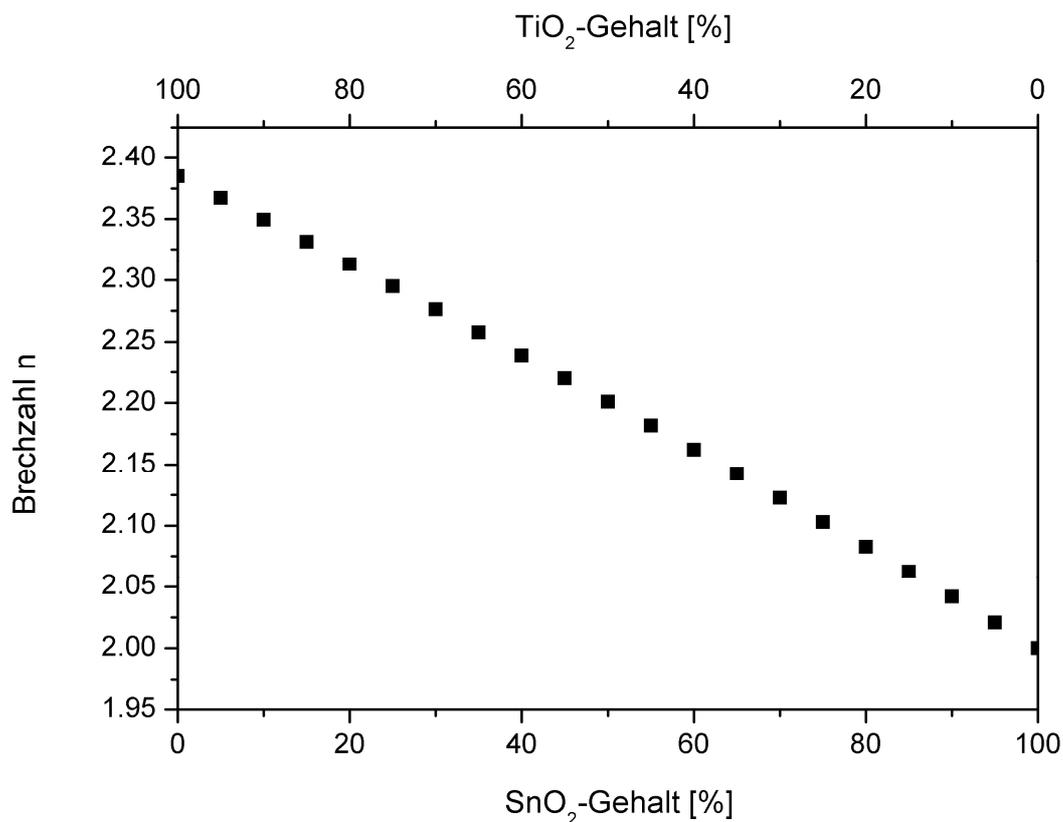
Die Rutilbildung erfolgt in Schichten, die bei geringem Druck bzw. mit einem hohen Sauerstoffgehalt des Sputtergases abgeschieden werden. Unter diesen Bedingungen erhält man dichte Schichten mit feinkörniger Mikrostruktur [57]. Daher sollte das  $\text{TiO}_2$  zur Erreichung der gewünschten Schichteigenschaften mit hohem Druck und geringem Sauerstoffgehalt im Sputtergas abgeschieden werden, zumal unter diesen Bedingungen porösere Schichten entstehen, die eine größere Oberfläche für die Photokatalyse zur Verfügung stellen und gleichzeitig eine geringere Brechzahl besitzen. Eine geringere Brechzahl wird allerdings auch mit einem höheren Sauerstoffgehalt des Sputtergases erreicht [57, 63]. Weiterhin gibt es einen Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Brechzahl, zumindest bei Rutil. Demnach steigt die Brechzahl mit zunehmender Kristallitgröße um bis zu 0,12 an [63]. Für die Photokatalyse ist bereits eine Schichtdicke von 15 nm ausreichend [48].

In  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ -Mischschichten sinkt die Energie der Bandlücke mit steigendem Zinngehalt der Schichten [64]. Diese Untersuchungen von Sclafani et al. zeigen, dass die Mischschichten eine höhere photokatalytische Aktivität aufweisen als reine  $\text{TiO}_2$ -Schichten. Die Autoren führen dies u.a. auf die Erhöhung der Oberfläche mit steigendem Zinngehalt sowie die verringerte Bandlücke zurück. Weiterhin besitzen die Zinn-Ionen eine höhere Affinität zu Hydroxylgruppen [65], wodurch diese vermehrt an der Oberfläche adsorbiert werden können. Entsprechend den Ausführungen unter 2.2.2. werden durch die photogenerierten Löcher aus den an der Oberfläche gebundenen OH-Gruppen sehr reaktive Hydroxylradikale gebildet, welche dann die organischen Moleküle oxidieren. Auch die Untersuchung von Glas/ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ -Schichtsystemen zeigte, dass die im  $\text{TiO}_2$  generierten Ladungsträger eine photokatalytische Aktivität der Proben induzieren [66], allerdings bei den hier untersuchten Abscheidebedingungen nur bis zu einer  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke von 25 nm. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Schichtsysteme sowohl die von  $\text{TiO}_2$  bekannte Su-

perhydrophilie als auch die vom  $\text{SnO}_2$  stammende Langzeit-Hydrophilie aufweisen. Damit erscheint  $\text{SnO}_2$  für das Design von photokatalytisch aktiven Interferenzschichtsystemen prinzipiell geeignet.

Für den Aufbau der Schichtsysteme ist nun noch wichtig, wie die Brechzahl bzw. die Transmission von der Schichtdicke sowie dem Schichtmaterial abhängt. Die Brechzahl ist abhängig vom Schichtmaterial, jedoch von der Schichtdicke unabhängig. Die Reflexion bei einer bestimmten Wellenlänge wird allerdings, wie bereits unter 2.3. besprochen, von der Schichtdicke sowie der Brechzahl bestimmt.

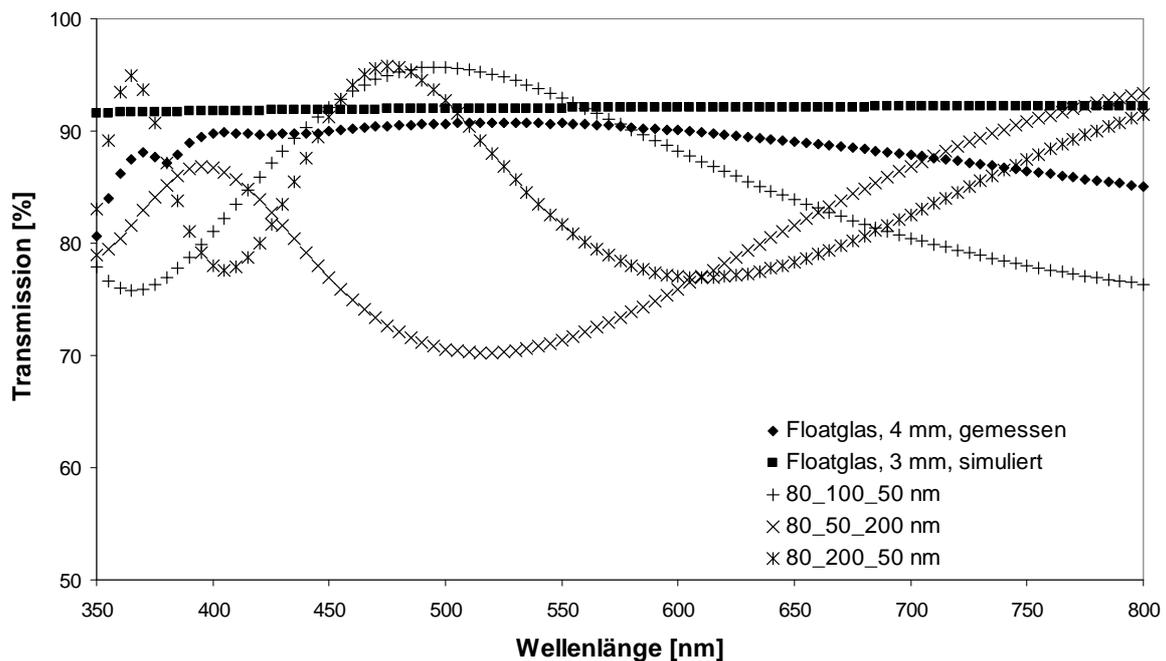
Simulationen mit dem Programm SpectraRay II [Sentech Instruments GmbH] zeigen, dass die Brechzahl einer  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ -Mischschicht annähernd linear vom Gehalt der beiden Materialien abhängig ist, wie in Abb. 9 dargestellt. Es kann jedoch nur ein Wert für die Brechzahl erzeugt werden, der zwischen denen einer reinen  $\text{TiO}_2$ - bzw.  $\text{SnO}_2$ -Schicht liegt. Gegenüber einer reinen  $\text{TiO}_2$ -Schicht kann daher zwar die Reflexion etwas verringert werden, da jedoch für eine verbesserte photokatalytische Akti-



**Abb. 9:** Abhängigkeit der Brechzahl einer  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ -Mischschicht von den Anteilen der Schichtmaterialien

vität der  $\text{SnO}_2$ -Anteil nur etwa 10% der Schicht ausmachen darf [64], ist die Veränderung gegenüber den  $\text{TiO}_2$ -Schichten minimal.

Wird ein Interferenzschichtsystem entworfen, das zunächst aus einer  $\text{SiO}_2$ -Barrierschicht, einer photokatalytisch aktiven  $\text{TiO}_2$ -Schicht sowie einer  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht besteht, beeinflussen die Dicken aller drei Schichten das Transmissionsspektrum. Da die  $\text{SiO}_2$ -Schicht nur die Funktion einer Barriere hat, bleibt diese bei der Betrachtung unverändert. In Simulationen mit dem Programm TFCalc [TFCalc 3.5.6, Software Spectra, Inc.] wurden die Transmissionsspektren für Schichtsysteme mit unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicken berechnet. Für ausgewählte Systeme sind diese im Vergleich zu einer unbeschichteten, 3 mm dicken Floatglasprobe sowie dem gemessenen UV-VIS-Spektrum von 4 mm Floatglas in Abb. 10 dargestellt. Das Programm modelliert den Transmissionsabfall im UV-Bereich nicht richtig, wie der Vergleich der simulierten sowie der gemessenen Floatglasprobe in Abb. 10 zeigt.



**Abb. 10: Modellierte Transmissionsspektren für Floatglas, unbeschichtet bzw. mit  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ -Schichtsystem, Schichtdicken in der Reihenfolge der Beschichtung angegeben**

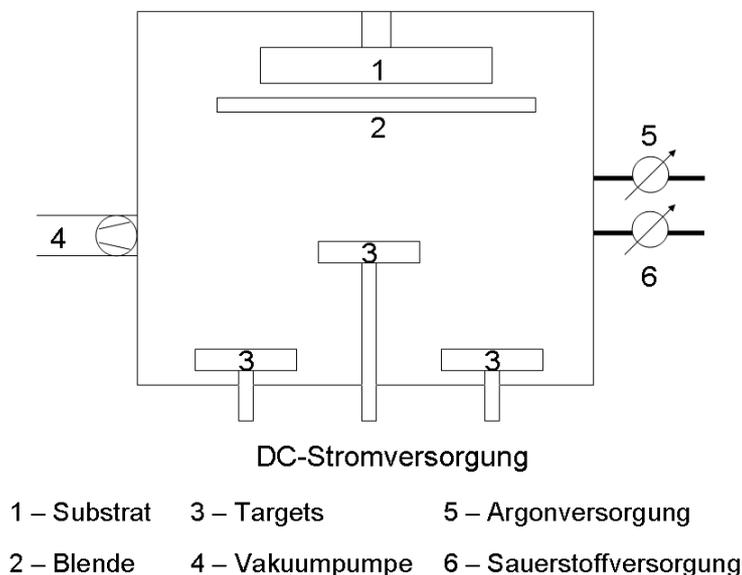
Da entsprechend Abb. 8 der wirksame Bereich von ASI-Solarzellen im Gebiet von etwa 380 bis 800 nm liegt, die Transmissionskurven dort jedoch einen stark schwankenden Verlauf aufweisen, wurde das Integral über die Transmissionskurven von 380 bis 800 nm gebildet, und der erhaltene Wert für die simulierte Floatglaskurve auf

100 % gesetzt. Die berechneten Integrale für die übrigen modellierten Transmissionspektren wurden mit dem Ergebnis für das unbeschichtete Floatglas verglichen, wobei für das Modell mit 80 nm SiO<sub>2</sub>, 100 nm TiO<sub>2</sub> und 50 nm SnO<sub>2</sub> der höchste Wert von 93,5 % erreicht wurde. Daher soll zunächst ein System mit diesen Schichtdicken hergestellt und untersucht werden, wobei weitere Variationen der Einzelschichtdicken nicht ausgeschlossen sind. Schließlich ist auch der Einfluss der Schichtdicken auf das Benetzungsverhalten und die photokatalytische Aktivität der Proben zu untersuchen, und ein System zu finden, das diese Eigenschaften mit einem hohen Transmissionsgrad vereint.

### 3.2. Probenpräparation

In der vorliegenden Arbeit wurden die Schichten ausschließlich mittels reaktivem DC-Sputtering hergestellt. Dazu stand eine Anlage mit drei vertikal verschiebbaren Kathoden (2“-MAK-Quellen) zur Verfügung, um eine Abscheidung von Schichtsystemen ohne Belüftung oder Wechsel des Substrates in eine andere Sputterkammer möglich zu machen. Die Sputterkammer ist schematisch in Abb. 11 dargestellt. Als Sputtergas wurde Argon und als Reaktivgas Sauerstoff eingesetzt. Für die Herstellung der Schichten wurden jeweils Targets bestehend aus den reinen Metallen (99,7 – 99,9 %, TBL Kelpin) verwendet. Es wurde ein drehbarer Substrathalter genutzt, um eine möglichst gleichmäßige Beschichtung über die gesamte Probenfläche zu gewährleisten.

Die Sputterkammer wurde vor Beginn der Beschichtung stets auf einen Ausgangsdruck von  $< 4 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuiert, durch die Variation der Flussraten von Arbeits- und Reaktivgas war die Einstellung verschiedener Partialdrücke möglich. Vor der eigentlichen Schichtabscheidung wurde bei geschlossener Blende zunächst mindestens zwei Minuten vorgespüttet, um das Target zu reinigen.



**Abb. 11: Schematische Darstellung der zur Schichtherstellung verwendeten Sputteranlage**

Als Substrate wurden Floatglas in Objektträgergröße (26 x 76 mm) und 20 x 20 mm große Silicium-Waferstücke eingesetzt. Das Floatglas wurde stets auf der Luftseite beschichtet. Um die Diffusion von Alkaliionen aus dem Glas in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht zu verhindern, erfolgte zunächst die Abscheidung einer  $\text{SiO}_2$ -Barrierschicht. Die Diffu-

sion von Alkaliionen, speziell Natrium, in die TiO<sub>2</sub>-Schicht wirkt sich negativ auf die photokatalytischen Eigenschaften aus [34]. Weiterhin kann die Anwesenheit eines definierten Natrium-Gehaltes zur Bildung der Brookit-Modifikation führen, die für die Photokatalyse jedoch unerwünscht ist bzw. die Kristallisation der TiO<sub>2</sub>-Schicht hemmt [67].

In Tabelle 1 sind die Abscheidebedingungen für die verschiedenen Schichten zusammengefasst.

Schicht	Sputterleistung	Abstand Target-Substrat	O <sub>2</sub> -Druck [mbar]	Ar-Druck [mbar]
SiO <sub>2</sub>	100 W	5 cm	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
TiO <sub>2</sub>	300 W	5 cm	$0,6 \cdot 10^{-3}$ - $2,5 \cdot 10^{-2}$	$0,1$ - $2,4 \cdot 10^{-2}$
SnO <sub>2</sub>	50 W	5 cm	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

**Tabelle 1: Abscheidebedingungen**

Die Schichtabscheidung erfolgte ohne Aufheizung des Substrates, wobei infolge des Sputterprozesses ein Temperaturanstieg von maximal 60 Kelvin in der Sputterkammer, abhängig von den eingestellten Parametern und der Sputterzeit, beobachtet werden konnte.

Die Proben wurden jeweils ungetempert und nach einer Temperprozedur, die zur Kristallisation der TiO<sub>2</sub>-Schichten führen sollte, untersucht. Das Tempern erfolgte bei 450°C für eine Stunde zuzüglich der Aufheiz- und Abkühlphase von jeweils einer Stunde.

### 3.3. Untersuchungsmethoden

Die hergestellten Schichten bzw. Schichtsysteme wurden mit Hilfe verschiedener Methoden untersucht, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen. Das Augenmerk ist dabei auf die Besonderheiten der Methoden im Hinblick auf die speziellen Erfordernisse der Untersuchung von Oberflächen und dünnen Schichten gelegt.

#### 3.3.1. Röntgenbeugung (XRD)

Die Kristallmodifikationen werden üblicherweise mittels Röntgenbeugung untersucht. Normalerweise nutzt man dazu die Bragg-Brentano-Geometrie, dies ist jedoch bei den zu untersuchenden dünnen Schichten nicht möglich. Da hier weniger kristallines Material vorliegt als bei der normalen Pulverdiffraktometrie, übersteigt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung die Schichtdicke teilweise um ein Vielfaches, wodurch die Intensität der gemessenen Reflexe sehr stark abnimmt und kaum vom Untergrund zu unterscheiden ist [68]. Aus diesem Grund wurde die Methode des streifenden Einfalls (GID oder GIXRD) genutzt, da bei diesem Verfahren die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen auf die Oberfläche der Probe reduziert wird und sehr sensitiv auf eine Änderung der Elektronendichte nahe der Oberfläche reagiert [69].

Die Unterschiede zwischen der Untersuchung in der klassischen Bragg-Brentano-Geometrie und der asymmetrischen Bragg-Beugung, welche beim streifenden Einfall realisiert ist, liegen darin, dass bei der asymmetrischen Variante abweichend vom normalen Verfahren der Einfallswinkel konstant gehalten wird und nur der Detektor verfährt. In der klassischen Variante ist der Einfallswinkel auf die Probenoberfläche gleich dem Ausfallswinkel auf den Detektor, die detektierten kristallographischen Ebenen liegen parallel zur Probenoberfläche [70]. Bei der GIXRD ist der Winkel der kristallographischen Ebenen, die zu einem Röntgenreflex beitragen, relativ zur Probenoberfläche geneigt. Der Neigungswinkel ändert sich mit dem Abscannen des Winkelbereichs durch den Detektor. Bei polykristallinen, nicht-texturierten Oberflächen erzeugt die GIAB ein sehr ähnliches Diffraktogramm wie die Bragg-Brentano-Geometrie für identisches Bulk-Material, abgesehen von leichten Differenzen in den Peakintensitäten. Sind die Proben texturiert bzw. besitzen sie eine Vorzugsorientierung, so werden stark abweichende Peakintensitäten registriert.

Die Bestimmung der Kristallitgrößen erfolgte mit Hilfe der Scherrer-Gleichung:

$$B = \frac{0,9 \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

Dabei ist B die um die Geräteverbreiterung korrigierte Halbwertsbreite des Reflexes,  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, L die Kristallitgröße und  $\theta$  der dem Reflex zugehörige Winkel.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden an einem Siemens D 5000 Diffraktometer mit Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung, einem Einfallswinkel von  $1^{\circ}$ , einer Schrittwerte von  $0,03^{\circ}$  und einer Integrationszeit von 15 Sekunden bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Auswertung wurde das Diffra<sup>plus</sup> Basic Evaluation Package und zur Kristallitgrößenberechnung das Programm Diffra<sup>plus</sup> Topas 4 verwendet.

### 3.3.2. Röntgenreflektometrie (XRR)

Bei der Röntgenreflektometrie handelt es sich um ein sehr oberflächensensitives Verfahren, mit dem sich Dicke, Rauheit und Dichte dünner Schichten bestimmen lassen [68]. Die Schichtdicke ebener Proben kann im Bereich von  $d \approx 3 - 300$  nm mit einer reproduzierbaren Genauigkeit von  $0,1 - 0,3$  nm zerstörungsfrei gemessen werden.

In der Reflektometrie ist ein Winkelbereich  $\theta$  von größer  $0^{\circ}$  bis  $5^{\circ}$  interessant. Die Brechzahl  $n$  für Röntgenstrahlen ist immer kleiner eins, damit dringt die Röntgenstrahlung bis zu einem bestimmten materialabhängigen Einfallswinkel, dem kritischen Winkel  $\theta_c$ , nicht in die Probe ein. Es kommt zur Totalreflexion an der Grenzfläche Luft – Oberfläche. Wird der Einfallswinkel weiter vergrößert, dringt der Röntgenstrahl in die Schicht ein. Damit gibt es jetzt zwei Winkel der Totalreflexion, und zwar an den Grenzflächen Luft – Schicht und Schicht – Substrat. Die beiden Teilstrahlen bilden Interferenzen, aus deren Periode die Schichtdicke und aus dem Intensitätsabfall die Grenzflächenrauheit ermittelbar ist. Der Totalreflexionswinkel, bei dem der Intensitätsabfall einsetzt, ist ein Maß für die Dichte der Schicht. Der Zusammenhang lässt sich über die Betrachtung der Kopplung der Schalelektronen mit den unvollständigen, hochfrequenten Anregungserscheinungen der Röntgenstrahlung erklären und führt zu folgender Gleichung:

$$\rho \approx \frac{\pi \cdot M \cdot \theta_c^2}{r_0 \cdot N_A \cdot Z \cdot \lambda} \quad (6)$$

Mit der kleinsten reproduzierbaren Schrittweite an Diffraktometern von derzeit  $0,001^\circ$  werden die Genauigkeiten für die Dichtebestimmung mit  $\pm 0,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und bei einer Rauheit von  $0 - 5 \text{ nm}$  mit  $< 0,1 \text{ nm}$  angegeben [70].

Die XRR-Untersuchungen zur Bestimmung der Dichte und Rauheit wurden an einem Bruker D8 Diffraktometer im Messbereich von  $-0,1 - 4^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,01^\circ$  durchgeführt. Bei den gewählten Messbedingungen liegt der Fehler bei der Dichtebestimmung bei  $\pm 0,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

### 3.3.3. IR-Spektroskopie

Weiterhin ist die Untersuchung der Kristallmodifikationen auch mittels IR-Spektroskopie möglich. Dazu erfolgt die Messung im FIR- und MIR-Bereich, weil dort in Folge der Anregung von Gerüst- und Gitterschwingungen die charakteristischen Banden von Rutil bzw. Anatas zu finden sind [38]. Die Untersuchung der Schichten auf Silicium-Wafern ist dabei in Transmission möglich. Bei der Analyse von  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf Glas muss jedoch in Reflexion gemessen werden, wodurch die Auswertung der Messungen deutlich erschwert wird, da zunächst mittels Kramers-Kronig-Analyse eine Umwandlung der Reflexions- in Absorbanzwerte notwendig ist, bevor auswertbare Ergebnisse vorliegen.

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Kristallmodifikationen erfolgten an einem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 66 im Bereich von  $6000$  bis  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Die Messungen auf Silicium-Wafern wurden in Transmission mit einer  $7 \text{ mm}$  Blende gegen einen unbeschichteten Silicium-Wafer als Referenz durchgeführt. Die Spektren wurden dann in Absorbanz umgewandelt. Die Messungen auf Glas erfolgten in Reflexion mit senkrecht polarisiertem Licht und einer  $5 \text{ mm}$  Blende gegen einen Goldspiegel als Referenz. Die Spektren wurden durch Fourier-Selbstentfaltung geglättet, und mittels Kramers-Kronig-Analyse in Absorbanz umgewandelt.

### 3.3.4. UV-VIS-Spektroskopie

Die Untersuchung des Transmissionsverhaltens der Proben erfolgte mittels UV-VIS-Spektroskopie.

Zur Analyse wurde ein Perkin Elmer UV-VIS-Spektrometer Lambda 2 eingesetzt. Die Messung erfolgte gegen Luft als Referenz im Wellenlängenbereich von  $190$  bis  $1100 \text{ nm}$  mit einem Einfallswinkel von  $0^\circ$ .

### 3.3.5. Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicke, der Brechzahl sowie des Extinktionskoeffizienten von Schichten und Schichtsystemen. Dabei wird linear polarisiertes Licht von einer ebenen Probenoberfläche reflektiert. Der Polarisationszustand des einfallenden Strahls wird durch Reflexion in elliptisch polarisiert geändert. Die gemessenen Eigenschaften sind das Amplitudenverhältnis  $\Psi$  der Komponenten des elektrischen Feldvektors des reflektierten Lichtes parallel und senkrecht zur Einfallsebene sowie die Phasendifferenz  $\Delta$  zwischen diesen beiden Komponenten [70]. Die ellipsometrische Grundgleichung

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (7)$$

beschreibt die Änderung des Polarisationszustandes durch das komplexe Amplitudenverhältnis  $\rho$ . Diese Gleichung kann nur für reine Substrate analytisch gelöst werden, in allen anderen Fällen ist eine Modellierung der Probe und eine Fitprozedur des berechneten Verhältnisses  $\rho$  an die gemessenen Werte für  $\Psi$  und  $\Delta$  notwendig. Schichtdicke, Brechzahl und andere Eigenschaften sind dann berechnete Werte, die auf einem bestimmten Modell basieren. Die Wahl des richtigen optischen Modells ist die fundamentale Voraussetzung, um korrekte Werte zu erhalten.

In Abhängigkeit des für die Analyse genutzten Spektralbereiches sowie der Homogenität dickerer Schichten können Schichtdicken zwischen 0,1 nm und 100  $\mu\text{m}$  gemessen werden. Für Dicken von weniger als 1  $\mu\text{m}$  beträgt die Messgenauigkeit 0,01 nm, und die Brechzahl kann mit einem Fehler von  $< 5 \cdot 10^{-4}$  bestimmt werden [70].

Für diese Arbeit wurden die Messungen im UV-VIS-NIR-Bereich von 350 bis 820 nm durchgeführt. Dieser Bereich wird insbesondere zur Charakterisierung von Photowiderständen, Polymeren und Halbleitern sowie für die Analyse von Mehrschichtsystemen verwendet. Für die Untersuchung wurde ein Sentech SE850 Spektraellipsometer genutzt. Die Simulation der Brechzahlen und Schichtdicken erfolgte mit Hilfe der SpectraRay II Software, die Brechzahlen wurden immer bei einer Wellenlänge von 550 nm bestimmt.

### 3.3.6. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Bei der SEM wird die Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert, der an der Oberfläche der Probe sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut wird. Zur Abbildung können beide Effekte genutzt werden. Durch die inelastische Streuung kommt es zum Herauslösen sogenannter Sekundärelektronen (SE) aus der Oberfläche, das erhaltene Bild gibt Informationen über die Oberflächentopographie der Probe. Weiterhin erfolgt auch eine elastische Streuung, wodurch die sogenannten Rückstreu-elektronen (BSE) entstehen. Diese geben je nach Abbildungsmodus Informationen über die Oberflächentopographie oder den Materialkontrast. Die Sekundärelektronen werden nur aus einer dünnen Oberflächenschicht von etwa 10 nm herausgelöst, die Rückstreu-elektronen dagegen aus einem Bereich von 0,1 – 6  $\mu\text{m}$ .

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie ist die Untersuchung sowohl der Oberflächen- als auch der Schichtstruktur der Proben möglich. Zur Abbildung der Schichtstruktur ist die Erzeugung einer Bruchkante notwendig, an der bei entsprechender Dicke der Einzelschichten sowie genügend großen Unterschieden der Ordnungszahlen der Schichtmaterialien die einzelnen Schichten unterschieden werden können. Zur Untersuchung der Proben wurde der SE-Modus gewählt.

Es ist nur die Untersuchung der Schichten auf Silicium-Wafer möglich, da hier bei entsprechender Kontaktierung der Probe die Elektronen abgeleitet werden können. Bei der Analyse von Glasproben entstehen Aufladungseffekte, eine Abbildung der Schichten wäre damit nur möglich, wenn eine Gold- oder Kohlenstoffschicht aufgebracht würde. Dies soll aber gerade nicht erfolgen, um die Struktur der zu untersuchenden Schichtsysteme nicht zu verfälschen.

Die SEM-Untersuchungen der Ober- und Bruchflächen erfolgten an einem Carl Zeiss SUPRA 55 VP Feldemissionsgerät im Hochvakuum-Modus. Zur Bilderfassung wurde ein InLens Sekundärelektronen-Detektor genutzt.

### 3.3.7. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Untersuchung der Kristallmodifikationen und der Kristallitgrößen wurde weiterhin die Transmissionselektronenmikroskopie genutzt. Diese kann prinzipiell zur Untersuchung von Morphologie, Dicke und Grenzflächeneigenschaften dünner Schichten genutzt werden [71]. Um die Durchstrahlung der Proben zu gewährleisten, muss mit

sehr dünnen Schnittproben gearbeitet werden, deren Präparation mittels Ionenstrahlätzen recht aufwendig ist.

Die Abbildung im TEM ist mit Primärstrahl (Hellfeld), gebeugtem Strahl (Dunkelfeld) oder als Zweistrahlabbildung mittels beider Strahlen möglich. Für diese Arbeit wurden nur Hellfeldabbildungen genutzt.

Durch Elektronenbeugung kann mittels TEM an kristallinen Schichten auch die Kristallstruktur bestimmt werden. Bei polykristallinen Proben entstehen dabei scharfe Ringe, während amorphe Proben nur diffuse Reflexe zeigen.

Die Untersuchungen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop CM20FEG durchgeführt.

### 3.3.8. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Durch Atomic Force Microscopy wird die Oberfläche der Probe abgebildet, und ihre Rauheit kann bestimmt werden. Diese Methode basiert auf der Messung interatomarer Abstoßungskräfte zwischen einer Spitze und der Probenoberfläche beim Abrastern der selben [70]. Im Idealfall kann man sich die Spitze als ein Atom vorstellen, d.h., direkter Kontakt zwischen Spitze und Probe besteht nur in einem extrem kleinen Bereich. Weil die absolute Elektronendichte um das Atom die interatomaren Abstoßungskräfte beeinflusst, kann diese Kraft genutzt werden, um die Topographie der Oberfläche bis hin zu atomaren Dimensionen abzubilden. Ein wesentlicher Vorteil der AFM gegenüber der SEM besteht darin, dass hier nicht unter Vakuumbedingungen gearbeitet wird und auch Schichten auf Glas direkt untersucht werden können.

Zur Angabe der Rauheit der Probe wird entweder der  $R_a$ - oder der RMS- bzw.  $R_q$ -Wert genutzt. Der  $R_a$ -Wert wird auch als mittlere Rauheit oder Mittenrauwert bezeichnet. Er entspricht dem arithmetischen Mittel der Abweichung von der Mittellinie, wobei die Mittellinie innerhalb der Bezugsstrecke bzw. -fläche das wirkliche Oberflächenprofil so schneidet, dass die Summe der Profilabweichungen, bezogen auf die Mittellinie, minimal wird. Der RMS-Wert (root-mean-square) oder auch die quadratische Rauheit gibt die Standardabweichung aller Höhenwerte innerhalb einer bestimmten Fläche an, d.h., er entspricht dem Mittel der Abweichungsquadrate.

Die Messungen wurden mit einem ULTRAObjective Messsystem im non-contact Mode durchgeführt.

### 3.3.9. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Mit Hilfe der XPS kann die Elementzusammensetzung der Oberfläche und der chemische Bindungszustand dieser Elemente untersucht werden. Die Informationstiefe liegt im Bereich bis zu 5 nm. Um auch die Zusammensetzung dickerer Schichten untersuchen zu können, müssen mittels Ionenbombardement (sputtering) Tiefenprofile erstellt werden [70]. Diese geben Aufschluss über die Verteilung der Elemente innerhalb von Schichtsystemen und bei entsprechender Kalibrierung auch über die jeweiligen Schichtdicken.

Bei der XPS wird die Probe weicher Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die Photonen können mit den Elektronen des Festkörpers wechselwirken, indem sie ihre Energie auf die Elektronen übertragen, wodurch Photoelektronen mit einer spezifischen kinetischen Energie herausgelöst werden. Da es keine Elemente gibt, die den gleichen Satz an Elektronenbindungsenergien besitzen, kann durch die Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen eine Elementanalyse erfolgen. Mittels XPS können alle Elemente des Periodensystems bestimmt werden, außer Wasserstoff und Helium. Weiterhin ist die Analyse des Bindungszustandes der Elemente möglich, da sich bei einer Änderung des chemischen Zustandes eines Elementes die Energie des Photoelektronenpeaks verschiebt.

Die XPS-Untersuchungen wurden mit dem Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer Theta Probe der Firma Thermo VG Scientific durchgeführt.

### 3.3.10. BET-Methode

Bei vielen Festkörpern weicht die geometrische Oberfläche stark von der tatsächlichen Grenzfläche ab. Die BET-Methode nutzt die Gasadsorption an der Oberfläche von Festkörpern, um deren spezifische Oberfläche, d.h. den Quotienten aus Oberfläche und Masse, zu bestimmen.

Die Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen wird durch die Adsorptionsisotherme charakterisiert, die die Abhängigkeit der adsorbierten Gasmenge  $n_{\text{ads}}$  vom Gasdruck  $p$  darstellt. Ist die Bindungsenergie der adsorbierten Moleküle zur Festkörperoberfläche sehr groß, so wird das Gas durch Chemisorption gebunden. Es bildet sich eine monomolekulare Adsorptionsschicht aus. Da die Wechselwirkungsenergie zwischen den adsorbierten Molekülen untereinander gegenüber der Chemisorptionsenergie vernachlässigt werden kann, ist die Bildung von Mehrfachschichten unwahr-

scheinlich. Ist jedoch die Bindungsenergie der adsorbierten Gasmoleküle an der Oberfläche gering und in der gleichen Größenordnung wie die Wechselwirkungsenergie der Moleküle untereinander (Physisorption), kommt es zur Ausbildung von Mehrschichten. Zur Ermittlung der Adsorptionsisotherme muss jedoch die Monoschichtbedeckung bekannt sein. Diese kann mit Hilfe einer Multischicht-Adsorptionsisotherme nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) bestimmt werden [13].

Die Messungen wurden am Gerät Autosorb 1 der Firma Quanta Chrome als 6-Punkt-Analysen durchgeführt. Üblicherweise wird für die BET-Analyse Stickstoff verwendet, aufgrund der zur Verfügung stehenden geringen Probenmenge und daraus resultierenden geringen Probenoberfläche wurde hier für die Messungen Krypton verwendet. Der Vorteil einer Messung mit Krypton besteht darin, dass dieses einen geringeren Sättigungsdampfdruck als Stickstoff besitzt, das heißt, gegenüber einer konventionellen Stickstoff-Messung sind weniger Moleküle im Gasraum vorhanden. Dadurch erhöht sich die Sensitivität der Messung, da es zu einer größeren Druckänderung bei der Adsorption aus einer kleinen Gasmenge heraus kommt [72].

### 3.3.11. Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC)

Die DSC ist eine thermochemische Analysemethode zur Messung der aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemenge einer Probe. Mit ihr können z.B. Phasenübergänge oder Kristallisationserscheinungen untersucht werden [73]. Es gibt zwei Messprinzipien: die dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie sowie die dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie. Den für diese Arbeit durchgeführten Untersuchungen liegt das Prinzip der Wärmestrom-DSC zugrunde.

DSC-Messsysteme sind grundsätzlich als Zwillings-Kalorimeter aufgebaut, d.h., Probe und Referenzsubstanz werden durch einen gemeinsamen Ofen dem gleichen Temperaturprogramm unterworfen, wobei die Referenzsubstanz keine thermischen Effekte im interessierenden Temperaturbereich zeigt. Durch die Differenzschaltung der Temperatursensoren in Probe und Referenz können Abweichungen der Probe vom vorgegebenen Temperaturprogramm registriert werden.

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Mettler-Toledo DSC822e mit einer Aufheizrate von 10K/min.

### 3.3.12. Stearinsäureabbau

Die Messung des Stearinsäureabbaus wurde als Verfahren zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der Proben ausgewählt. Mittels IR-Spektroskopie wird die Abnahme des Integrals der C-H-Banden im Bereich von 2947 und 2866  $\text{cm}^{-1}$  ausgewertet. Dazu erfolgt zunächst die IR-spektroskopische Untersuchung der Probe ohne Stearinsäure, dann nach dem Aufdampfen der Stearinsäure sowie nach einstündiger Bestrahlung der mit Stearinsäure beschichteten Probe. Zur Bestrahlung wurde eine OSRAM Vitalux Tageslichtlampe verwendet. Diese besitzt eine Strahlungsintensität von 12  $\text{mW/cm}^2$  im UV-A-Bereich bei 385 nm auf den Proben. Die Auswertung des photokatalytischen Abbaus erfolgt durch die Bestimmung der Abnahme der integrierten Intensität der C-H-Banden nach einer Stunde Bestrahlung bzw. im Vergleich der Abnahme zu einer kommerziell erhältlichen Referenzprobe, die jeweils in der Messserie mit untersucht wurde.

Die IR-Analyse erfolgte mit einem FTS 175 BIO RAD Spektrometer in Transmission.

### 3.3.13. Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessung dient der Bestimmung der Hydrophilie der Schichten. Dabei sind die Proben um so hydrophiler, je kleiner der Wasser-Kontaktwinkel ist. Einzelheiten zu Hydrophilie und Kontaktwinkel wurden bereits in Abschnitt 2.2.1 erläutert und sollen hier nicht weiter ausgeführt werden.

Die Messung wurde nach der Methode des ruhenden Tropfens durchgeführt, die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Laplace-Young-Gleichung:

$$\Delta\rho \cdot g \cdot h = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (8)$$

Dabei sind  $\rho$  – Dichte,  $h$  – Tropfenhöhe,  $\gamma$  – Oberflächenspannung und  $R$  – Radius. Die Radien  $R_1$  und  $R_2$  werden in x-y-Koordinaten des Tropfenprofils ausgedrückt. Zur Messung wurde das Kontaktwinkelmessgerät OCA 15+ von Data Physics eingesetzt. Die Auswertung erfolgte mit der zugehörigen SCA 20 Software.

### 3.4. Eigenschaften der SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichten

#### 3.4.1. Kristallisation der Schichten

TiO<sub>2</sub> besitzt in dünnen Schichten ( $d < 350$  nm) ein komplexes Kristallisationsverhalten, das von einer Vielzahl von Parametern abhängt [67]. In dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung der Kristallmodifikationen in Abhängigkeit von Schichtdicke, Abscheidedruck und nachfolgender Temperaturbehandlung. Die XRD-Analysen fanden an den auf Floatglas abgeschiedenen Schichten statt.

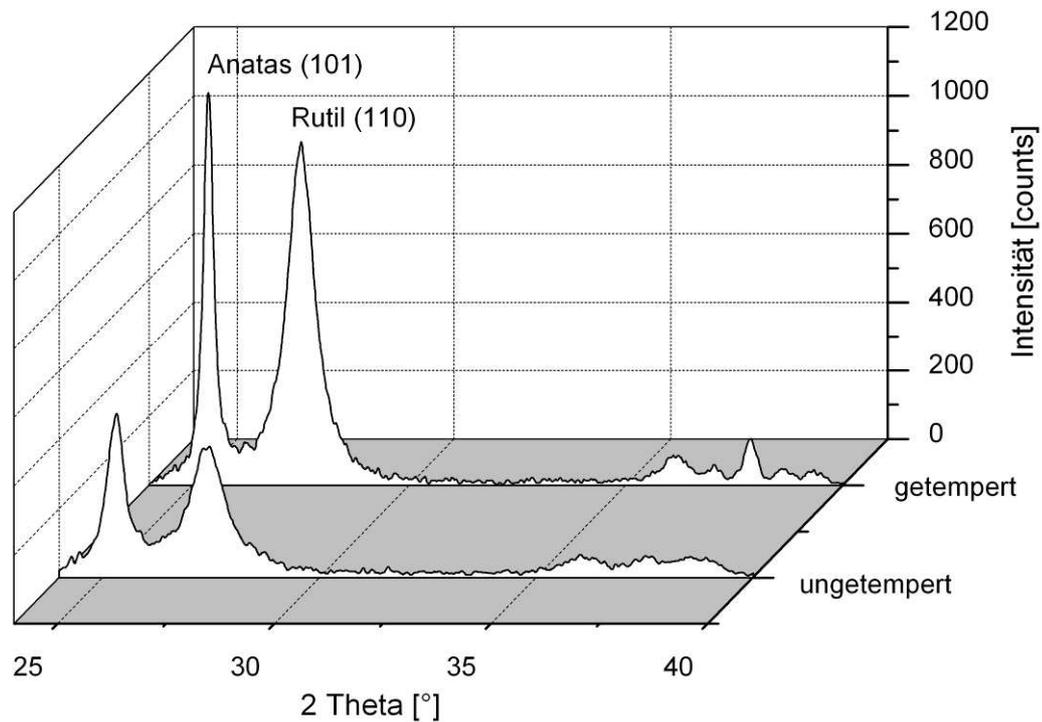
Zur IR-Spektroskopie wurden TiO<sub>2</sub>-Schichten auf Silicium-Wafer genutzt, da hier die Untersuchung in Transmission möglich ist und dadurch die Auswertung gegenüber Glasproben, die nur in Reflexion gemessen werden können, wesentlich erleichtert wird.

Auch im TEM erfolgte die Untersuchung der auf Silicium-Wafer abgeschiedenen Schichten.

#### *Röntgenbeugung*

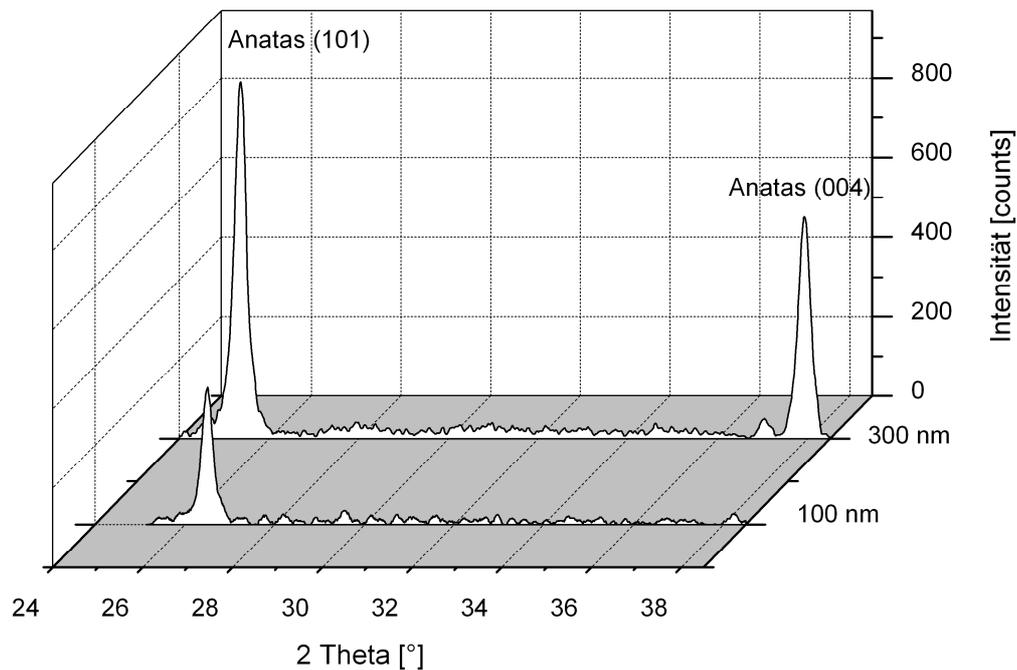
Entsprechend der Literatur sollten dünne ( $d < 300$  nm), bei Temperaturen unter 200°C gesputterte Schichten röntgenamorph sein und Beugungspeaks erst nach einer entsprechenden Wärmebehandlung detektiert werden können [67, 68]. Zunächst wurde daher der Einfluss der nachfolgenden Temperaturbehandlung auf die Kristallmodifikation und die Intensität der Beugungsreflexe untersucht. Aus Abb. 12 geht deutlich hervor, dass die 300 nm dicke, bereits im ungetemperten Zustand teilkristalline TiO<sub>2</sub>-Schicht durch die Temperung weiter kristallisiert. Allerdings erfolgt keine Änderung der vorhandenen Kristallmodifikationen. In Schichten, in denen bereits vor der Temperprozedur Rutil detektiert wurde, findet sich dieses auch nach dem Tempern, wobei das Intensitätsverhältnis von Anatas zu Rutil annähernd konstant bleibt, dies wurde auch von Löbl et al. so dokumentiert [57]. Enthält jedoch die ungetemperte Schicht kein Rutil, so wird dieses auch nicht durch die Temperaturbehandlung gebildet. Das heißt, die Temperung unter den hier gewählten Bedingungen bewirkt keine Änderung der Kristallmodifikation, jedoch eine deutliche Intensitätssteigerung der Peaks.

Bei dünneren Schichten ( $d < 300$  nm) konnten, wie in der Literatur [67, 68] beschrieben, an ungetemperten Proben keine Beugungsreflexe detektiert werden, diese Proben erscheinen röntgenamorph.



**Abb. 12: Vergleich der Diffraktogramme einer ungetemperten und getemperten Probe mit einer Schichtdicke von etwa 300 nm, hergestellt bei gleichem Sputterdruck**

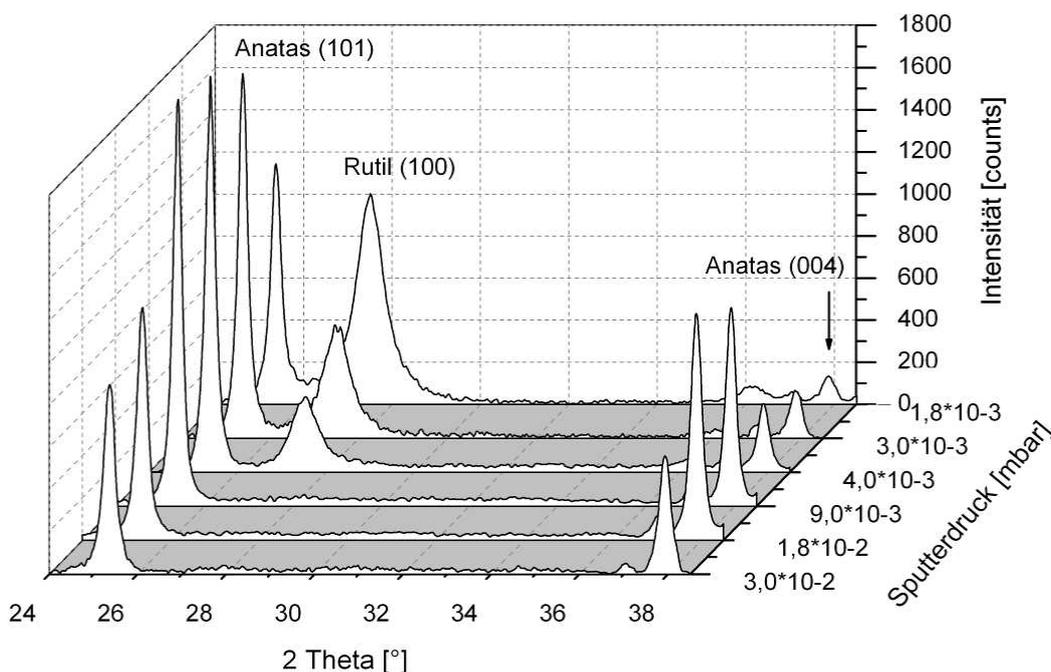
Weiterhin erfolgte die Analyse von Proben mit unterschiedlicher Dicke der  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Dabei zeigte sich, wie in Abb. 13 zu sehen ist, dass die Intensität des Anatas (101) Peaks deutlich von der  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke abhängt. Die hier gezeigten Schichten wurden mit den gleichen Partialdruckverhältnissen abgeschieden und der unter 3.2. beschriebenen Temperprozedur unterzogen. Bei der geringen Schichtdicke von 100 nm durchdringt die Röntgenstrahlung trotz der Verwendung der Technik des streifenden Einfalls die  $\text{TiO}_2$ -Schicht und dringt auch in die Unterlage, d.h.  $\text{SiO}_2$ -Schicht und Glas, ein. Bei einer Dicke von 300 nm steigt die Intensität des Anatas (101) Peaks auf fast den dreifachen Wert an, da aufgrund der höheren Schichtdicke eine stärkere Wechselwirkung zwischen der Röntgenstrahlung und den Kristalliten in der Schicht möglich ist. Der Anatas (004) Reflex kann bei der geringen Schichtdicke nicht detektiert werden, während er bei der 300 nm dicken  $\text{TiO}_2$ -Schicht deutlich sichtbar ist.



**Abb. 13: Intensität der Beugungsreflexe von getemperten Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken**

Wie bereits ausgeführt, hat auch der Sputterdruck einen hohen Einfluss auf die Kristallmodifikationen in gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten. Dies wird in Abb. 14 deutlich. Die hier untersuchten Proben wurden bei gleichem Partialdruckverhältnis von Argon : Sauerstoff, aber unterschiedlichem Gesamtsputterdruck hergestellt. Um den bereits beschriebenen Einfluss der Schichtdicke auszuschließen, wurden alle Proben mit einer  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke von etwa 300 nm hergestellt und vor der Untersuchung der unter 3.2. beschriebenen Temperaturbehandlung unterzogen. Es ist deutlich zu sehen, dass bei geringen Sputterdrücken beide Kristallmodifikationen, Rutil und Anatas, in den Schichten vorhanden sind. Die Keimbildung und das Wachstum der Kristallite werden durch die Energie des Abscheideprozesses sowie die nachfolgende Temperprozedur bestimmt. Die Keimbildung von Rutil erfolgt bevorzugt, wenn energiereiche Partikel auf das Substrat auftreffen, dies ist der Fall beim DC-Sputtern mit niedrigem Sputterdruck bzw. einem hohen Sauerstoff-Partialdruck [57]. Mit steigendem Druck nimmt die Intensität des Rutil (100) Peaks ab, während die der Anatas-Peaks leicht ansteigt. Ab einem bestimmten Druck ist der Rutil-Peak komplett verschwunden, jetzt nimmt auch die Intensität des Anatas (101) Peaks ab, während die des Anatas (004) Peaks zunächst noch leicht zunimmt, bevor auch hier ein Inten-

sitätsabfall sichtbar wird. Dieser Effekt der Abnahme des Intensitätsmaximums mit steigendem Sputterdruck für Anatas (101) ist ebenfalls in [41] beschrieben. Dort wurde bei der Untersuchung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die mit unterschiedlichen Drücken abgeschieden wurden, ein Maximum in dem Moment erreicht, in dem die Rutil-Phase minimiert wird. Auf das Verhalten des Anatas (004) Peaks wird dort jedoch nicht eingegangen. In [45] wird allerdings beschrieben, dass in  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die bei einem Sputterdruck von  $10^{-2}$  mbar abgeschieden wurden, der Anatas (101) Peak weniger intensiv erscheint als der (004) Peak. In dieser Veröffentlichung wird die Schlussfolgerung abgeleitet, dass die kristallographische Orientierung der Schichten durch die Abscheidebedingungen kontrolliert wird, während die Temperatur der nachfolgenden Wärmebehandlung keinen Einfluss besitzt. Eine Erklärung für die Änderung der kristallographischen Orientierung der bei Drücken von etwa  $10^{-2}$  mbar abgeschiedenen Schichten liefern die Autoren jedoch auch nicht.



**Abb. 14:** Einfluss des Abscheidedrucks auf Kristallmodifikation und Intensität der Beugungsreflexe bei getemperten Proben mit einer  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke von etwa 300 nm

Mit Hilfe des Programms *Diffra<sup>plus</sup> Topas 4* wurden die Kristallitgrößen anhand des Anatas (101)- bzw. des Rutil (100) Peaks, basierend auf der Debye-Scherrer-Gleichung, bestimmt. In Tabelle 2 sind einige Werte aufgelistet.

Sputterdruck [mbar]	ungetemperte Proben		getemperte Proben	
	Anatas (101)	Rutil (100)	Anatas (101)	Rutil (100)
$1,8 \cdot 10^{-3}$	$20 \pm 1$ nm	$14 \pm 5$ nm	$38 \pm 2$ nm	$11 \pm 2$ nm
$3,0 \cdot 10^{-3}$	$22 \pm 2$ nm	$16 \pm 8$ nm	$42 \pm 2$ nm	$14 \pm 3$ nm
$1,8 \cdot 10^{-2}$	$26 \pm 2$ nm	—	$36 \pm 2$ nm	—
$3,0 \cdot 10^{-2}$	$22 \pm 2$ nm	—	$32 \pm 2$ nm	—

**Tabelle 2: Kristallitgrößen unterschiedlicher Proben mit 250 nm TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke, aus XRD-Spektren bestimmt**

Generell ist festzustellen, dass die Kristallite der Rutilphase kleiner als die von Anatas sind. Weiterhin wird durch die Temperprozedur ein Wachstum der Anataskristallite initiiert, auf Rutil scheint sie jedoch keinen Einfluss zu haben. Dies erklärt sich dadurch, dass Rutil eine höhere Keimbildungs- und daher auch Kristallwachstumstemperatur besitzt als Anatas. Bei der Temperung bei 450°C wird zwar der Kristallwachstumsbereich des Anatas durchlaufen, der des Rutil jedoch nicht. Daher zeigt sich für die Größe der Rutil-Kristallite vor und nach der Temperprozedur keine Änderung. Aus der Literatur [57] ist bekannt, dass das Wachstum von Anatas in einer amorphen Matrix gegenüber Rutil bei Temperaturen unter 600°C stark bevorzugt ist.

Der Sputterdruck beeinflusst die Kristallitgröße nur geringfügig. Die Berechnung für die in Abb. 14 dargestellten Proben zeigt, dass bei den getemperten Proben mit steigendem Druck die Kristallitgröße der Anatas-Kristallite leicht sinkt. Für die ungetemperten Proben ist dieser Effekt nicht zu sehen, allerdings ist aufgrund der geringeren Peakintensitäten die Auswertung hier auch ungenauer. Der Trend, dass die anhand des Anatas (101) Reflexes bestimmte Kristallitgröße mit steigendem Sputterdruck abnimmt, wurde auch in [46] und [74] beschrieben, während in [75] der umgekehrte Effekt dargestellt wird, wobei auch dort die Intensität des Anatas (101) Reflexes sinkt.

Zum Vergleich mit den an eigenen Proben bestimmten Kristallitgrößen seien in Tabelle 3 einige Literaturwerte für gesputterte TiO<sub>2</sub>-Schichten aufgeführt.

Schichtdicke	Kristallitgröße	Temperbedingungen	Quelle
~ 850 nm	28 – 40 nm	ohne Temperung	[75]
350 – 400 nm	50 – 100 nm	400°C, 1 Stunde	[46]
~ 500 nm	20 nm	500°C, 5 Stunden	[76]
~ 1 µm	30 – 40 nm	ohne Temperung	[77]

**Tabelle 3: Literaturwerte für Kristallitgrößen von Anatas in TiO<sub>2</sub>-Schichten**

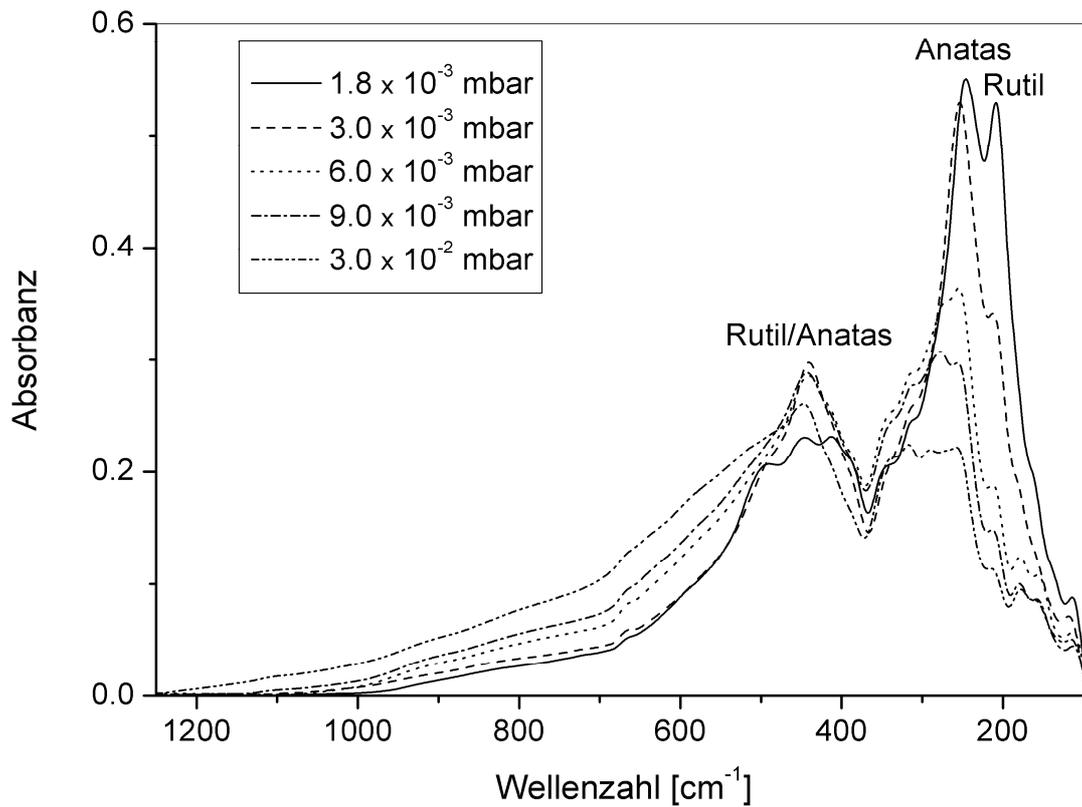
*IR-Spektroskopie*

Die charakteristischen IR-aktiven Banden der TiO<sub>2</sub>-Modifikationen Rutil und Anatas sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Schwingungsmode		Rutil	Anatas
E    c Achse (A <sub>2u</sub> )	TO	172	367
	LO	796	755
E ⊥ c Achse (E <sub>u</sub> )	TO	201	262
	LO	865	366
	TO	378	435
	LO	439	876
	TO	502	
	LO	431	

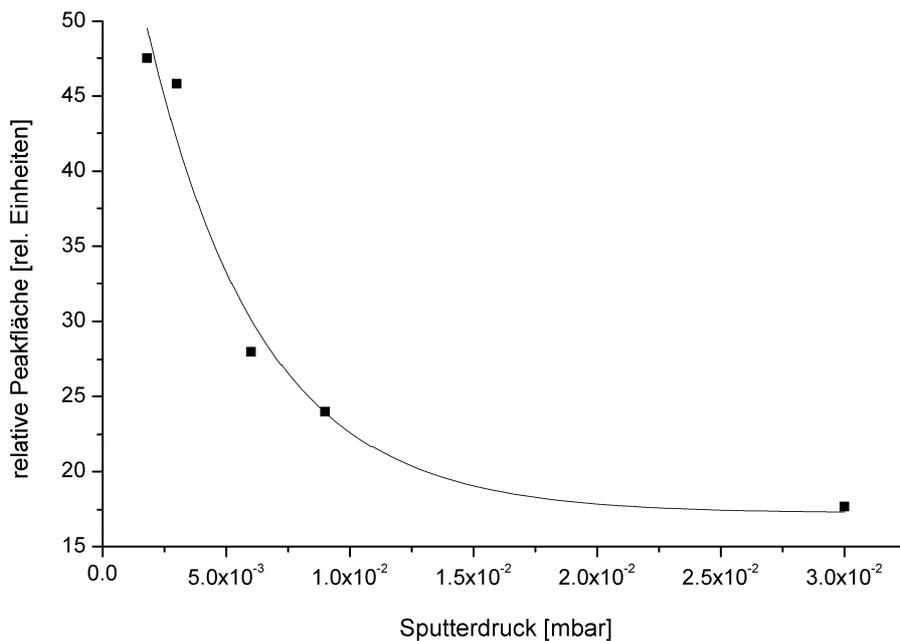
**Tabelle 4: IR-aktive transverse (TO) und longitudinale (LO) Schwingungsmoden von Rutil und Anatas [78, 79, 80]**

Wie erwartet zeigen sich auch in den IR-Spektren deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von Schichtdicke, Sputterdruck und nachfolgender Temperaturbehandlung der Proben. Dies sei in Abb. 15 am Beispiel von TiO<sub>2</sub>-Schichten auf Silicium-Wafer, die mit verschiedenen Sputterdrücken abgeschieden wurden, gezeigt. Die Banden in diesen Spektren können entsprechend Tabelle 4 den TO-Moden der beiden TiO<sub>2</sub>-Modifikationen zugeordnet werden, wobei die intensivsten Banden den Moden entsprechen, bei denen die Einstrahlung senkrecht zur c-Achse erfolgt. Zusätzlich ist bei allen Proben eine schwache Bande bei 640 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Anatas besitzt bei dieser Wellenzahl eine TO-Mode, die jedoch IR-verboden ist. Dieser Übergang wird allerdings möglich, indem Ti<sup>3+</sup>-Zustände zu Fehlordnungen führen [81]. Der Einfluss des Abscheidedrucks auf die Intensität der Banden ist deutlich sichtbar. Die Intensität der Rutil-Bande bei 201 cm<sup>-1</sup> nimmt mit steigendem Sputterdruck ebenso wie die der Anatas-Bande bei 262 cm<sup>-1</sup> deutlich ab, das heißt, der Kristallisationsgrad der Schichten sinkt mit zunehmendem Abscheidedruck. Die Abnahme der Rutil- im Vergleich zur Anatas-Bande ist allerdings stärker. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen, wobei die Diffraktogramme bei Sputterdrücken über 4·10<sup>-3</sup> mbar kein Rutil mehr zeigen, die IR-Spektren jedoch noch winzige Rutil-Banden enthalten. Möglicherweise ist die Rutil-Phase bei höheren Abscheidedrücken röntgenamorph.



**Abb. 15:** IR-Spektren von  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die mit unterschiedlichen Sputterdrücken abgeschieden wurden

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe der Software PeakFit™ [PeakFit v4.02] weiter ausgewertet. Dabei zeigte sich, dass die relative, Schichtdicken-korrigierte Gesamtpeakfläche im Wellenzahlbereich von 190 bis 700  $\text{cm}^{-1}$  exponentiell mit dem Sputterdruck abnimmt, wie in Abb. 16 zu sehen. Daraus lässt sich die Vermutung ableiten, dass die abgeschiedenen Schichten poröser werden, und damit auch eine geringere Dichte besitzen [82].



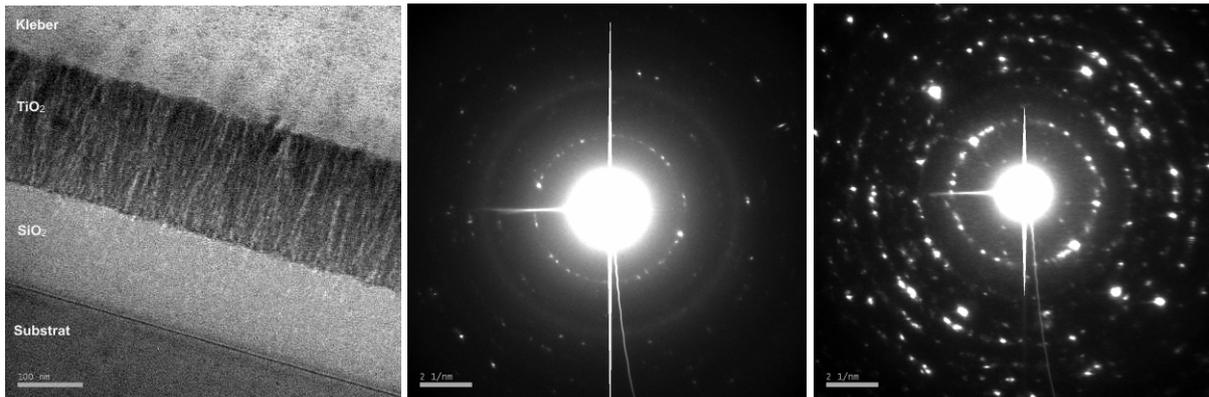
**Abb. 16: Abnahme der IR-Absorptionspeakfläche in Abhängigkeit vom Sputterdruck**

Weiterhin erfolgt die Auswertung von Differenzspektren. Dazu wurde von den Spektren jeweils das der bei  $1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar abgeschiedenen Probe abgezogen. Auch hier zeigt sich die starke Abnahme der Rutil- und Anatas-Banden, wie bereits oben ausgeführt. Außerdem wird hier deutlich, dass die Bande bei  $640 \text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{Ti}^{3+}$ -Fehlordnung zugeschrieben wird, mit dem Sputterdruck leicht zunimmt. Insgesamt ist jedoch auch bei dieser Auswertungsmethode als deutlichster Effekt die Abnahme der Rutil-Bande mit steigendem Sputterdruck zu sehen.

#### *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)*

TEM-Analysen an  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schichtsystemen auf Siliciumwafer mit einer  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke von 100 nm zeigen, dass die  $\text{SiO}_2$ -Barrierschichten amorph und die  $\text{TiO}_2$ -Schichten polykristallin sind, wobei sie jedoch keine stark ausgeprägten Texturen aufweisen. Die säulenförmigen  $\text{TiO}_2$ -Kristallite sind parallel zur Flächennormale des Substrates und der  $\text{SiO}_2$ -Schicht ausgerichtet, wie in Abb. 17 zu sehen ist. Weiterhin bestätigen die Beugungsbilder der Proben die Ergebnisse der GIXRD- und IR-Untersuchungen hinsichtlich der Druckabhängigkeit der entstehenden Kristallmodifikationen.

In Abb. 17 sind weiterhin das Beugungsbild einer ungetemperten und einer getemperten Probe gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die ungetemperte



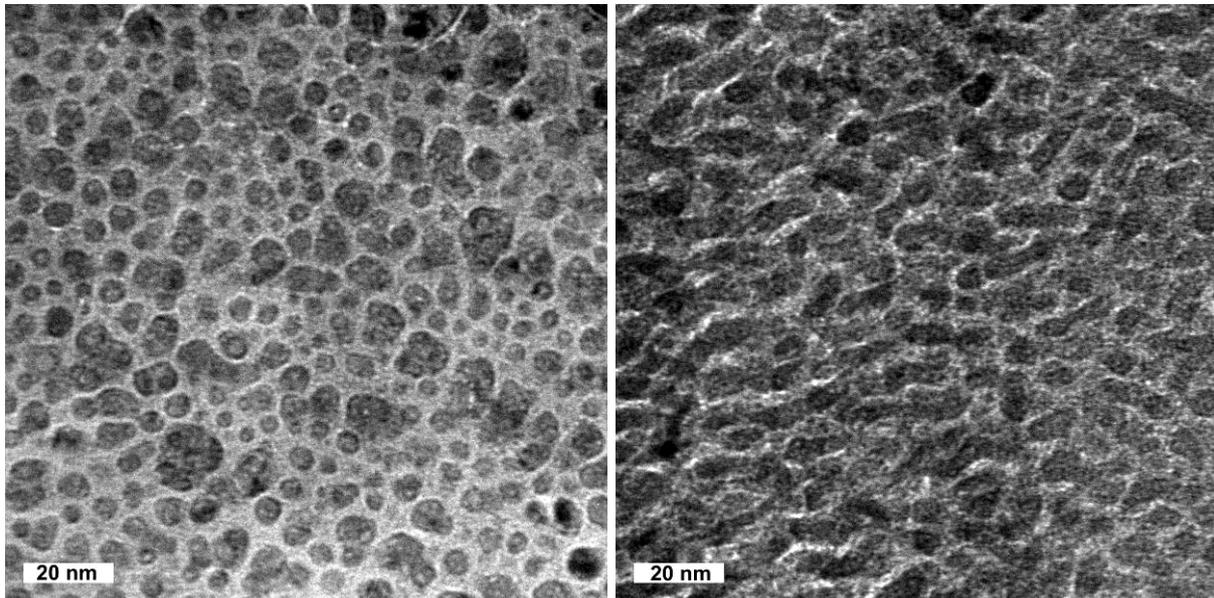
**Abb. 17:** links: TEM-Querschnittsaufnahme, mitte: Beugungsbild einer ungetemperten und rechts: Beugungsbild einer getemperten Probe

Probe schon polykristalline Anteile enthält, sich aber noch eher am Übergang von amorph zu polykristallin befindet. Nach der Temperung ist die Schicht eindeutig polykristallin und zeigt leichte Texturen.

Die Kristallitgrößen wurden in den lateralen Untersuchungen zu  $\leq 15$  nm bestimmt, wobei die Kristallite der bei niedrigem Druck abgeschiedenen Schichten kleiner und in größerem Abstand voneinander angeordnet sind. Dieser Trend stimmt mit den Ergebnissen der Kristallitgrößenbestimmung aus den Röntgendiffraktogrammen überein. Die mittels TEM bestimmten Kristallitgrößen sind deutlich kleiner als die bei der Auswertung mittels Röntgendiffraktometrie in Tabelle 2 dargestellten Werte. Dies mag zum einen daran liegen, dass die  $\text{TiO}_2$ -Schichten der mit dem TEM untersuchten Proben nur etwa 100 nm dick sind, die der mittels Röntgendiffraktometrie untersuchten dagegen 300 nm. Weiterhin gibt die aus den Diffraktogrammen berechnete Größe einen Mittelwert über die gesamte Schichtdicke an. Sie ist über das Volumen der Schicht bestimmt, während der aus den TEM-Aufnahmen bestimmte Wert aus einer Fläche ermittelt wird. Wie in [83] dargestellt, sind die mittels GIXRD bestimmten Kristallitgrößen, die einen Volumen-gewichteten Mittelwert darstellen, signifikant größer als die mit TEM bestimmten Werte. Die Absolutwerte aus den Kristallitgrößenbestimmungen der verschiedenen Methoden sind also unterschiedlich, allerdings ist der Trend in der Größenänderung gleich.

Nach dem Tempern kann bei der mit niedrigem Sputterdruck abgeschiedenen Schicht ein Wachstum der Kristalle festgestellt werden, die Abstände zwischen den einzelnen Kristalliten sind deutlich geringer als im ungetemperten Zustand. Weiterhin ist die Form nicht mehr rund, sondern länglich. Dieser Effekt ist an den mit höherem Druck abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schichten nicht so zu sehen. Die Berechnung der

Kristallitgrößen aus den Röntgendiffraktogrammen ergab ebenfalls, dass in den bei geringerem Druck abgeschiedenen Proben ein stärkeres Kristallwachstum infolge der Temperung stattfindet.



**Abb. 18: Vergleich der lateralen TEM-Aufnahmen einer ungetemperten (links) und einer getemperten Probe (rechts), Sputterdruck  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar**

Die Bestimmung des amorphen und kristallinen Anteils der Proben ist anhand dieser Aufnahmen ebenso wenig möglich wie mit den Methoden der Röntgenbeugung bzw. IR-Spektroskopie. Bei der Matrix in Abb. 18 kann es sich sowohl um amorphes  $\text{TiO}_2$  handeln, als auch um verkippte Kristalle, die nicht senkrecht zur Betrachtungsrichtung gewachsen sind. Da außerdem bei der Probenpräparation mittels Ionenätzen immer auch eine Amorphisierung der Probe erfolgt, kann nie mit Sicherheit eine Aussage bezüglich des Kristallisationsgrades getroffen werden.

### 3.4.2. Oberflächen- und Schichtstruktur

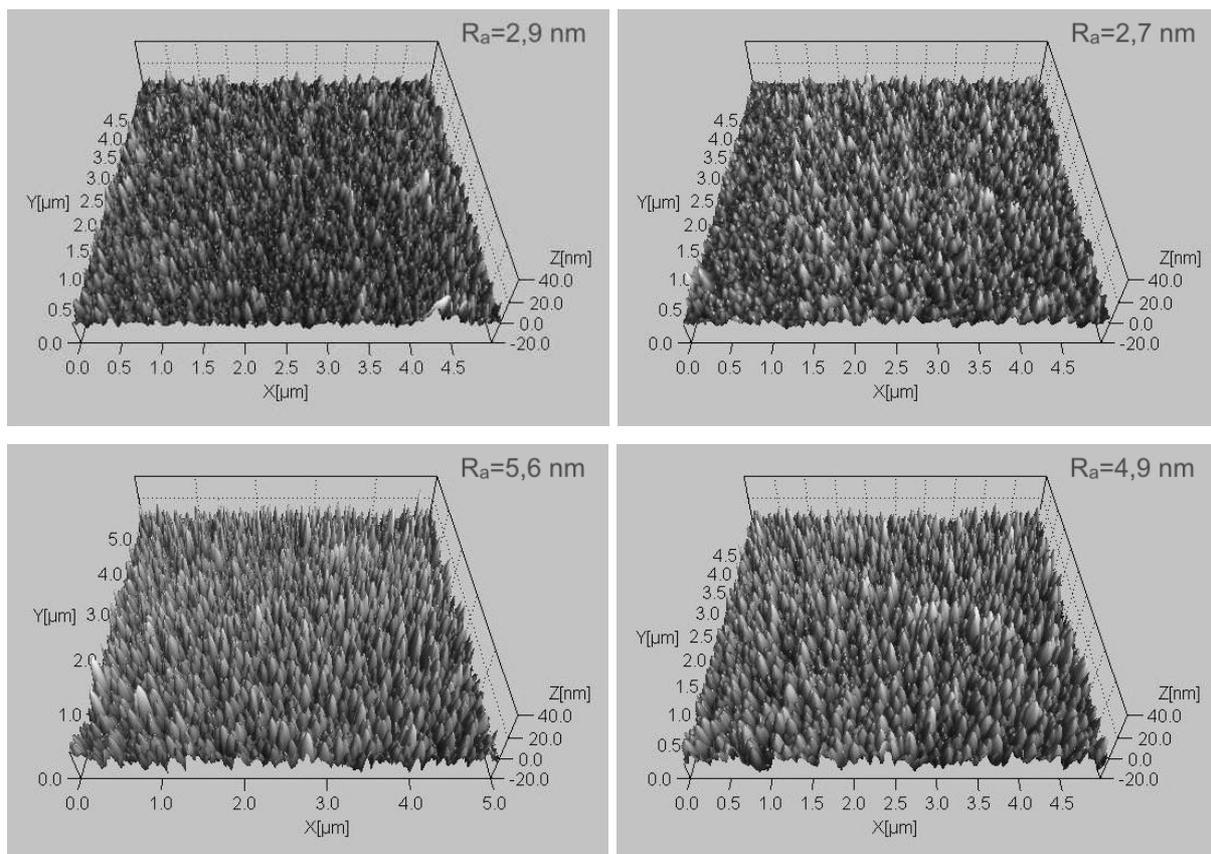
Auch die Morphologie und Struktur der  $\text{TiO}_2$ -Schichten werden von vielen Parametern beeinflusst. Bei der Abscheidung der Schichten mittels PVD-Verfahren sind diese Parameter z.B. die Substrattemperatur während des Abscheideprozesses, der Sauerstoffpartialdruck und die Wachstumsgeschwindigkeit der Schichten [67].

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie wurden AFM zur Abbildung der Oberfläche und Rauheitsbestimmung, SEM zur Abbildung von Oberfläche und Bruchkante, XRR zur Bestimmung der Dichte und die BET-Methode zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche der Proben genutzt.

### Atomic-Force-Microscopy (AFM)

Die Analyse der Proben mittels AFM zeigt deutlich, dass die Rauheit der Schichten vom genutzten Sputterdruck sowie der nachfolgenden Temperprozedur abhängig ist. In Abb. 19 werden dazu getemperte und ungetemperte Proben mit gleicher Schichtdicke gegenüber gestellt, wobei sich der verwendete Sputterdruck um eine Größenordnung unterscheidet.

Im Vergleich der Proben wird sichtbar, dass die  $\text{TiO}_2$ -Schichten deutlich glatter sind, wenn sie bei niedrigem Sputterdruck abgeschiedenen werden. Dies zeigen auch die arithmetischen Mittelrauwerte der Proben. Die nachträgliche Temperprozedur bewirkt nur eine geringfügige Verringerung der  $R_a$ -Werte, allerdings scheint der Durchmesser der in den Abbildungen sichtbaren Säulen oder Körner zuzunehmen, während ihre Anzahl abnimmt. Das heißt, durch die Temperung kommt es zu einer weiterer Agglomeration der Partikel, wodurch sich die Oberflächenstruktur ändert, aber die Rauheit im Wesentlichen gleich bleibt bzw. sich leicht verringert.



**Abb. 19:** AFM-Aufnahmen von Proben, die mit verschiedenen Sputterdrücken abgeschieden wurden. Oben:  $p=3,0 \cdot 10^{-3}$  mbar, unten:  $p=3,0 \cdot 10^{-2}$  mbar, jeweils links ungetemperte und rechts getemperte Probe

Um diese Beobachtungen zu verifizieren, wurden die AFM-Aufnahmen mittels des Analyseprogramms Gwyddion 2.12 [www.gwyddion.net] untersucht. Mit diesem Programm ist die Visualisierung und Analyse von Daten, die aus AFM-Untersuchungen erhalten wurden, möglich. Dazu wird zunächst die 3D-AFM-Datei in das Programm eingeladen. Mit Hilfe von Schwellenwerten oder der sogenannten Watershed-Methode können dann Partikel markiert werden. Um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, ist hier eine entsprechende Wahl der Startbedingungen nötig. Zeigt der Abgleich mit den 3D-Aufnahmen, dass eine zur Bildanalyse taugliche Markierung der Partikel erfolgte, ist die weitere Auswertung mit der Software möglich. Dabei können Statistiken zur Oberflächenanalyse, z.B. zur Anzahl der markierten Partikel, zum  $R_a$ -Wert, und zur markierten Fläche sowie Kornverteilungen, wie Höhe oder Durchmesser der Kristallite, ausgegeben werden. Im Folgenden werden nur qualitative Ergebnisse dargestellt, da diese immer auch von den gewählten Startbedingungen abhängen. Die Aussagen, die anhand der visuellen Auswertung der Bilder bezüglich Säulendurchmesser und -anzahl gemacht wurden, konnten damit bestätigt werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass mit zunehmender Schichtdicke bei sonst gleichen Sputterbedingungen die  $R_a$ -Werte sowie die Anzahl und Höhe der Säulen ansteigen, der Säulendurchmesser jedoch unverändert bleibt. Der Einfluss des Drucks auf die Oberflächenmorphologie gestaltet sich sehr komplex, zur besseren Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengefasst:

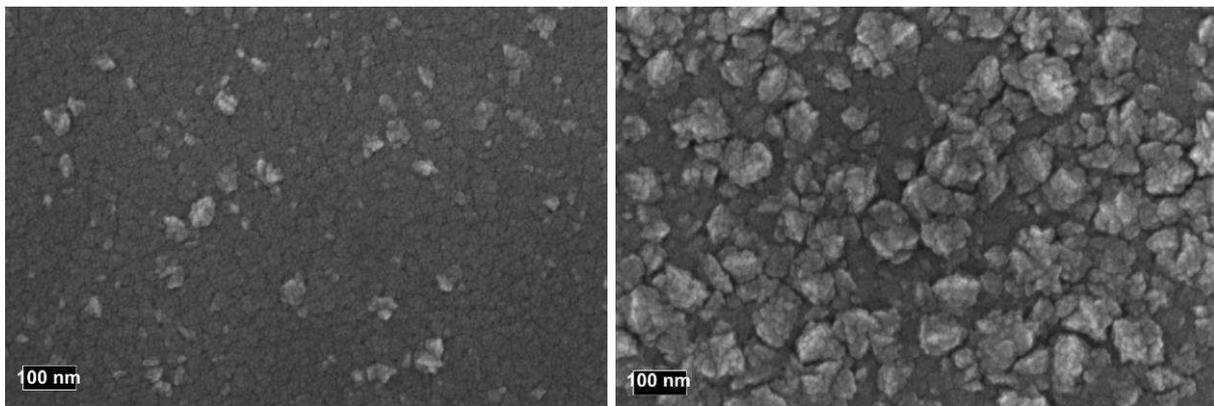
	$p_{\text{ges}}=\text{const.}$ $p_{\text{O}_2}$ steigt	$p_{\text{ges}}$ steigt $p_{\text{Ar}}:p_{\text{O}_2}=\text{const.}$	$p_{\text{ges}}$ steigt $p_{\text{O}_2}=\text{const.}$
Säulenanzahl	steigt	sinkt	sinkt
Säulendurchmesser	sinkt	steigt	steigt
$R_a$ -Wert	sinkt	steigt	kein Einfluss
Säulenhöhe	sinkt	steigt	kein Einfluss

**Tabelle 5: Einfluss der Partialdrücke auf die Oberflächenmorphologie**

### *Rasterelektronenmikroskopie (SEM)*

Mit Hilfe der SEM-Abbildungen lassen sich ebenfalls deutliche Unterschiede in der Oberflächen- sowie der Schichtstruktur der Proben erkennen. Diese werden neben dem Sputterdruck auch durch die Schichtdicke sowie die nachfolgende Temperaturbehandlung der Proben stark beeinflusst.

In Abb. 20 sind zwei Proben gegenüber gestellt, die mit dem gleichen Sputterdruck abgeschieden wurden, sich aber in der  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke deutlich unterscheiden. Die Oberfläche der Probe mit geringer Schichtdicke erscheint recht glatt, während die dickere Schicht deutlich rauer ist. Die abgebildeten Strukturen an der Probenoberfläche werden mit höherer Schichtdicke deutlich größer.



**Abb. 20:** Proben mit gleichem Sputterdruck ( $p = 2,1 \cdot 10^{-2}$  mbar) abgeschieden; Schichtdicken links 100 nm, rechts 250 nm

Der Einfluss einer nachfolgenden Temperprozedur auf die Oberflächenmorphologie der Schichten ist in Abb. 21 dargestellt. Hier ist auch ein deutlicher Unterschied in der Struktur der Proben im Vergleich zu Abb. 20 zu sehen. Dieser wird durch die wesentlich höhere  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke von etwa 500 nm hervorgerufen, der höhere Abscheidendruck spielt eine eher untergeordnete Rolle. Die Oberfläche der Proben ist deutlich strukturiert, die Agglomerate besitzen eine Ausdehnung im 100 nm-Bereich. Bei den ungetemperten Proben ist bereits eine Substruktur innerhalb der Agglomerate sichtbar, die nach der Temperprozedur noch deutlicher wird. Weiterhin erscheinen die getemperten Proben poröser, die einzelnen Agglomerate sind deutlich voneinander getrennt. Dies würde bedeuten, dass die Oberfläche der Schichten nach der Temperung deutlich zunehmen müsste, was eine höhere photokatalytische Aktivität zur Folge haben sollte.

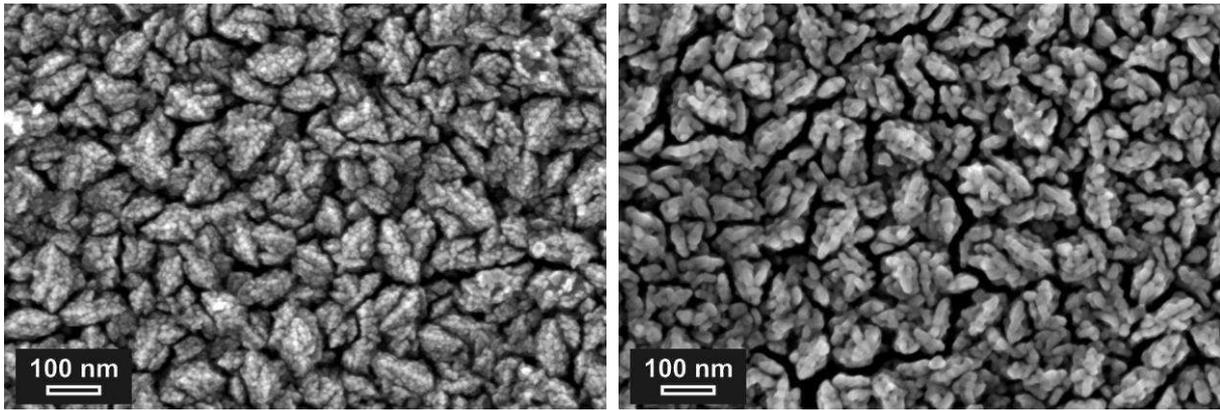


Abb. 21: Proben mit gleichem Sputterdruck ( $p = 3,0 \cdot 10^{-2}$  mbar) und gleicher Schichtdicke (etwa 500 nm), links ungetempert und rechts getempert

Der Einfluss des Sputterdrucks auf die Oberflächenmorphologie ist in den SEM-Aufnahmen noch deutlicher zu sehen, als dies die AFM-Untersuchungen gezeigt haben. In Abb. 22 sind zwei Proben mit etwa gleicher Schichtdicke gegenübergestellt, die sich im verwendeten Sputterdruck um mehr als eine Größenordnung unterscheiden. Beide Oberflächen zeigen eine kristalline Struktur, wobei die mit höherem Druck abgeschiedene Schicht poröser erscheint und scheinbar aus Agglomeraten besteht, die eine Substruktur erkennen lassen. Bei der mit geringem Abscheidendruck hergestellten Probe ist eine solche Substruktur nicht erkennbar.

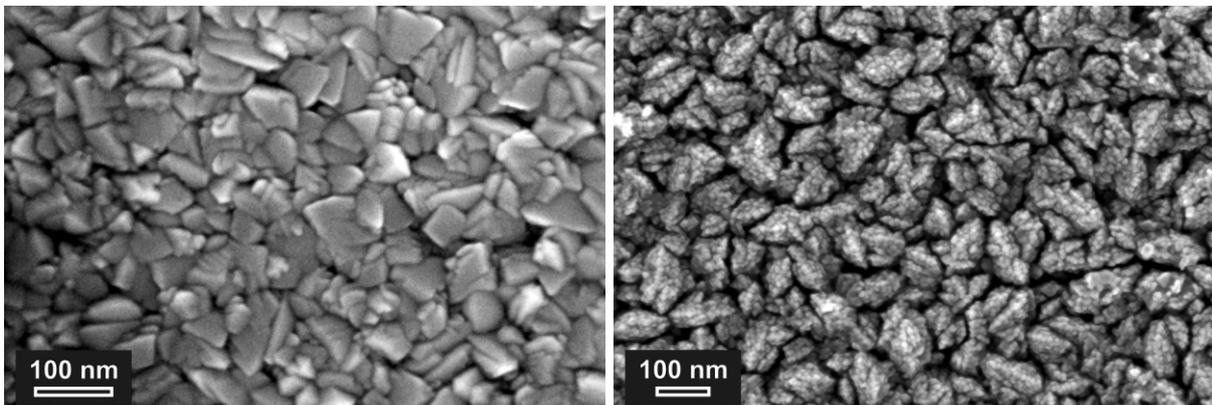


Abb. 22: Oberflächen von ungetemperten Proben gleicher Schichtdicke, die mit unterschiedlichem Sputterdruck abgeschieden wurden (links:  $1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar, rechts:  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mbar)

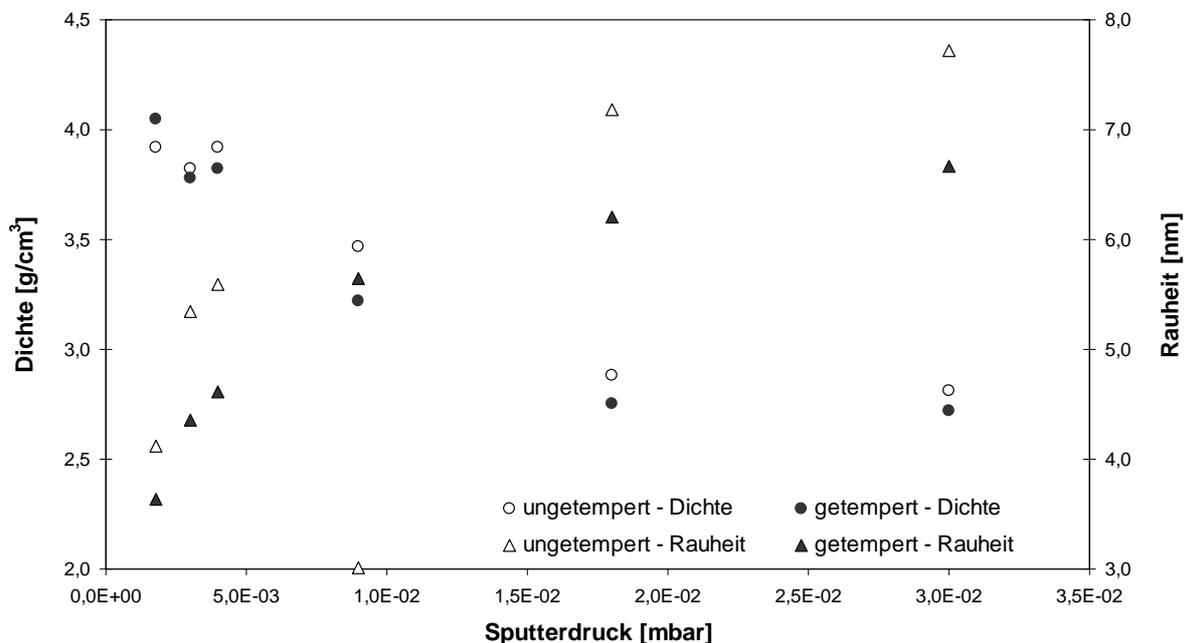
Die Auswertung der SEM-Querschnittsaufnahmen von  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die mit unterschiedlichem Sputterdruck abgeschieden wurden, lässt folgende Aussagen zu den Kristallitgrößen zu: Die Kristallitgröße sinkt mit steigendem Sputterdruck, während die Kristallite durch die Temperung wachsen. Weiterhin lässt sich eine Erhöhung des

Abstandes zwischen den Kristalliten feststellen, wie in Abb. 20 bereits deutlich sichtbar wird.

Dieser Trend stimmt mit den Ergebnissen der Kristallitgrößenbestimmung mittels Röntgenbeugung und TEM überein.

### Röntgenreflektometrie (XRR)

Mit Hilfe der Röntgenreflektometrie wurden Proben mit unterschiedlichem Abscheidendruck, aber konstantem Sauerstoff : Argon-Verhältnis von 1 : 2 untersucht. Die Auswertung der XRR-Untersuchungen zur Dichte der  $\text{TiO}_2$ -Schichten in Abhängigkeit vom Sputterdruck zeigen, dass mit steigendem Druck die Dichte der  $\text{TiO}_2$ -Schichten abnimmt, siehe Abb. 23. Damit wird die Vermutung, die in der Folge der Auswertung der Peakflächen aus den IR-Messungen gemacht wurde, bestätigt. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Rauheit der Schichten mit dem Sputterdruck zu- sowie nach der Temperprozedur abnimmt. Die nachträgliche Temperung hat auf die Dichte der Proben einen eher geringen Einfluss, tendenziell nimmt die Dichte nach der Temperung eher ab.



**Abb. 23: Zusammenhang zwischen Sputterdruck und Dichte bzw. Rauheit der  $\text{TiO}_2$ -Schichten**

Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Abscheidendruck und Dichte der Schichten haben Mergel et al. [84] für  $\text{TiO}_2$ -Schichten veröffentlicht, die durch reaktive Verdampfung bei unterschiedlichen Drücken hergestellt wurden. Auch hier konnte eine

Abnahme der Dichte mit zunehmendem Sauerstoffdruck gefunden werden. Die Dicke der untersuchten Schichten ist mit 0,9 – 2,4  $\mu\text{m}$  deutlich höher als die in dieser Arbeit untersuchten, weiterhin erfolgte die Abscheidung bei einer Temperatur von 300°C.

#### *Oberflächenbestimmung nach BET*

Abschließend erfolgte zur umfassenden Charakterisierung der Schichtmorphologie die Bestimmung der spezifischen Oberfläche einiger Proben. Dabei wurde die gleiche Serie ausgewählt, an der auch schon die XRR-Untersuchungen stattfanden, allerdings erfolgte hier nur die Untersuchung der getemperten Proben. Die Analysen gestalteten sich recht schwierig, da aufgrund der verwendeten Schichtdicken von 300 nm nur eine geringe Oberfläche zur Messung zur Verfügung stand, obwohl bereits mehrere Proben mit dem gleichen Parametersatz für diese Untersuchung präpariert wurden. Normalerweise wird die spezifische Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{g}$  angegeben. Da die Masse der Schicht jedoch nur etwa 0,16 % der Probenmasse ausmacht, ist fraglich, inwieweit die Wägung einen exakten Wert für sie ergibt. Auch die Angabe in Bezug auf die gesamte Probenmasse (Substrat + Schicht) ist problematisch, da die Wägung zeigte, dass die Masse der Substrate deutlich schwankt. Jedoch war die geometrische Fläche der Proben gleich, so dass es sinnvoll erscheint, die absolut bestimmten Oberflächen miteinander zu vergleichen. Dabei bleibt die Tendenz im Vergleich zur aus der Schichtmasse bestimmten spezifischen Oberfläche gleich, wie in Tabelle 6 zu sehen.

Sputterdruck [mbar]	Oberfläche [ $10^{-3} \text{ m}^2$ ]	spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$1,8 \cdot 10^{-3}$	$68 \pm 4$	$102 \pm 15$
$4,0 \cdot 10^{-3}$	$71 \pm 2$	$97 \pm 13$
$1,8 \cdot 10^{-2}$	$90 \pm 1$	$151 \pm 25$
$3,0 \cdot 10^{-2}$	$100 \pm 1$	$198 \pm 39$

**Tabelle 6: Mittels BET-Methode bestimmte Oberflächen**

Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen, dass die Proben mit steigendem Sputterdruck eine größere Oberfläche aufweisen. Dies bestätigt die Vermutung, die bereits bei der Auswertung der Ergebnisse der SEM-Untersuchung aufgestellt wurde. Das Verhältnis von geometrischer zu tatsächlicher Oberfläche liegt bei 1:30 bis 1:50.

Zur Einordnung dieser spezifischen Oberflächen sind in der folgenden Tabelle Literaturwerte für unterschiedliche TiO<sub>2</sub>-Nanopulver sowie -Schichten aufgeführt:

Probenmaterial	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Quelle
Degussa P25 Nanopulver	50	[85]
Hombikat UV100	277	[86]
TiO <sub>2</sub> Spin-Coating Schichten	280	[87]
TiO <sub>2</sub> Sol-Gel Schichten	3 - 346	[88]
SOLECTRO-TiO <sub>2</sub> -Schichten	40 - 52	[47]

**Tabelle 7: Vergleich der Literaturwerte für spezifische Oberflächen von TiO<sub>2</sub>-Pulvern und Schichten**

Aus Tabelle 7 wird deutlich, dass die Werte für die spezifischen Oberflächen sowohl von TiO<sub>2</sub>-Pulvern als auch unterschiedlich hergestellten TiO<sub>2</sub>-Schichten einen großen Bereich überspannen. Die eigenen Ergebnisse liegen im Mittelfeld dieser Werte.

### 3.4.3. Optische Eigenschaften

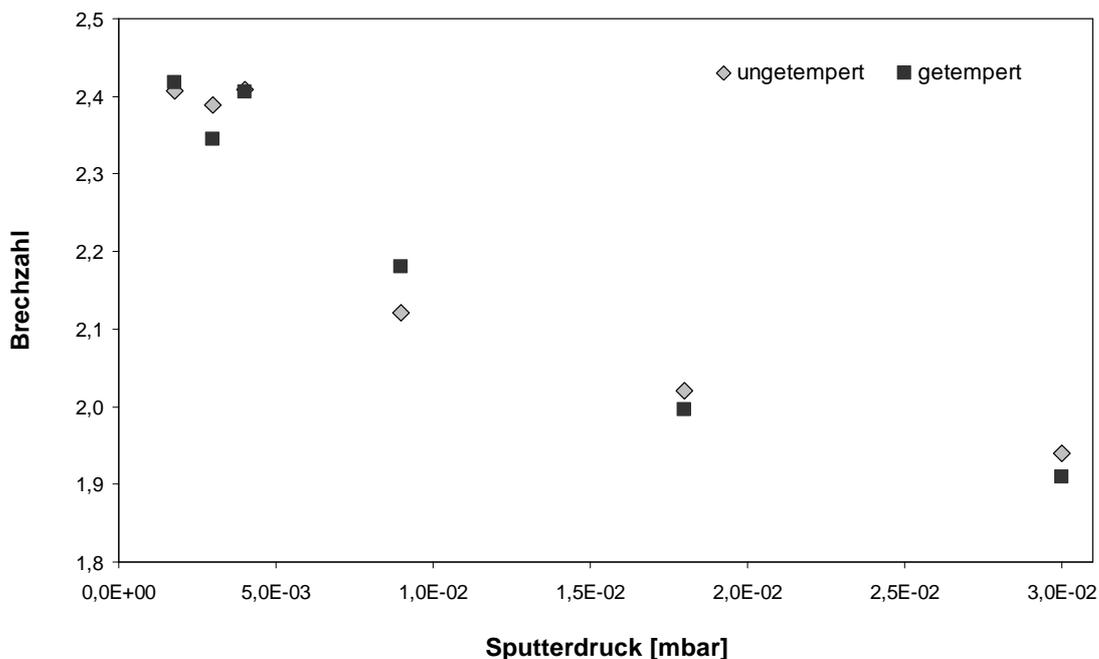
Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichtsysteme erfolgte mittels Ellipsometrie und UV-VIS-Spektroskopie. Auch hier wurde der Einfluss von Schichtdicke, Sputterdruck und nachträglicher Temperung der Proben untersucht.

#### *Ellipsometrie*

Mit Hilfe der Ellipsometrie wurde die Brechzahl der TiO<sub>2</sub>-Schicht bestimmt, weiterhin erfolgte die Überprüfung der Schichtdicke sowie an ausgewählten Proben die Bestimmung der Dicke einer porösen Deckschicht. Diese lässt sich bei der Ellipsometrie durch die Wahl geeigneter Modelle, im speziellen Fall einer effective medium approximation (EMA), simulieren. Die theoretische Annahme für dieses Modell besteht darin, dass die zu untersuchende Schicht aus einem Hauptmedium und Einschlüssen mit definierbaren Eigenschaften aufgebaut ist. Im hier angewandten Fall handelt es sich bei den Einschlüssen um Luft. Das optische Verhalten kann dann über den Weg der Effektivmedium-Näherung berechnet werden. Als Methoden stehen die Näherungen nach Maxwell-Garnett, Lorentz-Lorenz oder Bruggeman zur Verfügung. Der wesentliche Unterschied der Modelle liegt dabei in der Wahl des Hauptmediums.

Die Analyse von Schichten, die mit unterschiedlichem Sputterdruck, aber gleichem Druckverhältnis Sauerstoff : Argon abgeschieden wurden, zeigt einen deutlichen Zusammenhang zwischen Druck und Brechzahl. Dagegen scheint die nachträgliche Temperung keinen Einfluss auf die Brechzahl zu besitzen.

Wie Abb. 24 zeigt, sinkt die Brechzahl deutlich mit steigendem Abscheidedruck. Ein solcher Zusammenhang wurde bereits von verschiedenen Autoren in der Literatur beschrieben [45, 75]. Für die der Abb. 24 zugrundeliegenden Berechnungen der Brechzahl wurde ein  $\text{TiO}_2$ -Einschichtmodell ohne Effektivmedium-Näherung angenommen. Dadurch spiegelt sich die mit steigendem Druck poröser werdende Schicht direkt in der Brechzahl der  $\text{TiO}_2$ -Schicht als Effektivbrechzahl wider. Grund dafür ist, dass mit dem Druck die Porosität ansteigt sowie die Kristallinität der Schichten abnimmt, wie die Untersuchungen mittels IR und XRD gezeigt haben.



**Abb. 24: Brechzahl bei 550 nm in Abhängigkeit vom Sputterdruck**

Weiterhin ist eine Korrelation zwischen Brechzahl und den Kristallphasen in den Schichten möglich, da der Wert für Rutil höher liegt als der für Anatas [82].

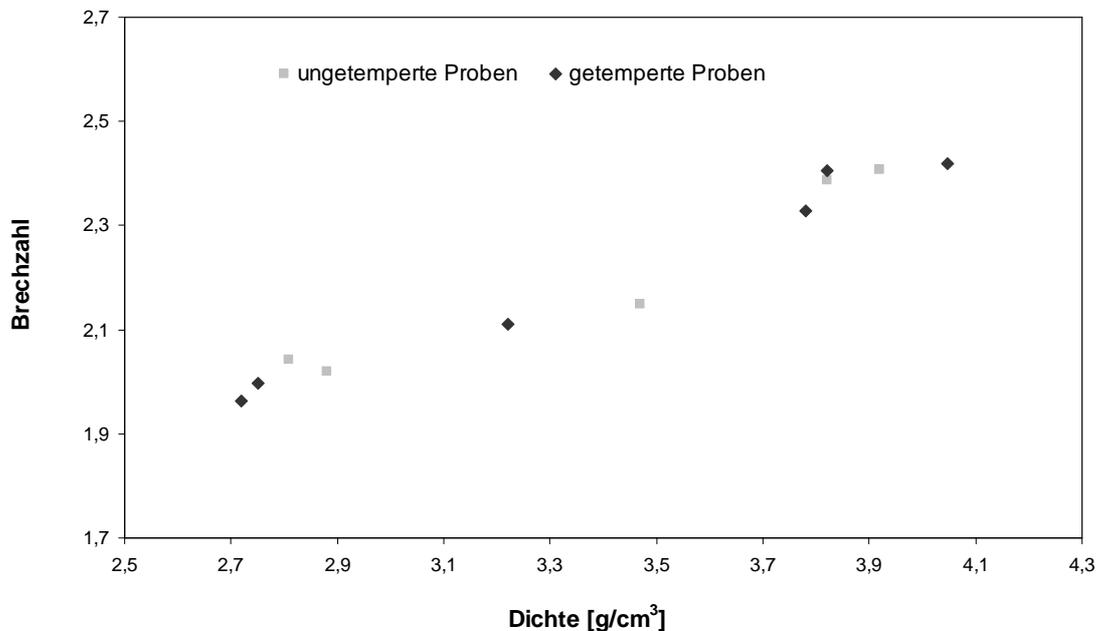
Zur Bestimmung der Rauheit der Schichten mit Hilfe der Software SpectraRay II wurde die Maxwell-Garnett-Näherung verwendet. Die Untersuchung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten unterschiedlicher Dicke zeigte, dass ab etwa 100 nm der obere Teil der Beschichtung mit einer Effektivmedium-Näherung als poröse Schicht sehr gut be-

schrieben werden kann. Bei weiterer Zunahme der Schichtdicke steigt die Ausdehnung des porösen Films stark an, wie die Werte in Tabelle 8 zeigen.

TiO <sub>2</sub> -Schichtdicke [nm]	55	110	170	370
poröser Schichtteil [nm]	0	9	48	91

**Tabelle 8: Zusammenhang zwischen TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke und porösem Anteil der Schicht**

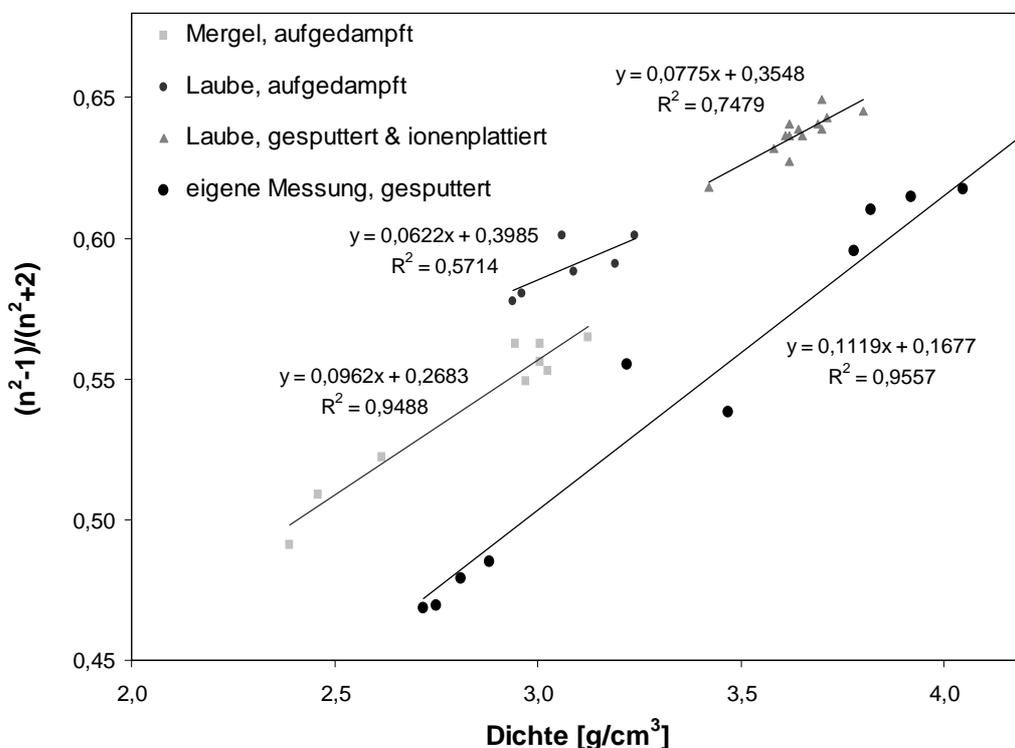
Stellt man, wie in Abb. 25 gezeigt, die Brechzahl der mit unterschiedlichem Sputterdruck abgeschiedenen Proben in Abhängigkeit der Dichte dar, so zeigt sich, dass die Brechzahl mit steigender Dichte der TiO<sub>2</sub>-Schicht zunimmt. Ein solcher linearer Zusammenhang wurde bereits in [89] dargestellt.



**Abb. 25: Zusammenhang zwischen Dichte und Brechzahl bei 550 nm**

Die Zusammenhänge zwischen Dichte und Brechzahl werden in der Literatur häufig mit Hilfe eines Lorentz-Lorenz-Plots aufgetragen [84, 90, 91]. Auch hier ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. In Abb. 26 sind eigene Werte im Vergleich zu Ergebnissen aus der Literatur dargestellt. Während die Resultate von Laube et al. [90] in einem relativ kleinen Dichtebereich liegen, überspannen die von Mergel et al. [84] sowie die eigenen Werte einen relativ großen Bereich. Der lineare Fit liefert für die eigenen Ergebnisse den höchsten Anstieg, aber den kleinsten Wert für den Schnittpunkt mit der y-Achse. Oft wird die molekulare Polarisierbarkeit aus dem Anstieg des Lorentz-

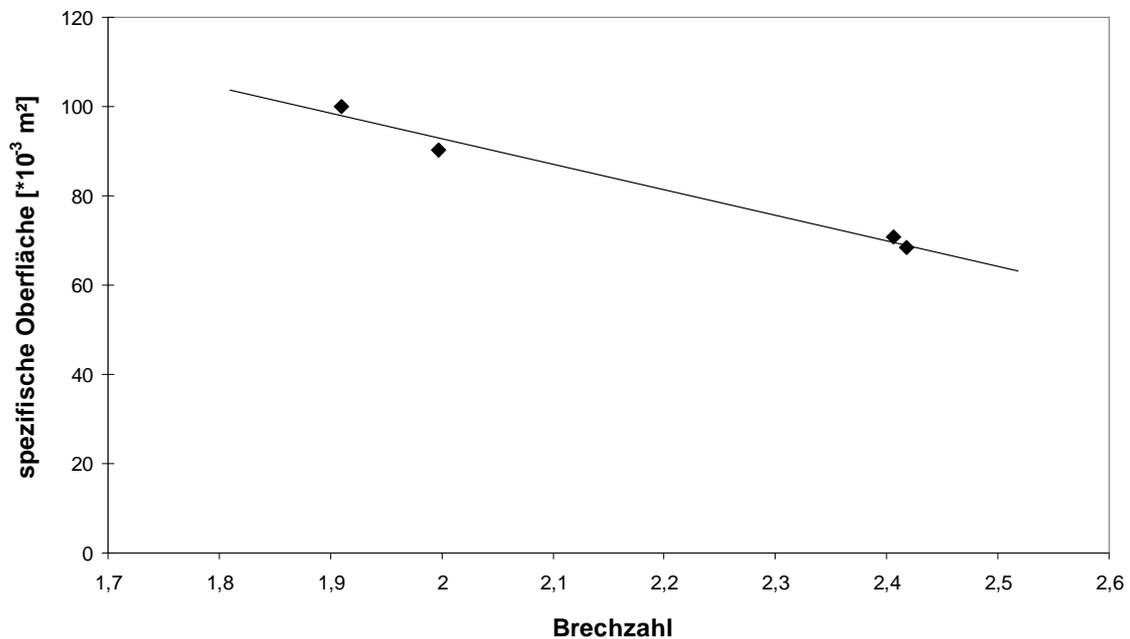
Lorenz-Plots nach der Clausius-Mosotti-Beziehung berechnet. Dies ist allerdings, wie bereits bei Mergel et al. [84, 91] ausgeführt, hier nicht möglich. Für eine solche Berechnung wäre ein linearer Fit durch den Koordinatenursprung notwendig, der jedoch die experimentellen Daten nicht beschreiben würde. Die Dichte in der klassischen Lorentz-Lorenz-Beziehung bezieht sich auf ein homogenes Medium mit einheitlicher Polarisierbarkeit. Dünne Schichten besitzen aber, wie bereits in 2.4.3. in den unterschiedlichen Strukturzonenmodellen dargestellt und in 3.4.2. an den Untersuchungen eigener Proben gezeigt wurde, eine ausgeprägte kolumnare Mikrostruktur, und die Dichte wird durch die Porosität bestimmt. Damit sind die Annahmen, die dieser Theorie zugrunde liegen, nicht erfüllt.



**Abb. 26: Vergleich der eigenen und Literaturwerte in einem Lorentz-Lorenz-Plot, Literaturdaten aus [84, 90]**

Weiterhin ist ein linearer Zusammenhang zwischen Brechzahl und BET-Oberfläche der Schichten zu erkennen, wie in Abb. 27 dargestellt. Für die mit geringem Sputterdruck abgeschiedenen Schichten bedeutet das, sie besitzen eine höhere Brechzahl und Dichte sowie eine geringere effektive Oberfläche im Vergleich zu den mit hohem Druck gesputterten Proben. Aus den SEM-Aufnahmen wurden bereits die Un-

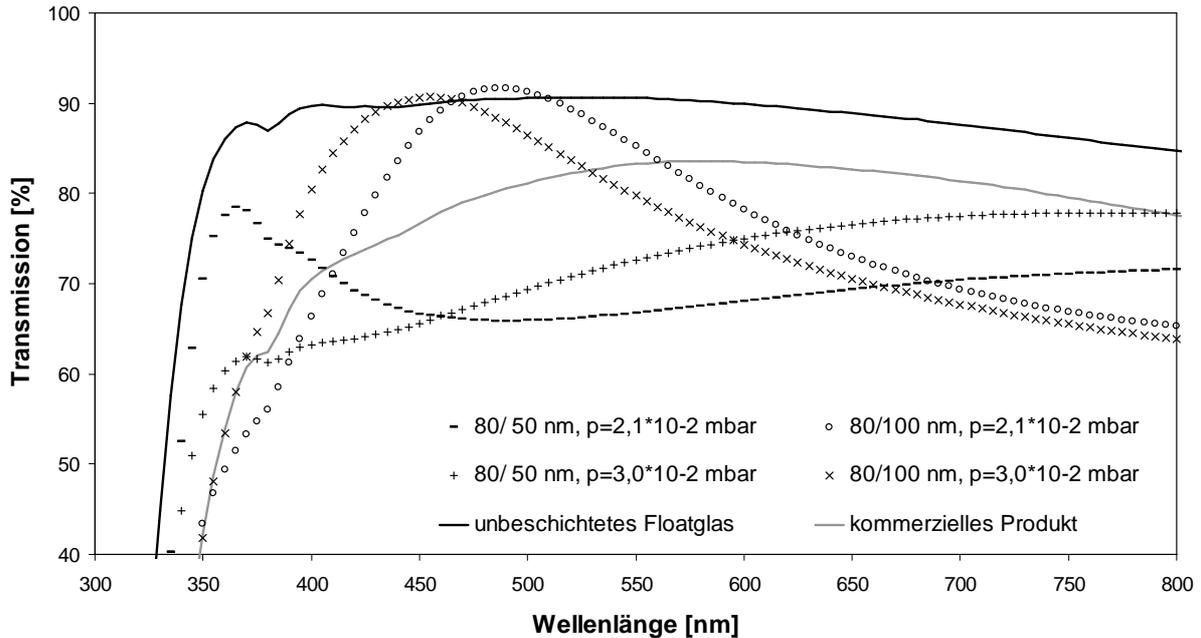
terschiede in der Porosität der  $\text{TiO}_2$ -Schichten ersichtlich, welche diesen Zusammenhängen zugrunde liegen.



**Abb. 27: Korrelation zwischen Brechzahl und spezifischer Oberfläche der mit unterschiedlichem Sputterdruck abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit gleicher Dicke**

### *UV-VIS-Spektroskopie*

Die Auswirkungen der Abscheideparameter Sputterdruck und  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke auf die Transmission der Proben sei beispielhaft in Abb. 28 dargestellt. Dazu wurden eine unbeschichtete Floatglasprobe, ein kommerziell erhältliches Produkt sowie unterschiedliche Proben mit  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schichtsystemen untersucht. Es ist erkennbar, dass bei optimaler Wahl der Schichtdicken eine schmalbandige Transmissionserhöhung gegenüber dem unbeschichteten Floatglas möglich ist. Diese liegt jedoch für den Einsatz als Deckglas für Solarmodule in einem zu engen Wellenlängenbereich.

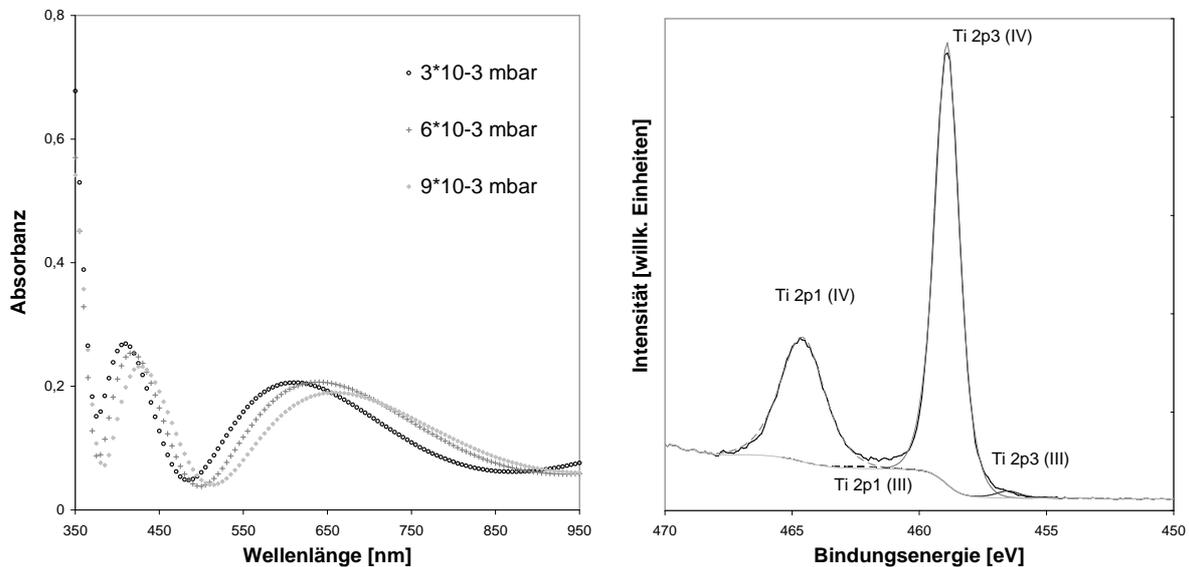


**Abb. 28: Vergleich der Transmission im sichtbaren Spektralbereich von 4 mm Floatglas ohne bzw. mit  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Beschichtung sowie eines kommerziell erhältlichen Produktes**

Die UV-VIS-Spektroskopie wurde weiterhin eingesetzt, um festzustellen, ob sich damit die aufgrund der IR-Untersuchung vermutlich in der  $\text{TiO}_2$ -Schicht enthaltenen  $\text{Ti}^{3+}$ -Fehlorderungen nachweisen lassen. Dazu wurden die Spektren in Absorbanz aufgenommen. Aus der Literatur ist bekannt, dass  $\text{Ti}^{3+}$  im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbiert. Das Absorptionsmaximum liegt bei  $\sim 600$  nm und kann, abhängig von der Probenpräparation, um  $+200$  bzw.  $-100$  nm verschoben sein [92]. Publierte Werte für den  $\text{Ti}^{3+}$ -Peak liegen z.B. bei 530 nm für  $\text{Ti}^{3+}$  in Gläsern [93], bei 600 nm in feuchtem  $\text{TiO}_2$ -Gel bzw. 640 nm in Gel-basierten organisch-anorganischen Hybriden [92] sowie bei 730 nm in Rutil-Einkristallen [94]. Die Untersuchung an Rutil-Einkristallen zeigte weiterhin einen scharfen Peak bei 430 nm, der bereits erwähnte Peak bei 730 nm ist dagegen recht breit [94]. Die UV-VIS-Spektren der  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichten auf Glas, mit unterschiedlichen Sputterdrücken abgeschieden, zeigen ebenfalls zwei Peaks, siehe Abb. 29 links. Dabei erfolgt mit sinkendem Abscheidendruck eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima. Die Werte für die Peaks liegen bei 420 - 430 nm bzw. 640 - 660 nm und können damit  $\text{Ti}^{3+}$  zugeschrieben werden.

Die Anwesenheit von  $\text{Ti}^{3+}$  wurde weiterhin mittels XPS-Messungen untersucht. Diese zeigen einen, allerdings im Vergleich zu  $\text{Ti}^{4+}$  doch sehr geringen,  $\text{Ti}^{3+}$ -Anteil in den untersuchten Schichten, wie in Abb. 29 rechts zu sehen ist. Darin ist das gemessene

XPS-Spektrum sowie die daran gefitteten Titan-Peaks für die mit  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar Sputterdruck abgeschiedenen Probe dargestellt. Die  $Ti^{4+}$  zugehörigen Peaks zeigen eine sehr hohe Intensität im Vergleich zu den  $Ti^{3+}$  zugeordneten, die minimal erscheinen. Allerdings ist am  $Ti\ 2p^3$  - Peak eine Schulter hin zu niedrigeren Bindungsenergien zu sehen, die  $Ti^{3+}$  zuzuordnen ist.



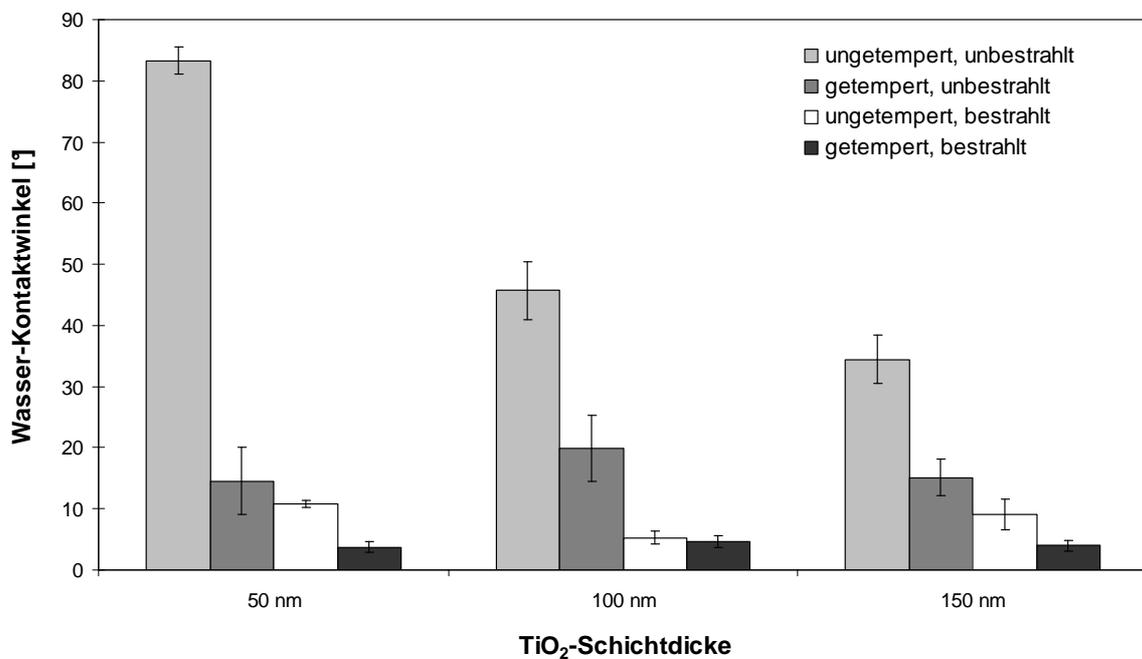
**Abb. 29:** links: UV-VIS- und rechts: XPS-Spektren von  $TiO_2$ -Schichten, Untersuchung auf Anwesenheit von  $Ti^{3+}$  in den Schichten

Die aus den IR-Spektren abgeleitete Vermutung, dass in den  $TiO_2$ -Schichten geringe Mengen  $Ti^{3+}$  enthalten sind, wird damit bestätigt.

#### 3.4.4. Benetzungsverhalten

Das Benetzungsverhalten der  $TiO_2$ -Schichten ist im Hinblick auf ihre selbstreinigenden Eigenschaften sehr wichtig, da diese durch das Zusammenspiel von Hydrophilie und photokatalytischer Aktivität der Schichten zustande kommen. Wie bereits unter Punkt 2.2.1. erläutert wurde, sind die  $TiO_2$ -Schichten erst nach Bestrahlung mit UV-Licht hydrophil. Daher erfolgte die Bestimmung des Wasser-Kontaktwinkels der Proben im Ausgangszustand sowie nach 5-stündiger UV-Bestrahlung. Vor der Messung wurden die Proben einige Tage dunkel gelagert, um eine eventuelle Aktivierung der Oberflächen wieder abklingen zu lassen, da bekannt ist, dass die durch kurzzeitige Bestrahlung aktivierte Hydrophilie über einen recht langen Zeitraum anhält [95]. Weiterhin sind die Proben im Ausgangszustand auch durch das Sputtern sowie die Temperprozedur selbst hydrophil, auch dieser Effekt klingt nach der Dunkellagerung ab.

Das Benetzungsverhalten der Schichten wurde in Abhängigkeit unterschiedlicher Parameter untersucht. Zunächst war interessant, wie sich die Schichtdicke und die nachträgliche Temperung auf den Wasser-Kontaktwinkel auswirken. Die Ergebnisse sind in Abb. 30 dargestellt. Dabei ist deutlich sichtbar, dass die Schichtdicke sowie die nachträgliche Temperung einen starken Einfluss auf den Wasser-Kontaktwinkel besitzen. Sowohl mit steigender TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke als auch durch eine nachfolgende Temperung kann der Kontaktwinkel der unbestrahlten Proben bereits deutlich reduziert werden, wobei nach der Temperung kein Schichtdickeneffekt mehr sichtbar ist. Nach der UV-Bestrahlung sind die Kontaktwinkel kleiner als 10°, hier sollten keine Unterschiede mehr diskutiert werden, da in diesem Bereich die Grenze der Methode erreicht ist.



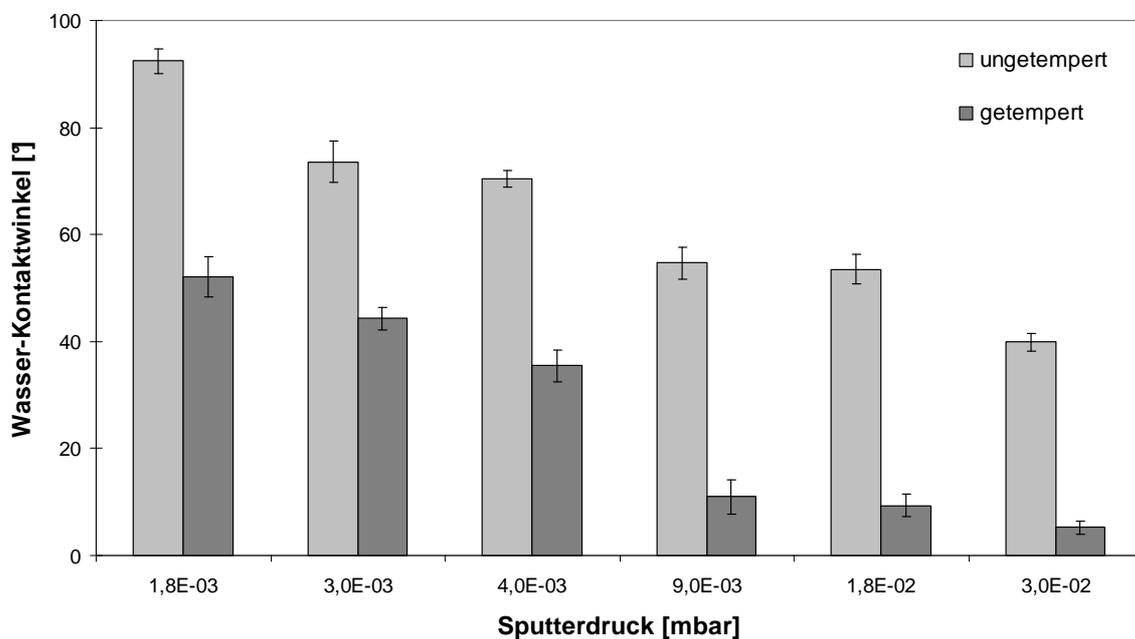
**Abb. 30: Einfluss von Schichtdicke, Temperung und UV-Bestrahlung auf den Wasser-Kontaktwinkel, Abscheidedruck bei allen Proben  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mbar**

Um nun weiterhin die Wirkung des Sputterdrucks auf die Hydrophilie der Schichten zu überprüfen, wurden Proben mit gleicher Dicke der TiO<sub>2</sub>-Schicht von etwa 250 nm untersucht, da offensichtlich in diesem Bereich der Einfluss der Schichtdicke deutlich geringer wird als zwischen 50 und 100 nm.

Hier zeigt sich, dass der Kontaktwinkel stark vom Sputterdruck der Schichten abhängt, wie in Abb. 31 zu sehen ist. Eine Erhöhung des Sputterdrucks um eine Größenordnung bewirkt dabei im untersuchten Druckbereich eine Verringerung des Kon-

taktwinkels um etwa  $35^\circ$ . Auch hier zeigt sich der Einfluss der nachträglichen Temperung. Dabei bleibt auch nach der Temperaturbehandlung der Zusammenhang zwischen Druck und Kontaktwinkel bestehen.

Es ist festzustellen, dass die mit geringem Sputterdruck abgeschiedenen Schichten, bei denen der Kontaktwinkel am höchsten ist, laut den Röntgenuntersuchungen neben Anatas auch die Kristallphase Rutil enthalten. Es ist besonders auffällig, dass diese Proben auch nach der Temperung einen deutlich größeren Wasser-Kontaktwinkel besitzen als die Proben, in denen die  $\text{TiO}_2$ -Schicht nur die Anatas-Phase enthält.



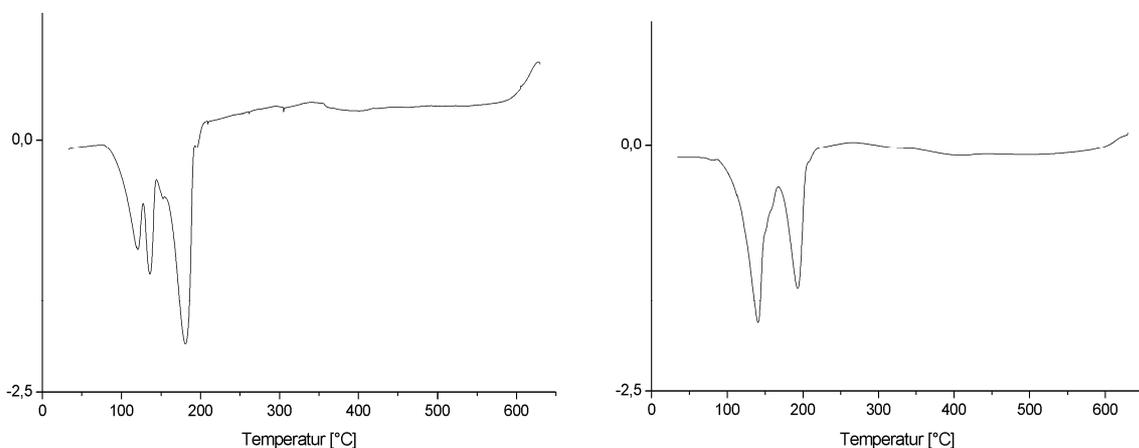
**Abb. 31: Abhängigkeit des Wasser-Kontaktwinkels vom Sputterdruck bei gleicher Schichtdicke und konstantem Sauerstoff : Argon-Verhältnis**

Aus der Literatur ist zum einen bekannt, dass an der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  unterschiedliche Wasser- und Hydroxylspezies vorhanden sind [96, 97, 98], zum anderen werden dort recht unterschiedliche Wasser-Kontaktwinkel für  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit Abweichungen bis  $50^\circ$  gefunden [16, 17, 18, 35, 99]. Einige Autoren untersuchten den Kontaktwinkel auch an Rutil-Einkristallen, und stellten dabei für verschiedene kristallografische Ebenen ein abweichendes Benetzungsverhalten fest [17, 18]. Watanabe et al. fanden heraus, dass die hydrophile Oberfläche auf Rutil nicht gleichförmig ist, sondern aus Domänen besteht, die sich entlang der spezifischen Kristallrichtung der Rutil-Oberfläche ausbreiten [18]. Sie führen die Unterschiede der Wasser-Kontakt-

winkel daher auf die Struktur der Oberfläche zurück, im Speziellen auf die Anwesenheit von zweifach koordinierten Sauerstoff-Atomen. Demnach ist der verbrückende Sauerstoff an der Oberfläche reaktiver als der dreifach koordinierte Sauerstoff im Bulk. Somit ist der Wasser-Kontaktwinkel an den kristallografischen Ebenen mit einem hohen Anteil von zweifach koordinierten Sauerstoff-Atomen geringer. Diese These stimmt gut mit den Untersuchungsergebnissen von Henderson [100] überein, wonach die Rutil (100) Oberfläche, welche eine höhere Anzahl an Brückensauerstoff besitzt als die (110) Fläche, eine höhere Aktivität als diese bei der Dissoziation von Wasser zeigt.

Zur Hydrophilie auf Anatas-Oberflächen existieren nicht solche detaillierten Untersuchungen, allerdings besitzt Anatas an der (101) Oberfläche zweifach koordinierte Brückensauerstoffatome, ebenso an der (001) Oberfläche [11]. In der Dissertation von Vormoor [23] wurde das hydrophile Verhalten u.a. an Anatas (111) Oberflächen untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich die Superhydrophilie an polykristallinen Anatas-Schichten schneller einstellt als an der (111) Einkristallfläche. Ein Unterschied im Benetzungsverhalten zwischen Anatas (111)- und Rutil (110) Oberflächen konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Mit Hilfe der DSC wurden Proben untersucht, von denen bekannt ist, dass sie nur die Kristallphase Anatas bzw. sowohl Anatas als auch Rutil enthalten. Dabei sollte untersucht werden, ob die verschiedenen Kristallmodifikationen unterschiedlich fest gebundene Wasser- bzw. Hydroxylspezies an der Oberfläche besitzen, wie dies aufgrund der Literatur zu vermuten wäre.



**Abb. 32: DSC-Kurven von getemperten Proben mit Rutil-Anatas-Gemisch (links) und reiner Anatas-Phase (rechts)**

Wie in Abb. 32 zu sehen ist, unterscheiden sich die DSC-Kurven für Proben mit einer Mischung der beiden Kristallphasen Rutil und Anatas sowie der reinen Anatas-Phase deutlich. Beide Kurven zeigen im Temperaturbereich bis 200°C endotherme Peaks, die unterschiedlich gebundenen Wasser- bzw. OH-Spezies zuzuordnen sind. Weiterhin ist am oberen Ende des Messbereichs in beiden Kurven ein beginnender exothermer Peak zu sehen, dabei handelt es sich um den Kristallisationspeak der Rutilphase. Eine quantitative Auswertung dieses Peaks ist nicht möglich. Die Zuordnung der endothermen Peaks erfolgt in Tabelle 9, dabei wurde jeweils die Onset-Temperatur zur Auswertung herangezogen.

<b>T<sub>onset</sub></b>	<b>Peakform</b>	<b>Zuordnung</b>
<b>Rutil-Anatas-Gemisch:</b>		
95°C	asymmetrisch	H <sub>2</sub> O an Rutil koordiniert [101], Überlagerung durch an Anatas koordiniertes H <sub>2</sub> O [96, 98]
125°C	symmetrisch	terminal gebundene OH-Spezies an Anatas [96]
155°C	asymmetrisch	OH-Spezies an Rutil [100], Überlagerung durch verbrückende OH-Spezies an Anatas [96]
<b>Anatas:</b>		
112°C	asymmetrisch	H <sub>2</sub> O an Anatas koordiniert, Überlagerung durch terminal gebundene OH-Spezies an Anatas [96, 98]
170°C	symmetrisch	verbrückende OH-Spezies an Anatas [96]

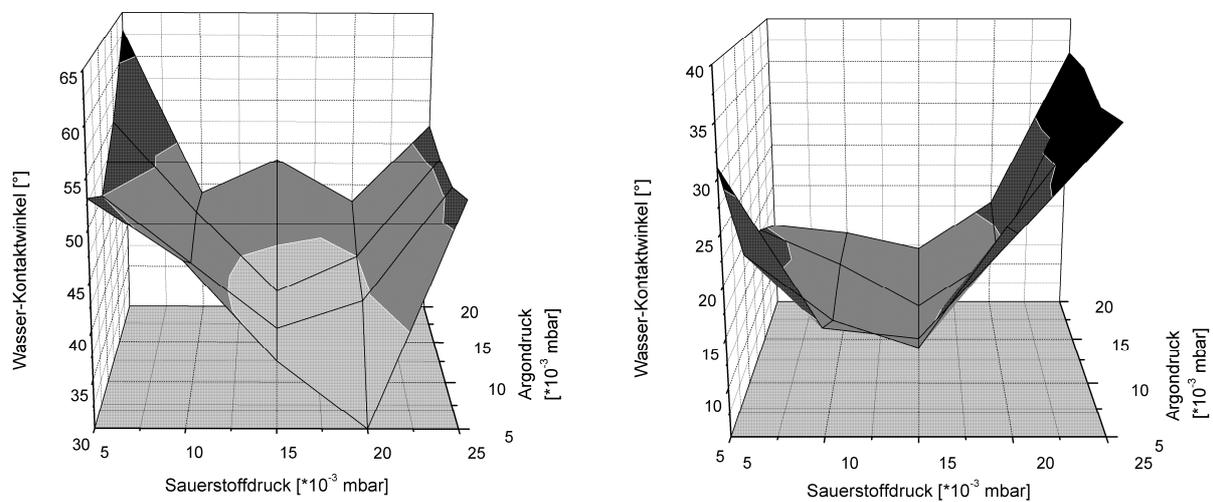
**Tabelle 9: Peakzuordnung der DSC-Kurven**

In der Literatur werden jeweils zwei unterschiedlich gebundene Arten von Wassermolekülen an Rutil bzw. Anatas sowie ebenfalls zwei verschiedene Arten von OH-Gruppen an den einzelnen Kristallmodifikationen beschrieben. Eine eindeutige Zuordnung fällt schwer, da offenbar eine Überlagerung der Banden vorliegt. Aufgrund der Peakform und ihrer Intensität sowie der Onset-Temperaturen im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Temperaturabhängigkeiten wurde versucht, eine plausible Zuordnung zu treffen.

Da die TiO<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit von den enthaltenen Kristallphasen unterschiedliche OH-Gruppen aufweisen, ist davon auszugehen, dass die in Abb. 31 dargestellte Abnahme des Wasser-Kontaktwinkels mit steigendem Sputterdruck im Wesentlichen auf die strukturellen Änderungen durch die unterschiedlichen Kristallpha-

sen zurückzuführen sind. Weiterhin steigt auch die Rauheit der Proben mit steigendem Sputterdruck sowie mit zunehmender Schichtdicke an, wie bereits in 3.4.2. ausgeführt, während der Wasser-Kontaktwinkel abnimmt. Eine Erhöhung der Rauheit bewirkt also eine bessere Benetzung der Proben.

Um zu überprüfen, ob auch ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und dem Sauerstoff : Argon-Verhältnis besteht, erfolgte die Aufstellung einer Matrix, innerhalb derer eine Vielzahl von Proben präpariert und untersucht wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 33 dargestellt:



**Abb. 33: Veränderung des Wasser-Kontaktwinkels bei Variation von Sauerstoff- und Argondruck, TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke etwa 250 nm. Links: ungetempert, rechts: getempert**

Daraus lässt sich recht gut erkennen, dass es einen optimalen Druckbereich gibt, in dem der Wasser-Kontaktwinkel ohne zusätzliche Temperung oder Bestrahlung zwischen 30 und 40° liegt. Eine Abhängigkeit vom Partialdruckverhältnis ist dabei nicht ersichtlich. Dagegen fällt auf, dass die niedrigsten Wasser-Kontaktwinkel in einem Bereich auftreten, in dem der Sauerstoff-Partialdruck zwischen 15 - 20·10<sup>-3</sup> mbar liegt, während der Argon-Partialdruck im Bereich unter 20·10<sup>-3</sup> mbar keinen Einfluss zu besitzen scheint. Durch Temperung wird der Kontaktwinkel der Proben noch weiter verringert, dabei bleibt auch hier die Druckabhängigkeit im Wesentlichen unverändert [102].

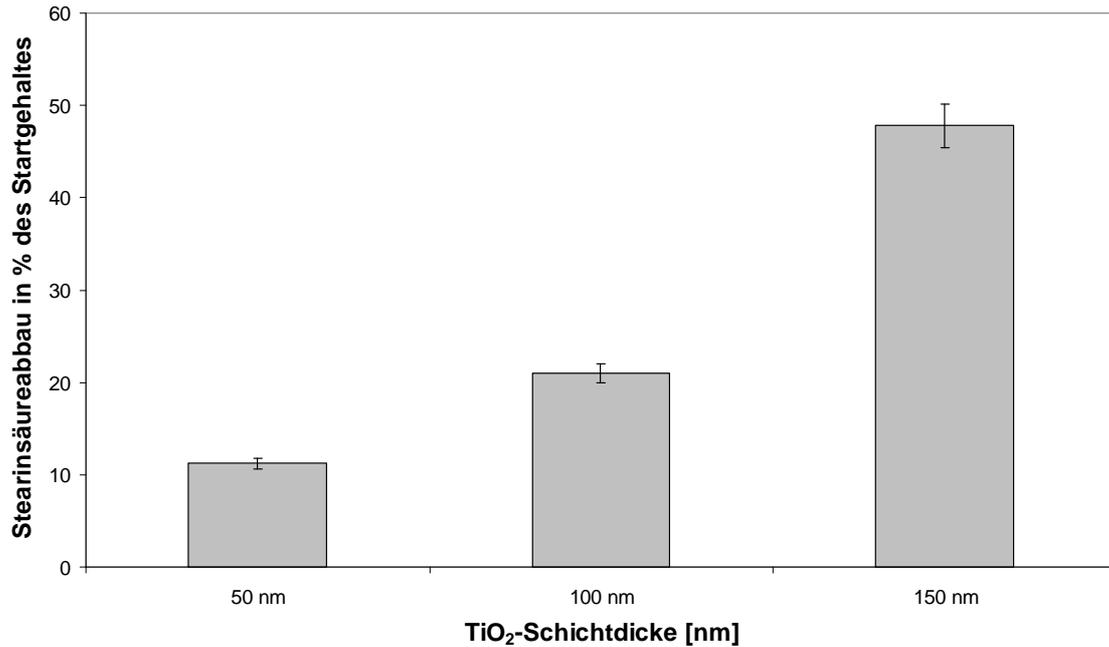
### 3.4.5. Photokatalytische Aktivität

Zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von TiO<sub>2</sub>-Schichten werden in der Literatur eine Vielzahl von Verfahren beschrieben, die teilweise recht aufwendig sind, z.B. UV-VIS-Untersuchungen der Zersetzung von Methylenblau [42, 103], Gaschromatographie von Acetaldehyd [104] oder auch die Fluoreszenzabfallmessung von organischen fluoreszierenden Farbstoffen [105]. Während der Erstellung dieser Arbeit wurde vom DIN-Normungsausschuss der Entwurf für eine Norm zur Messung der photokatalytischen Aktivität erstellt [106], der sich allerdings durch einen komplizierten und sehr aufwendigen Messaufbau auszeichnet.

In dieser Arbeit wurde die ebenfalls aus vielen Veröffentlichungen [107, 108, 109] bekannte Untersuchung des Abbaus von Stearinsäure unter UV-Bestrahlung, im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Produkt, als Test zur Bestimmung der Aktivität ausgewählt. Dadurch ist zum einen eine relativ unkomplizierte Messung möglich, zum anderen ist insbesondere auch der Vergleich mit dem Referenzprodukt interessant.

Es wurde zunächst untersucht, ob die photokatalytische Aktivität ebenso wie die Hydrophilie der Schichten eine Abhängigkeit von der TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke sowie einer nachfolgenden Temperprozedur zeigt. Die Kenntnis der Schichtdickenabhängigkeit ist dabei für die Herstellung von Interferenzschichtsystemen von besonderem Interesse, um einen Anhaltspunkt für die einzusetzenden Werte bei der Modellierung des Schichtsystems zu erhalten.

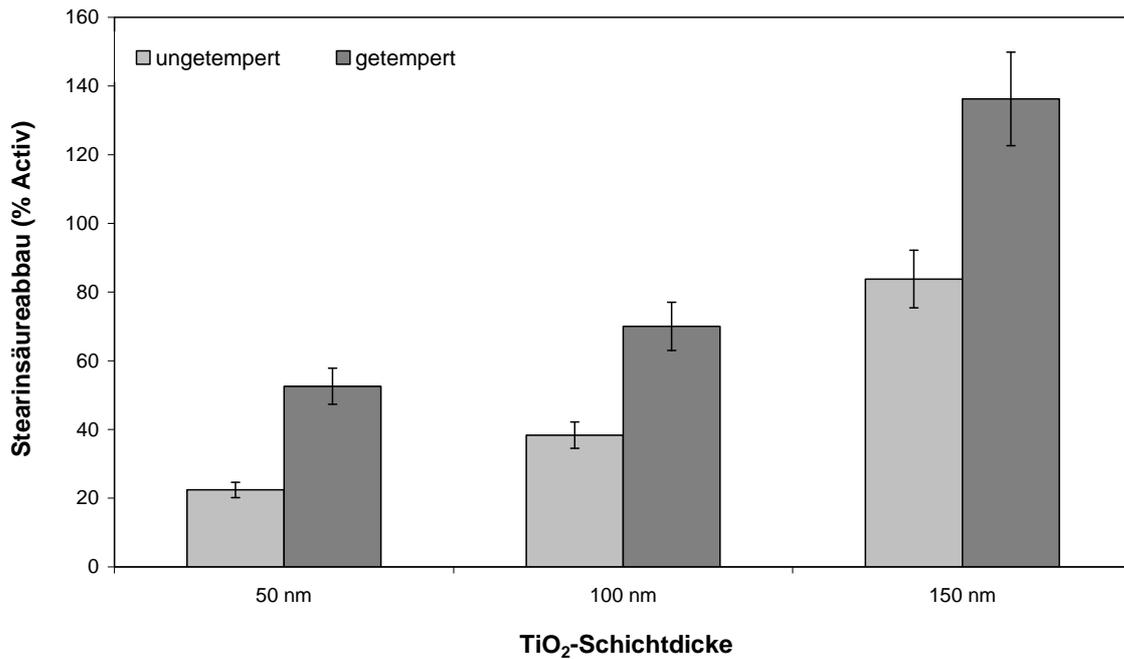
Wie zu erwarten, zeigt sich ein recht deutlicher Zusammenhang zwischen photokatalytischer Aktivität und Schichtdicke. Dabei ist in Abb. 34 zunächst dargestellt, wie sich das Integral über die Peakflächen der C-H-Banden bei 2947 und 2866 cm<sup>-1</sup> verhält. Dazu wurde der prozentuale Wert der Verringerung des Integrals nach einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde, bezogen auf den Ausgangswert, aufgetragen. Um die Werte einordnen zu können, erfolgt die Darstellung in Abb. 35 zusätzlich normiert auf ein Referenzprodukt, dabei handelt es sich um Pilkington Activ™. Zu diesem Produkt wurden bereits einige Ausführungen gemacht, hier soll noch einmal auf die Schichtdicke eingegangen werden, laut [48] beträgt diese 15 nm. Allerdings erfolgt die Herstellung dieser Schichten mit einem anderen Verfahren, nämlich der AP-CVD.



**Abb. 34: Zusammenhang zwischen TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke und Stearinsäureabbau bei ungetemperten Proben nach 1h UV-Bestrahlung, bezogen auf den Stearinsäuregehalt vor der Bestrahlung**

Es ist überraschend, dass die extrem dünne TiO<sub>2</sub>-Schicht der Referenzprobe eine deutlich höhere photokatalytische Aktivität aufweist als die Proben mit einer Schichtdicke bis zu 100 nm. Obwohl durch die Temperung eine Erhöhung der Aktivität messbar ist, reicht diese bei Schichtdicken bis 100 nm nicht an die der Referenzsubstanz heran. Die Erhöhung der Dicke auf 150 nm bewirkt, dass die ungetemperte Schicht einen Stearinsäureabbau im Bereich der Referenzprobe bewirkt, durch die Temperung wird die Referenz noch übertroffen. Bei den hier untersuchten Proben wurde ein Abscheidedruck von  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar verwendet, mit einem Sauerstoff : Argon-Verhältnis von 1:2.

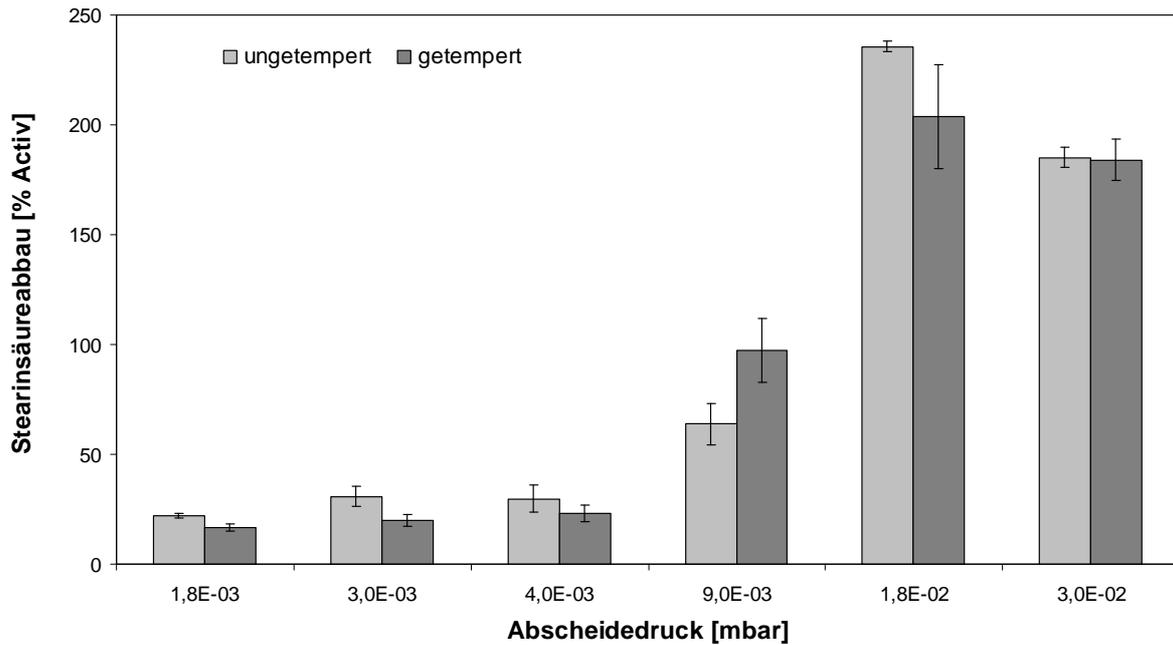
Durch die nachträgliche Temperung kommt es zum Kristallwachstum sowie zur Erhöhung des Kristallinitätsgrades der Schichten, wie bereits in 3.4.1. ausgeführt. Damit ist die photokatalytisch aktive Modifikation Anatas in größerer Menge in der Schicht vorhanden, und es können daher mehr für die Photokatalyse wichtige Elektronen-Loch-Paare gebildet werden. Weiterhin wird durch die Temperung die Porosität der Schichten erhöht, wodurch eine größere Oberfläche für die Photokatalyse zur Verfügung steht.



**Abb. 35: Einfluss der TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke auf die photokatalytische Aktivität der Proben, bezogen auf Referenzsubstanz**

Auch für den Fall der photokatalytischen Aktivität wurde der Einfluss des Sputterdrucks untersucht. In Abb. 36 kann man erkennen, dass bei einem Sputterdruck  $< 9 \cdot 10^{-3}$  mbar trotz hoher Schichtdicke von etwa 250 nm nur eine sehr geringe photokatalytische Aktivität vorliegt. Wird dieser Druck überschritten, erreicht die Aktivität zunächst den Wert der Referenzsubstanz, um dann deutlich auf nahezu den doppelten Betrag anzusteigen. Der Grund für die Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften der Proben mit Übersteigen eines kritischen Sputterdrucks ist der Übergang von einem Gemisch der beiden Kristallphasen Rutil und Anatas zur reinen Anwesenheit der bekanntlich photokatalytisch aktiveren Modifikation Anatas. Weiterhin spielt sicherlich auch die Zunahme der spezifischen Oberfläche mit steigendem Abscheidedruck eine wesentliche Rolle.

Es ist zudem ersichtlich, dass durch die Temperung keine Steigerung der photokatalytischen Wirkung erreicht wird. Die einzige Ausnahme bildet hier die bei einem Gesamtdruck von  $9 \cdot 10^{-3}$  mbar abgeschiedene Probe. Damit scheint bei ausreichend großer Schichtdicke eine nachträgliche Temperung zur Erhöhung der photokatalytischen Aktivität nicht mehr notwendig zu sein. Auch die Steigerung des Sputterdrucks bewirkt nur bis zu einem bestimmten Punkt die Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften. Damit kann davon ausgegangen werden, dass es einen optimalen Druckbereich gibt zur Erzeugung photokatalytisch aktiver TiO<sub>2</sub>-Schichten gibt.



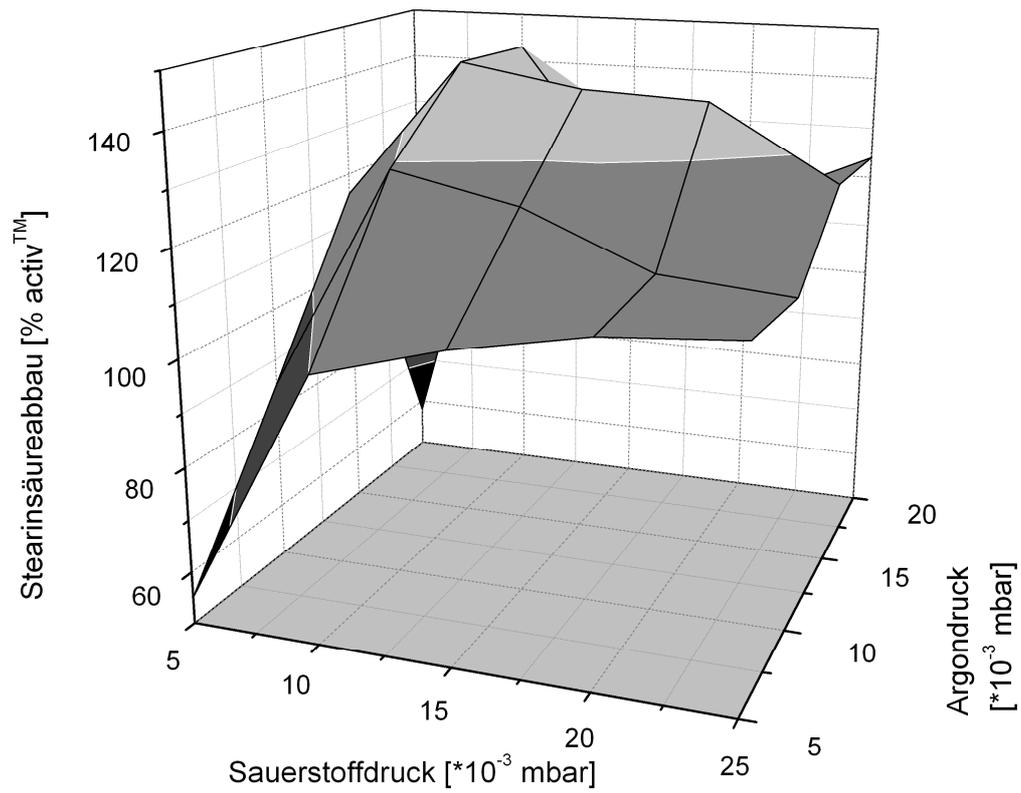
**Abb. 36: Zusammenhang zwischen Sputterdruck und photokatalytischer Aktivität, Schichtdicke etwa 250 nm, Sauerstoff : Argon-Verhältnis 2:1**

Um, in Analogie zu den Untersuchungen des Druckeinflusses auf die Hydrophilie der  $\text{TiO}_2$ -Schicht, möglicherweise ebenfalls einen geeigneten Bereich zur Abscheidung besonders photokatalytisch aktiver Schichten zu finden, wurde die gleiche Probenmatrix wie in 3.4.4. untersucht. Die Ergebnisse für die ungetemperten Proben sind in Abb. 37 dargestellt.

Offensichtlich existiert auch bei der photokatalytischen Aktivität ein optimaler Druckbereich für die Schichtabscheidung. Dieses Gebiet stimmt zwar nicht exakt mit dem Bereich zur Erzeugung besonders hydrophiler Schichten überein, aber die beiden überschneiden sich.

Innerhalb der Matrix erfolgte auch die Untersuchung aller getemperten Proben. Dabei wurde festgestellt, dass die Temperung die Fähigkeit zum Abbau der Stearinsäure nicht erhöht.

Damit kann durch eine geschickte Wahl der Schichtdicke und der Partialdrücke von Sauerstoff und Argon auf eine nachträgliche Temperung der Schichten verzichtet werden. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Beschichtung temperaturempfindlicher Substrate, wie Kunststoffen, von großem Interesse. Diese besitzen teilweise nur Wärmeformbeständigkeiten bis  $80^\circ\text{C}$ , daher dürfen bei einer Beschichtung dieser Materialien keine höheren Temperaturen auftreten. Weiterhin ist der Verzicht auf einen nachträglichen Tempersschritt auch ökologisch und ökonomisch sinnvoll.



**Abb. 37:** Änderung der photokatalytischen Aktivität von ungetemperten Proben bei Variation von Sauerstoff- und Argondruck, TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke etwa 250 nm

### 3.5. Eigenschaften des Interferenz-Schichtsystems

#### 3.5.1. Vorüberlegungen

Die Untersuchungen an den  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichten haben gezeigt, dass sehr geringe Abscheidedrücke von weniger als  $9 \cdot 10^{-3}$  mbar zur Bildung der beiden Kristallphasen Rutil und Anatas führen. Dies ist für die gewünschte photokatalytische Aktivität der Schichten nachteilig.

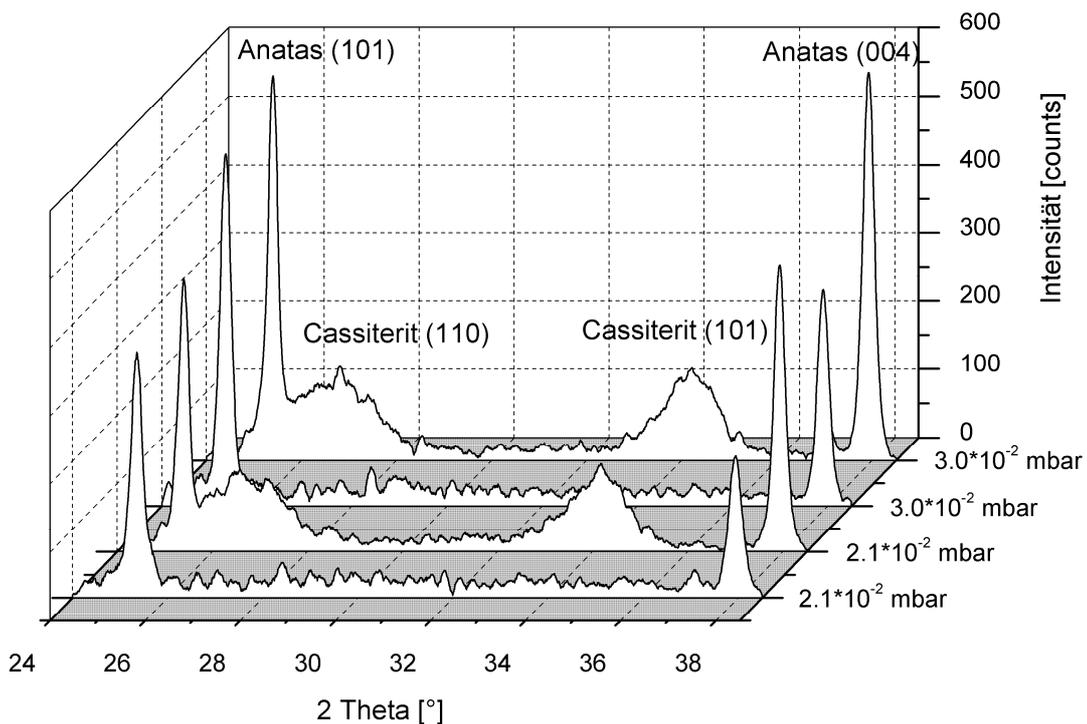
Als besonders interessant hat sich ein Druckbereich von  $2,5\text{-}3,5 \cdot 10^{-2}$  mbar mit unterschiedlichen Argon-Sauerstoff-Partialdruckverhältnissen erwiesen. Für die Interferenzschichtsysteme wurden daher  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit unterschiedlichen Sputterdrücken abgeschieden, die sich am Rand sowie innerhalb dieses Druckbereiches befinden.

#### 3.5.2. Kristallisation der Schichten

Die Untersuchung der Kristallmodifikationen in den einzelnen Schichten des Interferenz-Schichtsystems erfolgte ausschließlich mittels Röntgenbeugung.

Aufgrund der gewählten Parameter zur Abscheidung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht enthält diese ausschließlich die Anatas-Phase. Weiterhin wurde festgestellt, dass das  $\text{SnO}_2$  als Cassiterit kristallisiert. Dieses besitzt eine Rutil-Struktur.

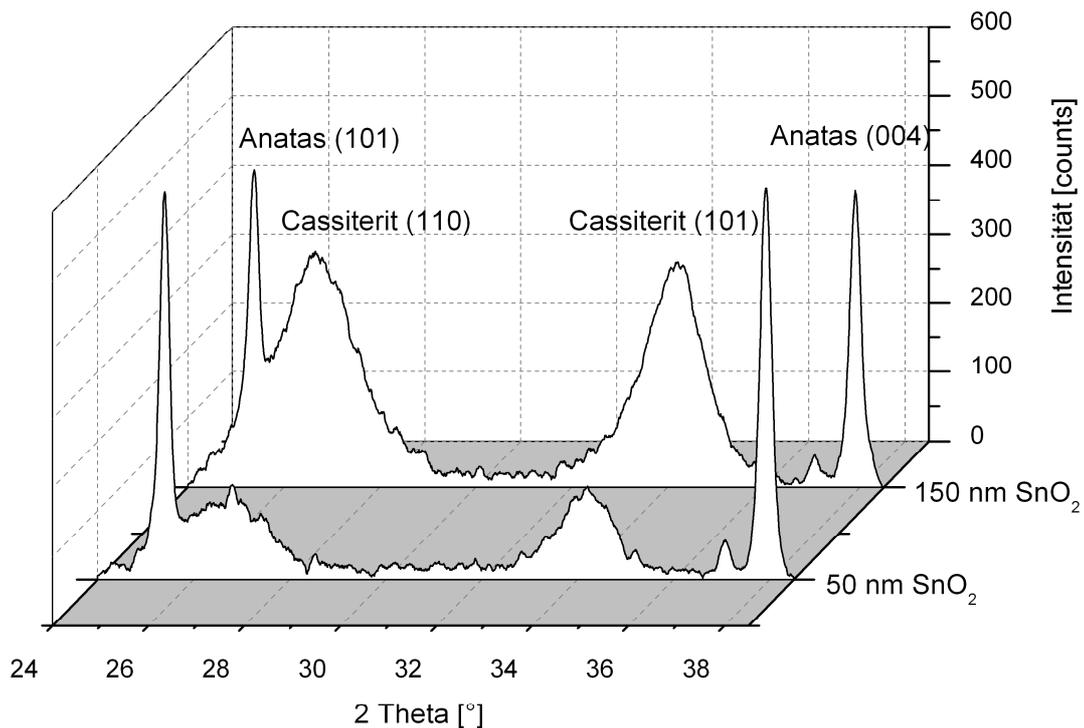
Beim Vergleich der Diffraktogramme von  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichtsystemen mit einer  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke von 50 nm sieht man zunächst recht deutlich die Cassiterit-Reflexe, die jedoch aufgrund der geringen Schichtdicke keine hohe Intensität zeigen. Die Intensität der Anatas (101) Reflexe ist bei den mit gleichem Sputterdruck abgeschiedenen Proben jeweils ähnlich, allerdings bewirkt die  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht eine deutliche Erhöhung der Intensität des Anatas (004) Reflexes. Während das Intensitätsverhältnis der Anatas (101)- zu den Anatas (004) Reflexen bei den Proben ohne  $\text{SnO}_2$ -Schicht etwa 1:0,6 beträgt, ist es bei den Proben mit  $\text{SnO}_2$ -Schicht 1:1. Bei Pulverproben sollten die Intensitäten von Anatas (101) zu Anatas (004) im Verhältnis 1:0,5 vorliegen. Durch die  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht wird also die Vorzugsorientierung in (101) Richtung innerhalb der  $\text{TiO}_2$ -Schichten aufgehoben, ähnlich wie dies auch bei der Verwendung hoher  $\text{TiO}_2$ -Sputterdrücke in Abb. 14 an  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtsystemen der Fall ist.



**Abb. 38:** Röntgendiffraktogramme von getemperten  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichten mit jeweils gleichen  $\text{TiO}_2$ - bzw.  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicken von etwa 100 nm bzw. 50 nm

Mit höherer  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke steigt auch die Fläche unter den Cassiterit-Peaks an, ihre Intensität erreicht jedoch nicht die Werte von Anatas, wie in Abb. 39 zu sehen ist. Weiterhin erscheinen die Anatas-Reflexe deutlich schärfer als die von Cassiterit, woraus sich schließen lässt, dass die  $\text{SnO}_2$ -Kristallite sehr klein sind. Die Auswertung der Kristallitgrößen bestätigt diese Vermutung. Es zeigt sich, dass die  $\text{SnO}_2$ -Kristallite, unabhängig von der Schichtdicke, eine Größe von 4 - 5 nm besitzen, während die Anatas-Kristallite eine Größe von 40 - 45 nm aufweisen.

Aus Abb. 39 ist deutlich eine Zunahme der Kristallinität der  $\text{SnO}_2$ -Schicht mit steigender Schichtdicke zu erkennen. Bereits bei 50 nm  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke ist die Fläche unter den Cassiterit-Peaks etwas höher, als die unter den Anatas-Peaks. Die  $\text{SnO}_2$ -Schichten besitzen also eine hohe Kristallinität. Die Erhöhung der Schichtdicke von 50 auf 150 nm bewirkt eine Erhöhung der Fläche unter den  $\text{SnO}_2$ -Reflexen auf knapp den dreifachen Wert.



**Abb. 39:** Diffraktogramme von getemperten  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichtsystemen mit unterschiedlicher  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke,  $\text{TiO}_2$  jeweils etwa 100 nm

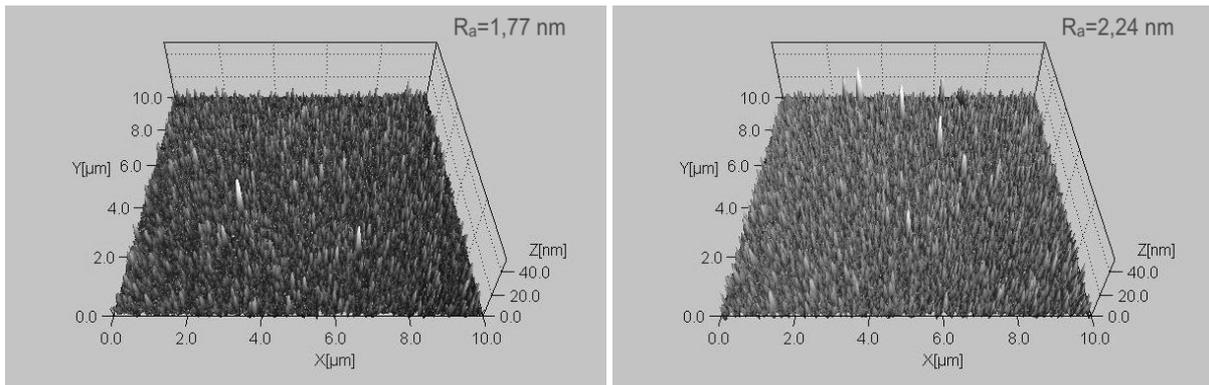
### 3.5.3. Oberflächen- und Schichtstruktur

Die Struktur der Oberfläche sowie der Schichten wurde mit den Methoden AFM, SEM und XPS untersucht.

#### *AFM*

Die AFM-Aufnahmen der  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichtsysteme zeigen kaum Unterschiede in Abhängigkeit von der  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke. Die Auswertung der AFM-Aufnahmen mit Hilfe des Programms Gwyddion hat gezeigt, dass die Korngrößen der Proben mit dickerer  $\text{SnO}_2$ -Schicht sowie bei nachfolgender Temperung leicht ansteigen.

Die Rauheit der Proben ist stark vom Sputterdruck abhängig, der zur Abscheidung der  $\text{TiO}_2$ -Schichten genutzt wurde. Bei den mit geringerem Sputterdruck hergestellten Proben steigt die Rauheit mit zunehmender  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke, siehe Abb. 40, sowie bei nachfolgender Temperung an. Die mit höherem Sputterdruck präparierten Proben besitzen eine höhere Rauheit, die sich jedoch mit steigender  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke bzw. nach Temperung nur minimal verringert.

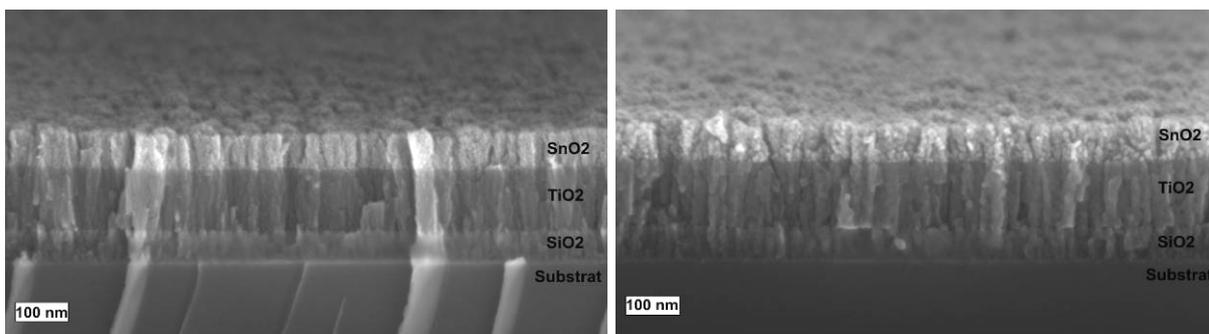


**Abb. 40: AFM-Aufnahmen von ungetemperten  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichten, gleiche Abscheidungsparameter, links 50 nm  $\text{SnO}_2$ , rechts 150 nm  $\text{SnO}_2$**

Die Rauheiten der 3-Schichtsysteme sind im Vergleich zu den entsprechenden  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtsystemen geringfügig erhöht.

### *Rasterelektronenmikroskopie*

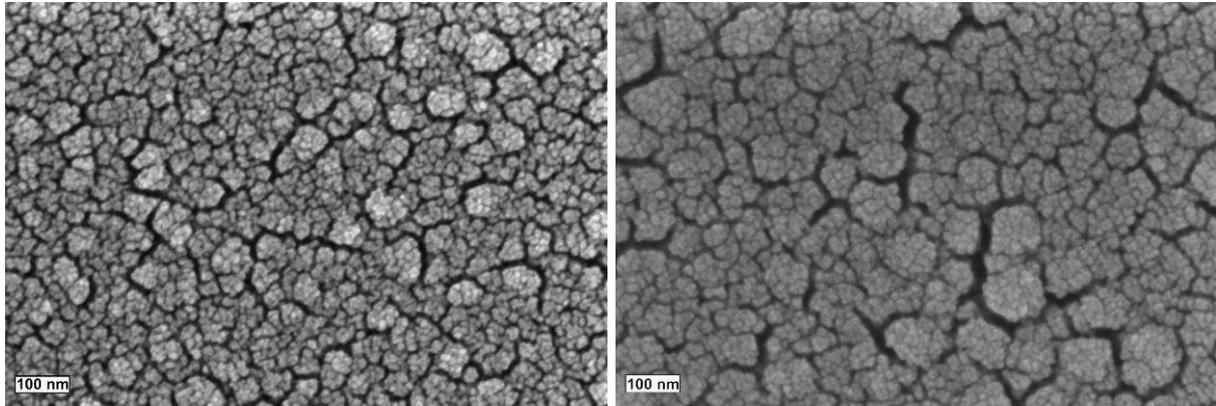
In den mittels SEM aufgenommenen Querschnitten der Proben auf Silicium-Wafer lassen sich sehr deutlich die einzelnen Schichten erkennen, wie in Abb. 41 zu sehen ist. Der Vergleich von ungetemperten und getemperten Proben zeigt, dass die Schichten nach der Temperprozedur deutlich kristalliner erscheinen. Weiterhin ist die Säulenstruktur der Schichten recht gut sichtbar.



**Abb. 41: Querschnittsaufnahmen von  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichten auf Silicium-Wafer, links ungetempert, rechts getempert**

Bei der Betrachtung der in Abb. 42 gezeigten Oberflächenaufnahmen ist festzustellen, dass die Proben mit 50 nm  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht deutlich feiner strukturiert sind als die mit einer 150 nm dicken Schicht. Unabhängig von der  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke weisen die Proben eine hohe Porosität auf. Des Weiteren ist die Substrukturierung der Agglomerate sichtbar. Die Oberflächen unterscheiden sich deutlich von den in Abschnitt

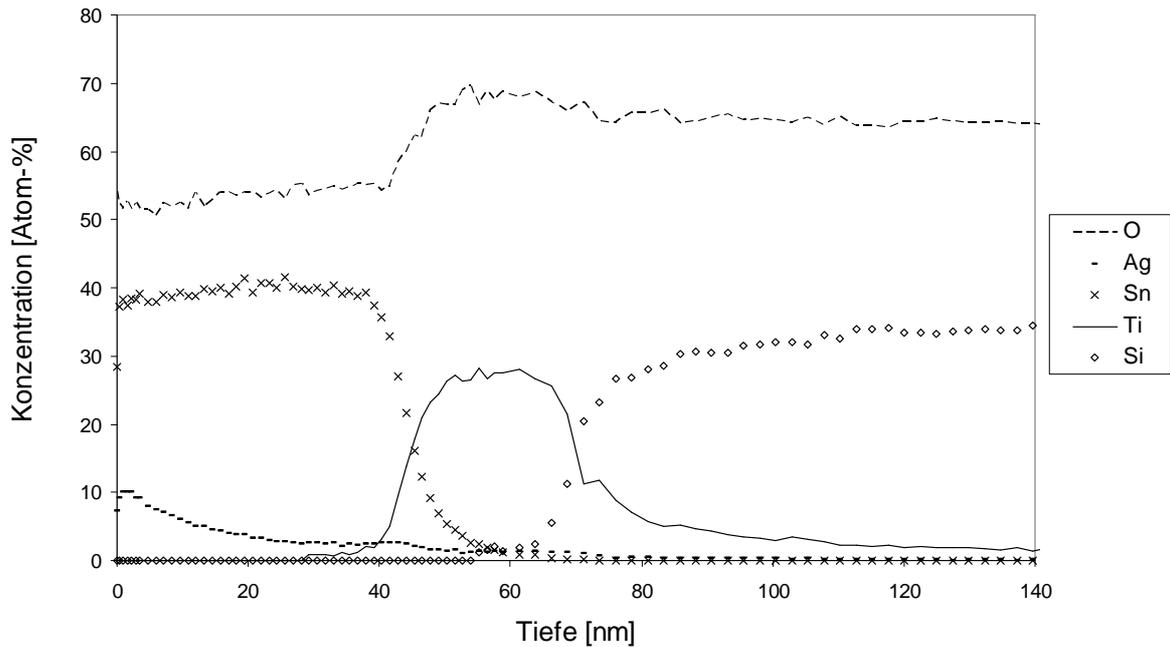
3.4.2. dargestellten  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtsystemen, die bei Schichtdicken von 150 nm noch keine so ausgeprägte Oberflächenstruktur aufweisen.



**Abb. 42: Oberflächenaufnahmen von  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichten auf Silicium-Wafer, links 50 nm  $\text{SnO}_2$ , rechts 150 nm  $\text{SnO}_2$ , getempert**

### XPS

Um zu überprüfen, inwiefern die entsprechend Abb. 42 vorhandene Porosität der  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht bis auf die  $\text{SiO}_2$ -Barrierschicht durchgehend ist, erfolgten Penetrationsversuche mit Silbernitratlösung und die Untersuchung der Proben mittels XPS-Tiefenprofil. Dazu wurde eine entsprechende Probe mit einer 1%-igen wässrigen Silbernitratlösung beträufelt. Die Auswahl von Silbernitrat wurde deshalb getroffen, weil in den Schichten kein Silber enthalten ist und es sich mittels XPS gut nachweisen lässt. Vor dem Aufbringen der Lösung erfolgte die Aktivierung des Schichtsystems im Mikrowellenplasma, um eine hohe Benetzbarkeit der Oberfläche zu gewährleisten. Die Probe wurde nach dem Aufbringen der Silbernitratlösung an Luft getrocknet und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült, um überschüssiges Silbernitrat von der Oberfläche zu entfernen. Von dem so präparierten Schichtsystem wurde ein XPS-Tiefenprofil erstellt, welches in Abb. 43 gezeigt ist. Dabei handelt es sich um eine getemperte Probe mit den Schichtdicken 80 nm  $\text{SiO}_2$ , 30 nm  $\text{TiO}_2$  und 50 nm  $\text{SnO}_2$ .



**Abb. 43: XPS-Tiefenprofil einer mit Silbernitratlösung behandelten  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Probe**

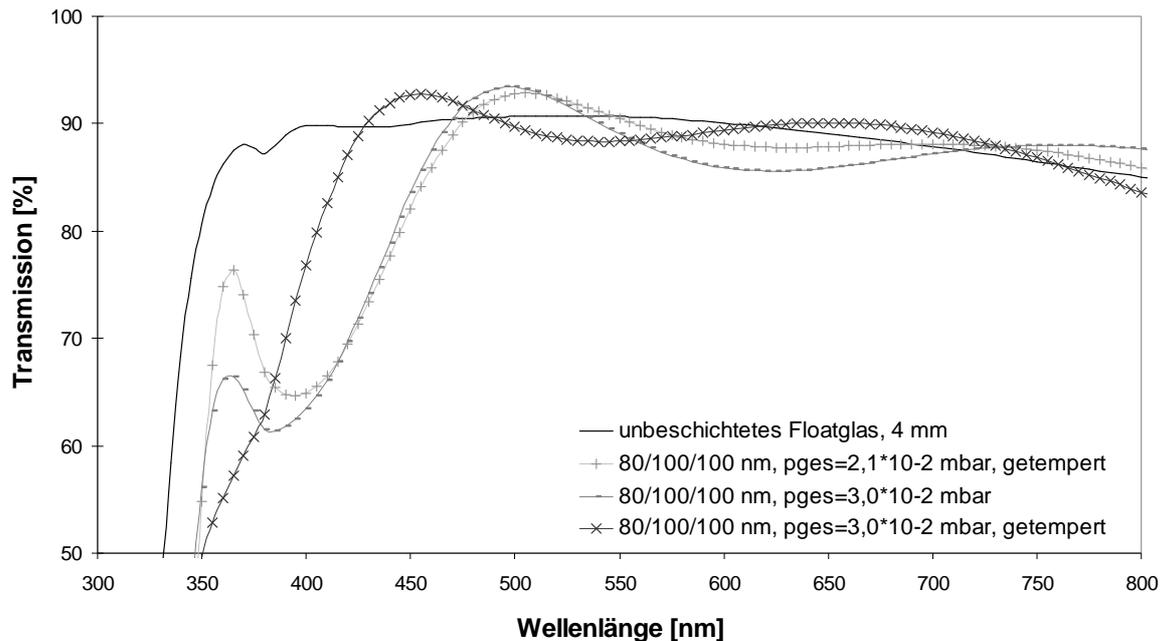
In dem in Abb. 43 dargestellten Tiefenprofil kann das Silber bis in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht hinein nachgewiesen werden. Das heißt, die Porosität der Schichten ist bis zur  $\text{SiO}_2$ -Barriere durchgehend.

### 3.5.4. Optische Eigenschaften

#### *UV-VIS-Spektroskopie*

Die Untersuchungen zur Transmission der  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichtsysteme auf Floatglas zeigen, dass eine geeignete Auswahl der einzelnen Schichtdicken sowie gegebenenfalls eine thermische Nachbehandlung eine deutliche Verbesserung des Transmissionsverhaltens gegenüber den  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichten, mit denen allenfalls eine schmalbandige Transmissionserhöhung gegenüber der Pilkington Activ™-Probe im Bereich von 350-530 bzw. 410-560 nm möglich ist, bewirken kann. Durch das  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichtsystem kann eine relativ breite Transmissionserhöhung erreicht werden, wie in Abb. 44 zu sehen ist. Diese liegt im Bereich des höchsten Wirkungsgrades von Solarzellen und der höchsten Intensität des Sonnenlichtspektrums. Zum Vergleich der Proben wurde die Transmission über den Wellenlängenbereich von 380 bis 800 nm integriert, da dort der wirksame Bereich von ASI-Solarzellen liegt. Die erhaltenen Werte wurden auf das Integral der Transmission des unbeschichteten Floatglases normiert. Keine der hergestellten Proben erreichte einen

besseren Transmissionsgrad als das unbeschichtete Floatglas, jedoch konnte ein Wert von 98,5 % für die getemperte Probe mit dem Schichtsystem 80 nm SiO<sub>2</sub>, 100 nm TiO<sub>2</sub>, 100 nm SnO<sub>2</sub> erzielt werden. Somit ist es also möglich, den Transmissionsgrad der gesputterten SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Proben von maximal 91,0% sowie des kommerziell erhältlichen Produktes Pilkington Activ™ von 89,1 % deutlich zu erhöhen.

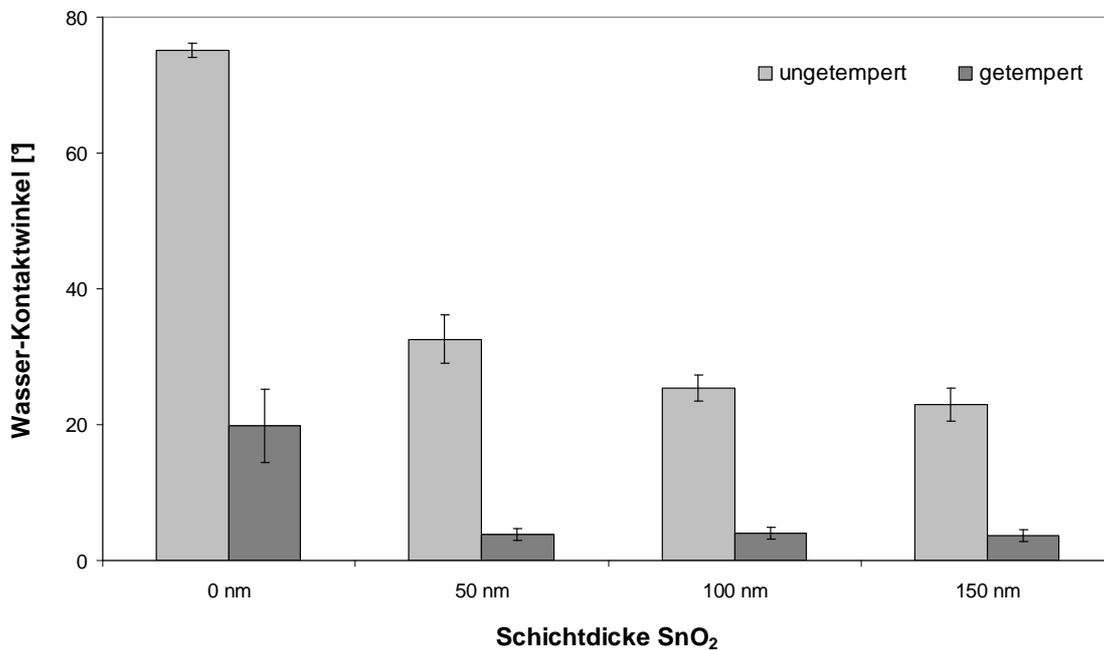


**Abb. 44: Vergleich von 4 mm Floatglas ohne Beschichtung und mit SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Schichtsystem, Sputterdruck für die TiO<sub>2</sub>-Schicht angegeben**

### 3.5.5. Benetzungsverhalten

Entsprechend den Vorüberlegungen in Abschnitt 3.1. sollte die SnO<sub>2</sub>-Deckschicht eine Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der TiO<sub>2</sub>-Schicht bewirken. Wie in Abb. 45 zu erkennen ist, trifft diese Vermutung zu. Während die reine TiO<sub>2</sub>-Schicht einen Wasser-Kontaktwinkel von über 70° aufweist, zeigen die ungetemperten und unbestrahlten Proben mit zusätzlicher SnO<sub>2</sub>-Deckschicht einen um über die Hälfte niedrigeren Kontaktwinkel. Die Erhöhung der SnO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 50 auf 100 nm bewirkt nur eine geringfügige Verringerung des Kontaktwinkels. Eine weitere Zunahme der SnO<sub>2</sub>-Schichtdicke wirkt sich nicht auf die Hydrophilie der Schichten aus. Auch bei diesen Proben wird sichtbar, dass durch die nachfolgende Temperung eine höhere Benetzbarkeit erreicht wird. Bei den 3-Schicht-Systemen liegen die Werte für den Wasser-Kontaktwinkel der getemperten sowie der bestrahlten Proben unterhalb

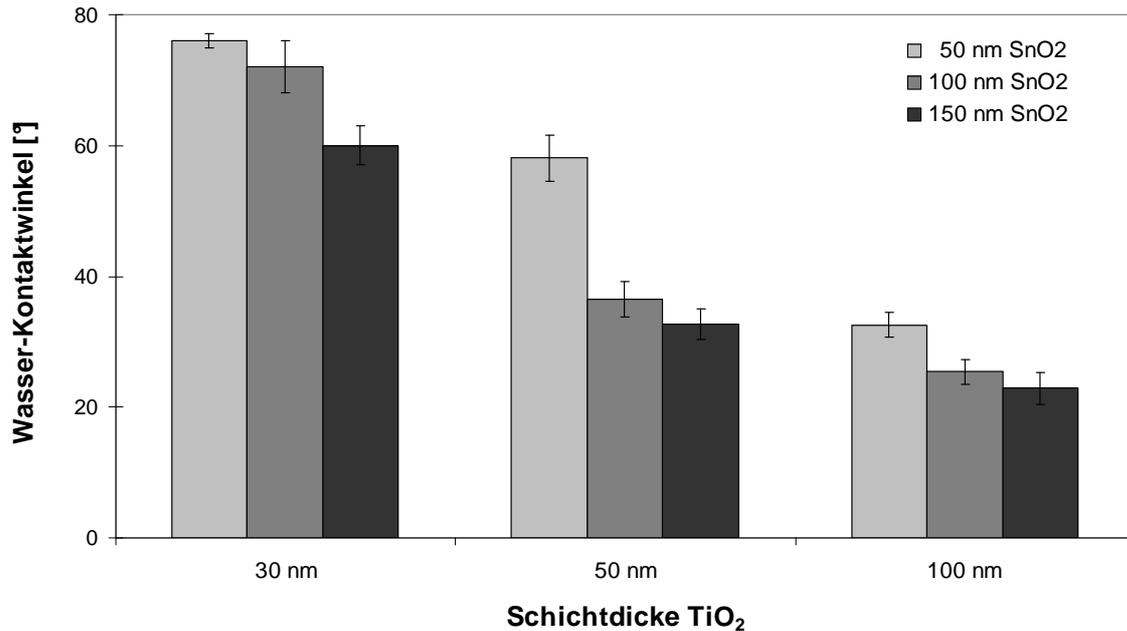
von  $10^\circ$ , das heißt, die getemperten Proben sind auch ohne Bestrahlung superhydrophil.



**Abb. 45: Einfluss der SnO<sub>2</sub>-Schichtdicke auf das Benetzungsverhalten des SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Schichtsystems mit konstanter TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 100 nm**

Die Untersuchung von SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Schichtsystemen zeigte, dass die ungetemperten Proben, in Abhängigkeit von der SnO<sub>2</sub>-Schichtdicke, Wasser-Kontaktwinkel von 25-40° besitzen. Auch in diesem Fall waren die Schichten nach dem Tempern superhydrophil.

Interessant ist weiterhin, ob auch die Dicke der TiO<sub>2</sub>-Schicht einen Einfluss auf die Benetzbarkeit des Schichtsystems besitzt. In Abschnitt 3.4.4. wurde bereits dargestellt, dass der Wasser-Kontaktwinkel der SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Proben mit zunehmender TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke abnimmt. Fraglich ist jedoch, ob die TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke nach dem Aufbringen der SnO<sub>2</sub>-Deckschicht noch einen Einfluss besitzt, oder ob dann nur die Eigenschaften der SnO<sub>2</sub>-Schicht die Veränderung des Kontaktwinkels bewirken. Um diese Frage zu beantworten, wurde in Abb. 46 der Wasser-Kontaktwinkel für Proben mit unterschiedlicher TiO<sub>2</sub>- aber gleicher SnO<sub>2</sub>-Schichtdicke graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass die zunehmende Dicke der TiO<sub>2</sub>-Schicht trotz der Bedeckung mit SnO<sub>2</sub> eine Verringerung des Kontaktwinkels bewirkt.



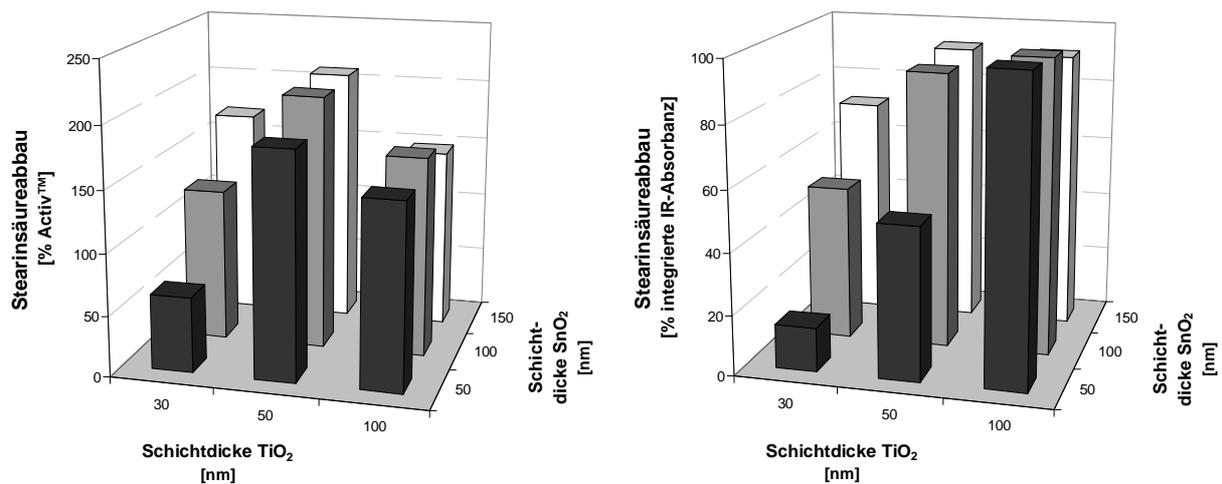
**Abb. 46: Einfluss der TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke auf das Benetzungsverhalten des ungetemperten SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Schichtsystems**

### 3.5.6. Photokatalytische Aktivität

Um den Einfluss der SnO<sub>2</sub>-Deckschicht auf die Ergebnisse der photokatalytischen Aktivität der 3-Schicht-Systeme abschätzen zu können, wurden zunächst SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Glas untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass Zinnoxid allein allenfalls eine minimale photokatalytische Aktivität aufweist. In der Literatur [66, 110] werden SnO<sub>2</sub>-Schichten als photokatalytisch inaktiv oder auch geringfügig aktiv [33] beschrieben. Interessant ist daher, wie sich die SnO<sub>2</sub>-Deckschicht auf den photokatalytischen Abbau der Stearinsäure auswirkt.

In Abb. 47 findet sich die Darstellung des Stearinsäureabbaus für Proben mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>- und SnO<sub>2</sub>-Schichtdicken. Es ist zu erkennen, dass die SnO<sub>2</sub>-Deckschicht keine Beeinträchtigung der photokatalytischen Aktivität mit sich bringt, selbst die Systeme mit 150 nm dicker SnO<sub>2</sub>-Deckschicht zeigen eine sehr gute Abbaurate. Bei den Proben erfolgt mit zunehmender SnO<sub>2</sub>-Schichtdicke sogar eine Erhöhung des Abbaus der Stearinsäure. Weiterhin kann generell festgestellt werden, dass mit steigender TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 30 auf 50 nm bei gleichbleibender SnO<sub>2</sub>-Dicke die photokatalytische Aktivität zunimmt. Bei den Proben mit 50 nm SnO<sub>2</sub>-Deckschicht bewirkt die weitere Erhöhung der TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke auf 100 nm eine deutliche Steigerung des Stearinsäureabbaus, bezogen auf die ursprünglich aufge-

brachte Stearinsäureschicht, siehe Abb. 47 rechts. Bei den Proben mit dickerer Deckschicht ist dies nicht der Fall, allerdings liegt die Abbaurrate hier auch bereits bei über 90% der aufgetragenen Stearinsäureschicht. Es muss weiterhin bemerkt werden, dass die ungetemperten Proben generell eine geringere photokatalytische Aktivität zeigen. Die Abbaurrate beträgt hier maximal 25% der aufgetragenen Stearinsäureschicht, damit bewegt sich die Aktivität etwa in der Größenordnung der für die Vergleichsprobe Pilkington Activ™ erhaltenen Werte.



**Abb. 47: Stearinsäureabbau an getemperten Proben nach einer Stunde UV-Bestrahlung, TiO<sub>2</sub>-Sputterdruck  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar. Links: Normiert auf Pilkington Activ™ Probe, rechts: im Vergleich zur aufgetragenen Stearinsäureschicht**

### 3.6. Ergebnisse in der Praxis

Um festzustellen, ob die Ergebnisse zur photokatalytischen Aktivität und zum Benetzungsverhalten der an den im Labormaßstab hergestellten Proben auch großtechnisch realisierbar sind, wurden in einem industriellen Coater Versuchsbeschichtungen durchgeführt. Dabei erfolgte das Sputtern ebenfalls reaktiv von einem Titan-Target. Es wurden TiO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Dicke von 20 bis 100 nm abgeschieden, die Untersuchung erfolgte jeweils an Proben ohne und mit nachträglicher Temperaturbehandlung.

Die Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, dass die Schichten nach entsprechenden Temperaturbehandlungen nur die Kristallphase Anatas enthalten. Die abgeschiedenen Schichten sind sehr glatt, sie besitzen einen deutlich geringeren R<sub>a</sub>-Wert als die im Labormaßstab abgeschiedenen. Die Proben besitzen im ungetemperten und unbestrahlten Zustand Wasser-Kontaktwinkel zwischen 70 und 90°. Durch nachträgliche Temperung sowie Bestrahlung kann die Benetzbarkeit deutlich erhöht werden, die getemperten Proben sind nach der Bestrahlung superhydrophil. Die ungetemperten Proben besitzen keine photokatalytische Aktivität, bei einer Schichtdicke von weniger als 40 nm ist auch nach der unter 3.2. beschriebenen Temperaturbehandlung nur ein minimaler Abbau der Stearinsäure zu beobachten. Bei Schichtdicken über 40 nm liegt die photokatalytische Aktivität etwa im Bereich der für die Pilkington Activ™ gemessenen Werte. Nachteilig ist jedoch die stark verminderte Transmission der Proben, insbesondere im Wellenlängenbereich von 350 – 800 nm. Dieses Problem wäre möglicherweise durch die zusätzliche Zinnoxid-Deckschicht zu beheben, allerdings war es aus produktionstechnischen Gründen noch nicht möglich, solche 3-Schicht-Systeme unter industriellen Bedingungen herzustellen.

## 4. Diskussion

### 4.1. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichten

Bei der Untersuchung der SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichtsysteme wurde der Einfluss von Schichtdicke, Sputterdruck und nachfolgender Temperaturbehandlung auf Struktur und Eigenschaften der Proben betrachtet.

Wie bereits in 3.4.1. ausgeführt, beeinflussen alle drei Parameter die Kristallinität der TiO<sub>2</sub>-Schicht, wobei die Zunahme der Schichtdicke sowie die Temperung eine Erhöhung der Kristallinität der Schichten bewirken. Der Sputterdruck besitzt dagegen keinen so eindeutigen Einfluss auf die Kristallinität, vielmehr ist hier ein recht komplexer Zusammenhang zu sehen. Zum einen beeinflusst der Sputterdruck die Kristallphasen der Schichten, zum anderen wird durch eine Erhöhung des Drucks die kristallographische Orientierung der Anatas-Phase geändert. Die Intensität des Anatas (101) Reflexes nimmt mit steigendem Druck bis zum Verschwinden des Rutil (100) Reflexes zu und bei weiterem Druckanstieg ab. In der Literatur [74] wurde veröffentlicht, dass bei Abscheidedrücken über  $6,7 \cdot 10^{-2}$  mbar nur noch amorphe TiO<sub>2</sub>-Schichten abgeschieden werden. Es ist bekannt, dass die Kristallinität von Sputterschichten stark durch die kinetische Energie der auf dem Substrat auftreffenden Partikel bestimmt wird [57, 111]. Weiterhin beeinflusst die Energie der Partikel auch die entstehende Kristallphase [57]. Die Keimbildung von Rutil erfolgt bevorzugt, wenn energiereiche Partikel auf das Substrat bzw. die sich bildende Schicht treffen, da Rutil die Hochtemperaturphase von TiO<sub>2</sub> darstellt und damit eine höhere Aktivierungsenergie zu seiner Bildung benötigt. Dies wird bei geringem Sputterdruck realisiert, da dort wenig Kollisionen stattfinden und die Partikel dadurch kaum abgebremst werden. Die mittlere freie Weglänge der Partikel ist umgekehrt proportional zum Druck, bei hohem Druck wird eine große Anzahl an Kollisionen induziert. Bei moderaten Drücken und damit auch Energien der gesputterten Partikel bildet sich die Anatas-Phase. Hohe Sputterdrücke gehen mit einer geringen Energie der auf dem Substrat auftreffenden Partikel einher. Diese reicht für die Keimbildung nicht mehr aus, es bilden sich daher nur noch amorphe Schichten. Dies erklärt auch, weshalb die Intensität des Anatas (101) Reflexes mit steigendem Druck wieder abnimmt.

Der Einfluss des Sputterdrucks auf die bei der TiO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels reaktivem DC-Sputtern auf der Substratoberfläche auftreffenden Spezies ist unterschiedlich,

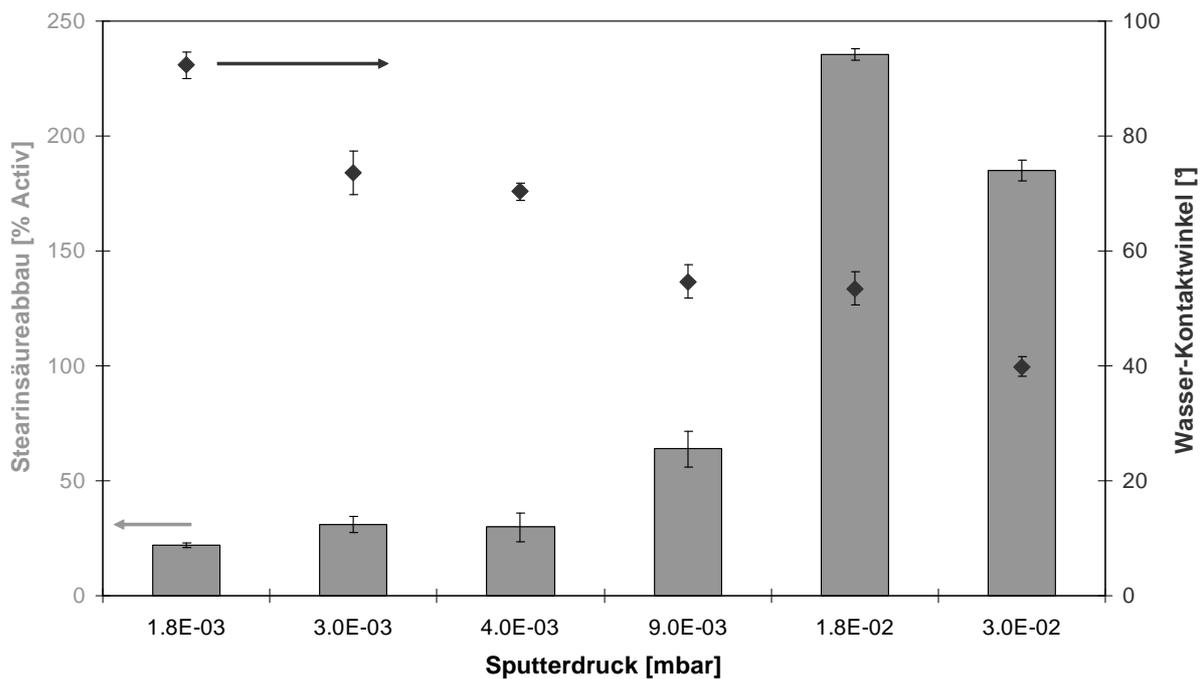
wie die massenspektroskopischen Untersuchungen von Martin et al. [112] zeigten. Während die Intensität der Peaks von  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^+$  und  $\text{TiO}^+$  mit steigendem Sputterdruck deutlich sinkt, steigt die Intensität des  $\text{O}^-$ -Peaks an, wobei sich das Peakmaximum zu höheren Energiewerten verschiebt. Die mit hohem Sputterdruck hergestellten Schichten sind daher einem höheren Beschuss mit hochenergetischen Ionen ausgesetzt, also solche, die bei geringem Druck abgeschieden werden. Der Beschuss mit hochenergetischen negativ geladenen Sauerstoff-Ionen bei hohem Sputterdruck beeinträchtigt ebenfalls die Kristallinität der Schichten [111]. Aus Untersuchungen von Okimura [113] und Shibata [114] ist bekannt, dass Rutil durch die Reaktion von  $\text{Ti}^+$  oder aktiviertem Ti mit  $\text{O}_2^-$ , Anatas dagegen aus neutralem Titan und neutralem  $\text{O}_2$  oder  $\text{O}_2^-$  gebildet wird. Mit steigendem Sputterdruck sinkt der Anteil der positiv geladenen Ionen im Plasma deutlich, dagegen steigt der Anteil von  $\text{O}_2^-$  stark an. Daher kann weniger Rutil gebildet werden. Für die Druckabhängigkeit der neutralen Partikel liegen in der Literatur keine Untersuchungsergebnisse vor. Allerdings werden die neutralen Titan-Atome durch den Beschuss mit positiv geladenen Argon-Ionen aus dem Target herausgelöst. Da das Plasma direkt über dem Target gezündet wird, sollte sich der Einfluss des Drucks auf den Target-Beschuss nicht zu stark auswirken, da die zurückzulegende Weglänge sehr gering ist. Jedoch verringert sich bei hohem Druck die mittlere freie Weglänge der gesputterten Partikel, so dass, wie bereits ausgeführt, die Energie der Titan-Atome auf dem Weg vom Target zum Substrat abnimmt, wodurch die Kristallinität der Schichten sinkt.

Die Untersuchungen von Okimura [115] und Shibata [116] präzisieren im Wesentlichen das bereits oben Gesagte bezüglich der Bildung der Kristallphasen.

Die Zunahme der Kristallinität der Schichten infolge der Temperung ist auf das Wachstum der in der  $\text{TiO}_2$ -Schicht vorhandenen Keime zurückzuführen. Durch das gewählte Temperregime von  $450^\circ\text{C}$  und einer Stunde Haltezeit können die Schichten fast vollständig kristallisieren, die Peakintensität bei den GIXRD-Untersuchungen steigt daher deutlich an.

Für die Anwendung als „selbstreinigende“ Gläser sollte gleichzeitig eine möglichst hohe photokatalytische Aktivität sowie ein geringer Wasser-Kontaktwinkel realisiert werden. In Abb. 48 sind der Stearinsäureabbau und das Benetzungsverhalten von ungetemperten Proben dargestellt, die mit unterschiedlichem Sputterdruck abgeschieden wurden. Es ist zu sehen, dass ein hoher Abscheidedruck die Benetzbarkeit

der Schichten und gleichzeitig die photokatalytische Aktivität erhöht. Die mit einem Sputterdruck von  $\leq 4 \cdot 10^{-3}$  mbar abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schichten enthalten laut XRD-Untersuchungen ein Gemisch der beiden Kristallphasen Rutil und Anatas, während in den bei Drücken von  $\geq 9 \cdot 10^{-3}$  mbar gesputterten Schichten nur Anatas nachweisbar ist. Die nur Anatas enthaltenden Schichten zeigen sowohl eine höhere photokatalytische Aktivität als auch eine bessere Benetzbarkeit als die Proben, in denen auch Rutil enthalten ist.



**Abb. 48: Zusammenhang zwischen Stearinsäureabbau und Wasser-Kontaktwinkel in Abhängigkeit vom Sputterdruck der  $\text{TiO}_2$ -Schicht für ungetemperte Proben**

Die Änderung der Größe der Anatas-Kristallite (siehe Tabelle 2) kann für die Verbesserung der Aktivität bzw. des Benetzungsverhaltens nicht verantwortlich gemacht werden. Bei den ungetemperten Proben bewegen sich die Änderungen der Kristallitgrößen im Fehlerbereich der Methode, während eine deutliche Aktivitätssteigerung der Proben festgestellt werden kann. In der Literatur sind unterschiedliche Aussagen zum Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und photokatalytischer Aktivität zu finden. Es wird sowohl veröffentlicht, dass eine sinkende Kristallitgröße mit einer steigenden Aktivität in Zusammenhang steht [46, 74], als auch der umgekehrte Zusammenhang [117].

Aus den eigenen Ergebnissen kann ebenfalls kein direkter Zusammenhang zwischen Kristallinität und Aktivität der in Abb. 48 dargestellten Probenserie hergestellt werden,

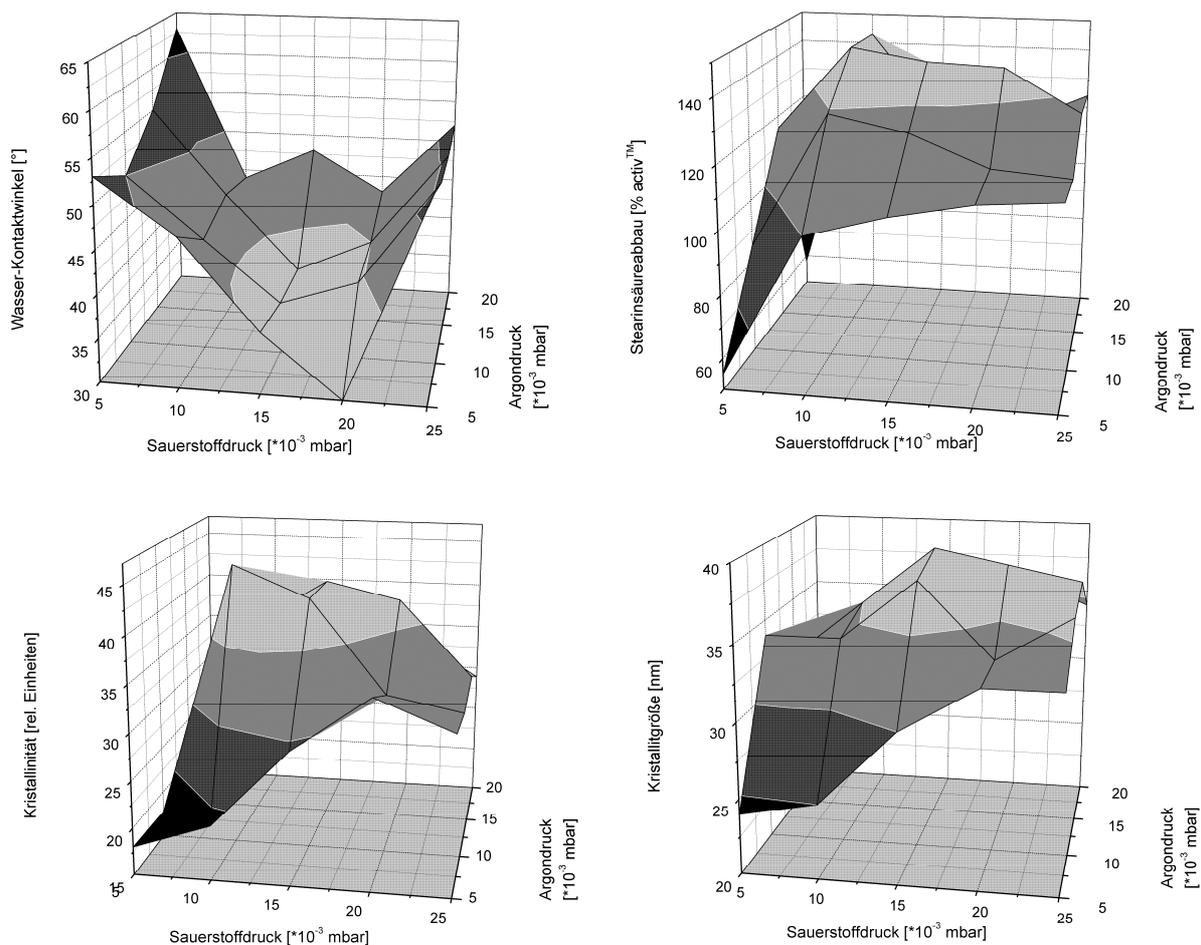
da die höchste Kristallinität in der mit  $9 \cdot 10^{-3}$  mbar Sputterdruck abgeschiedenen Probe vorhanden ist, diese jedoch weder das Minimum noch das Maximum der Aktivität in Abhängigkeit vom Abscheidedruck zeigt. Über den Einfluss der Kristallinität der Schichten auf die photokatalytische Aktivität besteht in der Literatur auch keine Einigkeit: hier wird sowohl eine hohe Kristallinität mit einer verbesserten Aktivität in Zusammenhang gebracht [76], als auch eine abnehmende Kristallinität mit steigender Aktivität [74]. Im Gegensatz dazu besteht weitgehende Einigkeit darin, dass Anatas die photokatalytisch aktivere Kristallphase ist, was mit den im Rahmen dieser Arbeit in Abb. 48 dargestellten Ergebnissen übereinstimmt.

Der mittels IR, XPS und UV-VIS detektierte Anteil von  $Ti^{3+}$  in den  $TiO_2$ -Schichten sollte entsprechend der Darstellungen in der Literatur einen wesentlichen Einfluss sowohl auf die Aktivität als auch die Benetzbarkeit der Schichten besitzen. Allerdings ist die Untersuchung auf  $Ti^{3+}$  nur an ungetemperten Proben erfolgt, für die getemperten liegen keine Ergebnisse vor. Der Anteil von  $Ti^{3+}$  in den Schichten ist sehr gering. Zur Druckabhängigkeit des  $Ti^{3+}$ -Anteils lässt sich keine Aussage machen, die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden sind hier widersprüchlich. Die IR-Analysen zeigen, dass die schichtdickenkorrigierte Peakintensität mit steigendem Druck zunimmt, dagegen wird bei den UV-VIS-Untersuchungen ein umgekehrter Zusammenhang sichtbar.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels BET-Methode für die in Abb. 48 dargestellten Proben lässt mit steigendem Sputterdruck eine Zunahme der Oberfläche erkennen. Eine große Oberfläche ist für die Effizienz katalytischer Reaktionen wesentlich, allerdings sollte sie auf den Kontaktwinkel keinen Einfluss besitzen. Hier spielt eher die Rauheit der Proben eine Rolle, wobei mit zunehmendem Abscheidedruck auch der  $R_a$ -Wert steigt. Die Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Oberfläche kann durch die Rauheit der Proben verstärkt werden [23]. Da mit steigendem Sputterdruck die Rauheit der Schichten steigt, ist es folgerichtig, dass in der gleichen Richtung der Wasser-Kontaktwinkel sinkt.

Eigene Untersuchungen der Proben mit gleichem Partialdruckverhältnis von Sauerstoff : Argon bei steigendem Gesamtdruck als auch die Analyse der innerhalb eines Matrixfeldes mit unterschiedlichen Drücken abgeschiedenen Proben haben gezeigt, dass sich eine hohe photokatalytische Aktivität und eine gute Benetzbarkeit der  $SiO_2$ - $TiO_2$ -Schichten gemeinsam realisieren lassen [118]. Bei dieser Untersuchung wurden

nur Proben präpariert, die als Kristallphase Anatas enthalten. Dadurch kann der Einfluss einer zweiten Kristallphase ausgeschlossen und damit direkt der Einfluss der Kristallinität der Anatas-Phase, bestimmt anhand des Anatas (101) Reflexes, auf die Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$ -Schichten untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Proben mit geringem Kontaktwinkel und hoher Aktivität auch einen hohen Kristallinitätsgrad besitzen. Insbesondere die Kristallinität und photokatalytische Aktivität weisen ein übereinstimmendes Verhalten in Abhängigkeit von den verwendeten Sputterdrücken auf. Die Berechnung der Kristallitgröße anhand des Anatas (101) Reflexes an den ungetemperten Proben zeigt, dass die Schichten mit besonders guten Eigenschaften eine hohe Kristallitgröße besitzen, während bei den getemperten Proben die Kristallitgrößenschwankung im Fehlerbereich der Messung liegt, so dass hier kein Einfluss auf die Eigenschaften abgeleitet werden kann.



**Abb. 49: Gegenüberstellung von Benetzungsverhalten, photokatalytischer Aktivität und Kristallinität sowie Kristallitgröße der ungetemperten, mit verschiedenen Sputterdrücken abgeschiedenen Proben**

Bei der Auswertung der in Abb. 49 dargestellten Diagramme kann festgestellt werden, dass bei mittleren Partialdrücken von Sauerstoff und Argon innerhalb des untersuchten Matrixfeldes die Schichten mit den besten Eigenschaften entstehen. Für das Benetzungsverhalten scheint dabei eher der Sauerstoffpartialdruck ausschlaggebend zu sein, während die photokatalytische Aktivität sowie die Kristallinität und die Kristallitgröße mehr vom Argonpartialdruck beeinflusst werden. Generell ist eine Abhängigkeit von den Partialdrücken, nicht jedoch vom Gesamtdruck festzustellen. Bei gleichem Gesamtdruck, aber unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen weisen die Proben sehr unterschiedliche Eigenschaften auf. So wird z.B. bei einem Sputterdruck von  $25 \cdot 10^{-3}$  mbar ein Wasser-Kontaktwinkel zwischen  $30^\circ$  und über  $60^\circ$ , abhängig von den Druckverhältnissen, bestimmt.

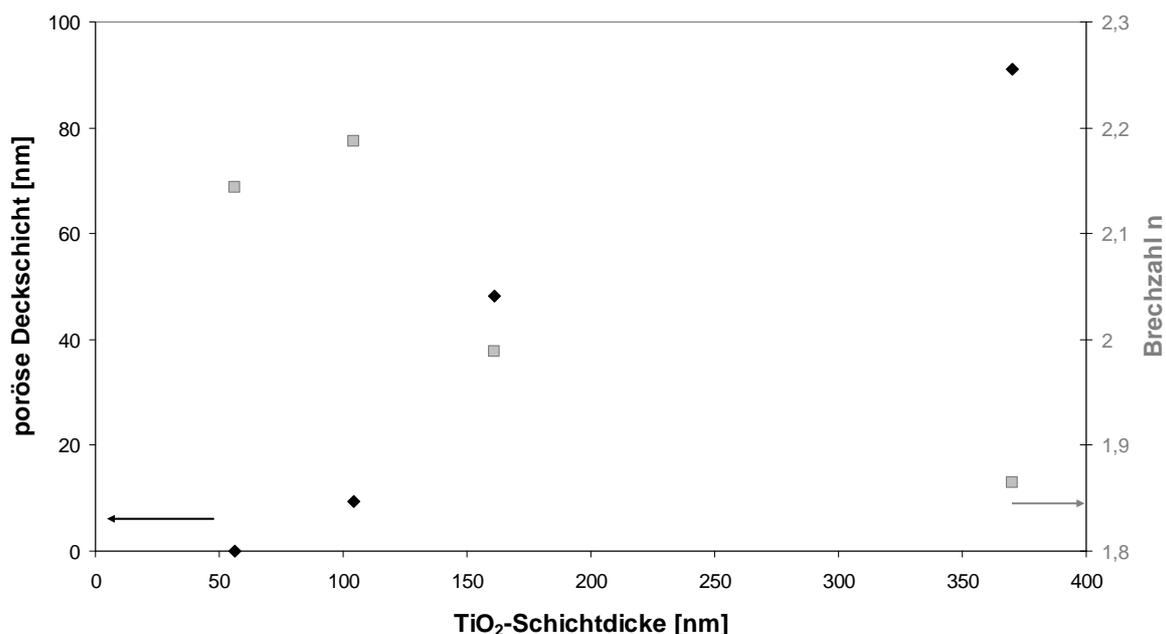
Die Energie der gesputterten Partikel sowie auch die Kollisionsrate sind vom Sputterdruck abhängig. Durch das Verhältnis der Partialdrücke wird jedoch das Verhältnis der Ionen im Plasma bestimmt. Weiterhin ist zu beachten, dass die eingesetzten Gase unterschiedliche Funktionen besitzen: Argon dient als Sputtergas, während Sauerstoff als reaktive Komponente zur Erzeugung der Oxidschicht dient. Ist der Sauerstoffanteil deutlich höher als der Argonanteil im Sputtergas, so wird möglicherweise nicht genug Titan abgetragen, weiterhin ist der Anteil von  $O^-$ -Ionen erhöht, welche durch das Bombardement der Schicht zu einer verringerten Kristallinität beitragen.

Die Kristallinität bzw. die in den  $TiO_2$ -Schichten vorhandenen Kristallphasen beeinflussen auch deren optische Eigenschaften. Die Brechzahl bei einer Wellenlänge von 550 nm ist für Rutil mit 2,75 höher als die von Anatas mit 2,55. Dies spiegelt sich in den Brechzahlen wider, die an  $TiO_2$ -Schichten mit einer Mischung der beiden Kristallphasen sowie an reinen Anatas-Schichten gemessen wurden, wie bereits in Kapitel 3.4.3, Abb. 24 dargestellt. Allerdings sinkt die Brechzahl mit zunehmendem Sputterdruck weiter, obwohl die Schichten nur Anatas enthalten. Eine solche Abhängigkeit wurde auch schon durch andere Untersuchungen bestätigt [45, 75]. Die Abnahme der Brechzahl mit steigendem Sputterdruck ist darauf zurückzuführen, dass die Dichte der  $TiO_2$ -Schichten sinkt. Dichte und Brechzahl stehen in einem linearen Zusammenhang, wie bereits in Abb. 25 dargestellt und auch in der Literatur [89] beschrieben.

Die aus dem Strukturzonenmodell von Thornton [55] ableitbare Beziehung zwischen steigendem Sputterdruck und abnehmender Dichte der  $TiO_2$ -Schichten kann durch

die Ergebnisse der XRR-Untersuchungen für die analysierten Proben bestätigt werden. Die Einordnung der abgeschiedenen Schichten in die Strukturzonen des Modells von Thornton aufgrund der Untersuchungen ihrer Struktur ist in die Zonen 1 und T möglich. Bei niedrigem Abscheidedruck bildet sich eine der Zone T zuzuordnende Schicht mit glatter Oberfläche, die eine höhere Dichte besitzt als die Zone 1. In diese Zone einzuordnende Schichten werden bei höherem Sputterdruck abgeschieden und bestehen aus stengelförmigen Kristalliten. Da der Quotient aus Substrat- und Schmelztemperatur des Schichtmaterials sehr klein ist, werden weder der Zone 2 noch der Zone 3 zuzuordnende Schichten gebildet.

Der Einfluss der Schichtdicke auf die Brechzahl ist nicht linear, vielmehr steigt die effektive Brechzahl bei einer Zunahme der Schichtdicke von 50 auf 100 nm leicht an, während sie bei weiterer Erhöhung der Dicke wieder abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dickeren Schichten die Ausdehnung der porösen Deckschicht zunimmt, wie bereits in Tabelle 8 dargestellt. Bis zu einer Dicke von 50 nm ist die  $\text{TiO}_2$ -Schicht kompakt und mittels Auswertung der Ellipsometermessungen durch eine Effektivmedium-Näherung noch kein poröser Schichtanteil bestimmbar, wie in Abb. 50 zu sehen ist. Mit zunehmender  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke steigt auch die Dicke der porösen Schicht stark an. Die Probe mit einer Schichtdicke von 110 nm besitzt die

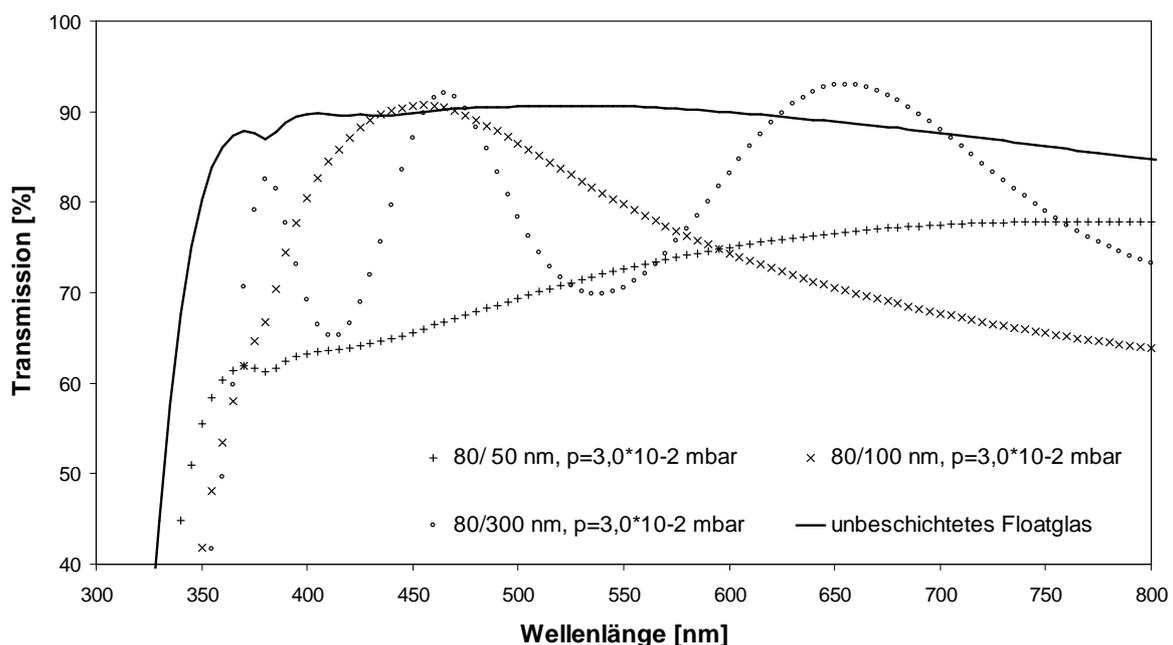


**Abb. 50:** Abhängigkeit der porösen Deckschicht und Brechzahl von der  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke bei gleichem Sputterdruck ( $p = 3 \cdot 10^{-2}$  mbar), ungetemperte Proben

höchste Brechzahl, der poröse Schichtanteil ist hier noch sehr gering. Je höher die Dicke der porösen Deckschicht ansteigt, desto geringer wird die Brechzahl der Proben, da die Dichte der Schichten sinkt.

Somit ist festzuhalten, dass eine niedrige Brechzahl der  $\text{TiO}_2$ -Schichten durch einen hohen Sputterdruck und eine hohe Schichtdicke realisiert werden kann, da dann die Porosität der Schichten zu- und ihre Dichte abnimmt.

Die Transmission der  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schichtsysteme ist im Vergleich zu unbeschichtetem Floatglas z.T. stark reduziert, wie in Abb. 51 zu sehen ist. Mit zunehmender  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke zeigt der spektrale Transmissionsverlauf eine zunehmende Anzahl an Maxima, in denen der Transmissionsgrad des unbeschichteten Glases teilweise sogar übertroffen wird. Insgesamt liegt jedoch die integrierte Transmission im interessierenden Wellenlängenbereich von 380 bis 800 nm bei maximal 91% des Wertes der unbeschichteten Scheibe. Damit sind die so beschichteten Glasscheiben für den Einsatz als Deckglas für Solarmodule aufgrund der verringerten Transmission gegenüber unbeschichtetem Floatglas nicht geeignet.



**Abb. 51: Vergleich der Transmissionspektren von  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schichtsystemen mit unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicken sowie einer unbeschichteten Floatglasprobe**

Insgesamt ist festzustellen, dass sich die gewünschten Eigenschaften: gute Benetzbarkeit, hohe photokatalytische Aktivität sowie möglichst niedrige Brechzahl der  $\text{TiO}_2$ -Schicht gleichzeitig realisieren lassen. Notwendig ist dafür eine hohe Schichtdicke

von mindestens 200 nm, ein Abscheidedruck von  $2 \cdot 10^{-2}$  bis  $3,5 \cdot 10^{-2}$  mbar mit einem Sauerstoffpartialdruck im Bereich  $1 \cdot 10^{-2}$  bis  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar und einem Argonpartialdruck von mindestens  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar. Unter diesen Voraussetzungen kann auch auf die nachfolgende Temperung verzichtet werden.

## 4.2. Interferenz-Schichtsystem

An den Interferenzschichtsystemen wurden die Einflüsse der  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicken, des Sputterdrucks bei der Abscheidung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht sowie der nachfolgenden Temperaturbehandlung auf die Struktur und Eigenschaften der Proben untersucht.

Die Sputterdrücke bei der Abscheidung der  $\text{TiO}_2$ -Schichten wurden aufgrund der bei der Analyse der  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schichtsysteme gewonnenen Erkenntnisse so gewählt, dass nur die Anatas-Phase gebildet wird. Das Zinnoxid liegt entsprechend der Röntgenuntersuchungen an den getemperten Proben in nanokristalliner Form vor, während die Anatas-Kristallite eine Größe von etwa 40 - 45 nm besitzen. Die mit einer  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht versehenen Proben zeigen eine Erhöhung des Anatas (004) Reflexes im Vergleich zu den Proben ohne Deckschicht, wie in 3.5.2., Abb. 38, dargestellt. Dabei fällt auf, dass sich die Fläche des Anatas (101) Reflexes in den entsprechenden Proben mit und ohne  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht nicht unterscheidet. Daher ist anzunehmen, dass das  $\text{SnO}_2$  als Keimbildner fungiert.

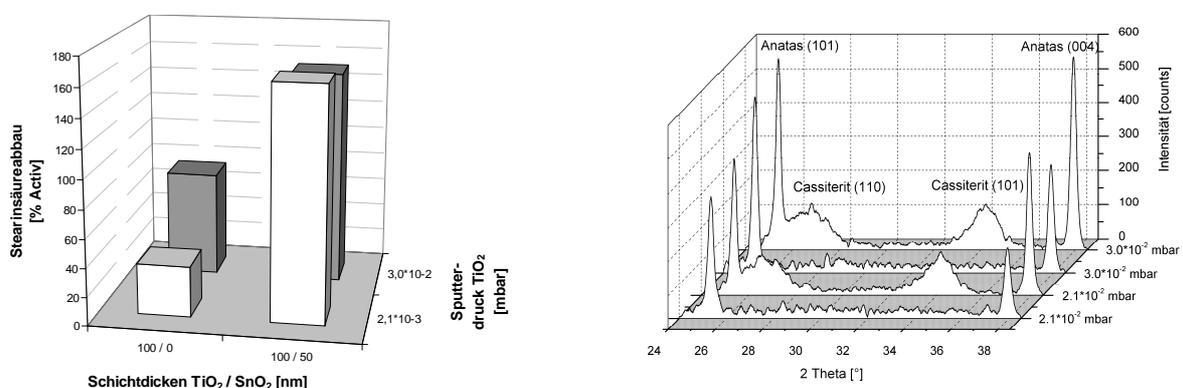
Das Benetzungsverhalten des Interferenzschichtsystems ist deutlich besser als das der entsprechenden  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schichtsysteme. Bereits an ungetemperten Proben können hier Wasser-Kontaktwinkel  $\geq 30^\circ$  erzielt werden, die Dicke der Zinnoxidschicht bewirkt nahezu keine Änderung der jedoch schon guten Benetzung. Dagegen ist mit zunehmender Schichtdicke des  $\text{TiO}_2$  eine weitere Verringerung des Kontaktwinkels zu beobachten, wie bereits in 3.5.5., Abb. 45 gezeigt. Durch die nachträgliche Temperung der Proben wird eine Superhydrophilie der Schichtsysteme mit Wasser-Kontaktwinkeln von weniger als  $10^\circ$  erreicht.

Der Grund für die bessere Benetzbarkeit der Proben mit Zinnoxid-Deckschicht ist die höhere Affinität der Zinn-Ionen zu Hydroxyl-Gruppen, wodurch diese vermehrt an der Oberfläche adsorbiert werden können [65]. Weiterhin ist auch eine Abhängigkeit von der  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke zu sehen, wie dies bereits bei den Untersuchungen an den  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schichtsystemen in 3.4.4. ausgeführt wurde. Im Vergleich zu den Proben ohne  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht erscheint der Einfluss der  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke auf den Wasser-Kontaktwinkel jedoch verringert, was auch zu erwarten ist. Mit zunehmender  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke wird die Einflussnahme der  $\text{TiO}_2$ -Schicht verringert, insbesondere die Erhöhung der  $\text{TiO}_2$ -Dicke von 50 auf 100 nm bewirkt nur noch eine geringe Ab-

nahme des Wasser-Kontaktwinkels bei den Proben mit 100 nm bzw. 150 nm SnO<sub>2</sub>-Schicht.

Die photokatalytische Aktivität des Interferenzschichtsystems ist stark von der nachfolgenden Temperaturbehandlung abhängig. Ohne eine Temperung ist die photokatalytische Aktivität deutlich geringer als mit einer solchen Temperaturnachbehandlung. Ein ähnlich starker Einfluss der Nachbehandlung wurde auch bei den TiO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Dicke < 200 nm festgestellt. Bei den getemperten Proben mit einer TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 100 nm wurde, unabhängig von der Dicke der SnO<sub>2</sub>-Schicht, nach einstündiger UV-Bestrahlung über 95% der aufgetragenen Stearinsäureschicht abgebaut. Bei den ungetemperten Proben lag der Wert bei maximal 25%. Die Proben mit SnO<sub>2</sub>-Deckschicht zeigen eine höhere photokatalytische Aktivität als die SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichtsysteme, wobei dies insbesondere auf die getemperten Proben zutrifft.

Es fällt auf, dass die Proben mit besonders hoher im Vergleich zu denen mit geringer photokatalytischer Aktivität eine veränderte kristallographische Orientierung der TiO<sub>2</sub>-Schicht besitzen. Sowohl bei der in Abb. 48 dargestellten Probenserie, bestehend aus SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichtsystemen mit gleichem Partialdruckverhältnis von Sauerstoff : Argon, als auch bei den in Abb. 52 gezeigten Proben mit SnO<sub>2</sub>-Deckschicht besitzen diejenigen, die eine besonders hohe Stearinsäureabbaurate aufweisen, keine Vorzugsorientierung mehr. Die Intensitäten der Reflexe von Anatas (101) sowie Anatas (004) sind für diese Exemplare nahezu gleich, während die übrigen, wesentlich inaktiveren Proben eine deutlich höhere Intensität des Anatas (101) Reflexes besitzen. Bei Eufinger et al. [46] wurde ein solcher Zusammenhang zwischen der Ände-



**Abb. 52: Gegenüberstellung der photokatalytischen Aktivität von Proben mit und ohne SnO<sub>2</sub>-Deckschicht und der entsprechenden Röntgendiffraktogramme**

zung der Orientierung der Anatas-Schichten mit steigendem Sputterdruck und der Erhöhung der photokatalytischen Aktivität ebenfalls beobachtet, jedoch nicht miteinander in Verbindung gebracht.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Proben mit SnO<sub>2</sub>-Deckschicht eine höhere Kristallinität besitzen als das entsprechende SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichtsystem. Allerdings ist die Kristallinität ebenfalls abhängig vom Sputterdruck, der bei der Abscheidung der TiO<sub>2</sub>-Schicht genutzt wurde. Die mit geringerem Sputterdruck abgeschiedenen Schichten weisen auch einen niedrigeren Kristallisationsgrad auf, unabhängig vom Vorhandensein der SnO<sub>2</sub>-Deckschicht. Im Hinblick auf den in Abb. 52 links dargestellten Stearinsäureabbau an diesen Proben lässt sich daraus ableiten, dass die Kristallinität die photokatalytische Aktivität der Proben mit beeinflusst. Sie kann jedoch nicht allein ausschlaggebend sein, vielmehr wird die Aktivität durch weitere Parameter beeinflusst.

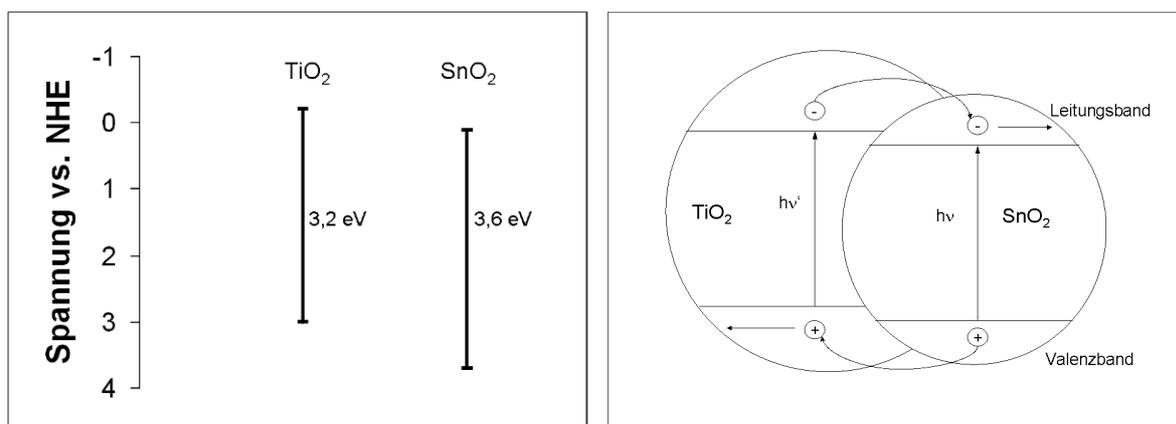
Aus den AFM-Untersuchungen konnte ein leicht erhöhter R<sub>a</sub>-Wert der Proben im Vergleich zu den entsprechenden SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichtsystemen festgestellt werden. Die SEM-Aufnahmen zeigen eine hohe Porosität der Oberfläche, die mit steigender SnO<sub>2</sub>-Schichtdicke sowie bei nachfolgender Temperung zunimmt. Weiterhin konnte durch die Penetrationsversuche des Schichtsystems mit Silbernitratlösung festgestellt werden, dass die Proben eine bis zur SiO<sub>2</sub>-Barriere durchgehende Porosität besitzen.

Fraglich ist allerdings, wie die photokatalytische Aktivität des Interferenzschichtsystems zustande kommt, da SnO<sub>2</sub>-Schichten an sich nur eine minimale Aktivität zeigen. Zinnoxid ist ebenso wie Titanoxid ein n-Halbleiter, bei SnO<sub>2</sub> beträgt die Bandlücke E<sub>bg</sub>=3,6 eV [119], bei TiO<sub>2</sub> liegt sie dagegen bei 3,2 - 3,0 eV. Beim Kontakt zweier Halbleiter mit unterschiedlichen Bandlücken bildet sich ein Heteroübergang. Es kommt zum Ladungsträgeraustausch, bis sich ein einheitliches Fermi-niveau einstellt. Bei der Bestrahlung der Proben werden in der SnO<sub>2</sub>-Deckschicht ebenso wie in der TiO<sub>2</sub>-Schicht Elektronen-Loch-Paare gebildet, aufgrund der höheren Energie der Bandlücke ist für die Anregung des SnO<sub>2</sub> eine Wellenlänge von 345 nm notwendig. Die geringe Aktivität von SnO<sub>2</sub> im Vergleich zu TiO<sub>2</sub> wird von Miyauchi et al. [33] auf das tiefer liegende Leitungsband von SnO<sub>2</sub> zurückgeführt. Dadurch können die photogenerierten Elektronen nicht von den Adsorbaten, wie z.B. Sauerstoff, an der Ober-

fläche abgefangen werden. Die Effizienz der Ladungsträgertrennung ist jedoch gering, wodurch die photokatalytische Aktivität herabgesetzt ist.

Durch die Kopplung von Halbleitern mit unterschiedlichen Energieniveaus kann eine bessere Ladungsträgertrennung erreicht werden [120], dies ist in Abb. 53 dargestellt. Der Ladungsträgertransport von im  $\text{TiO}_2$  generierten Elektronen in die  $\text{SnO}_2$ -Schicht ist aufgrund des tiefer liegenden Leitungsbandes des  $\text{SnO}_2$  möglich. Da das  $\text{SnO}_2$  eine höhere Bandlücke besitzt als  $\text{TiO}_2$ , kann trotz der Deckschicht das  $\text{TiO}_2$  durch Bestrahlung angeregt werden.

Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff an  $\text{SnO}_2$  ist schwieriger als an  $\text{TiO}_2$ , wie die Untersuchungen von Finger [121] zeigten. Weiterhin stellte Wilcoxon [122] fest, dass die an der Oberfläche gebundenen OH-Gruppen keine entscheidende Rolle bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen an  $\text{SnO}_2$  spielen. Daher stellte Finger [121] ein Modell auf, wonach die Oxidation von Kohlenwasserstoffen an  $\text{SnO}_2$  durch reaktive Sauerstoffspezies, im speziellen Gittersauerstoff sowie molekular und atomar adsorbierten Sauerstoff, vonstatten geht. Aufgrund der gehemmten Sauerstoff-Aktivierung ist für die photokatalytische Oxidation an  $\text{SnO}_2$  im Gegensatz zu  $\text{TiO}_2$  eine thermische Aktivierung notwendig. Bei der Kopplung von  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SnO}_2$ -Schichten erfolgt zunächst die Anregung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Aus dieser können in das tiefer gelegene Leitungsband des Zinnoxid Elektronen übertragen werden. Es kommt zu einer effektiveren Ladungstrennung, die Rekombinationsrate der photogenerierten Ladungsträger wird herabgesetzt. Die auf das  $\text{SnO}_2$  übertragenen Elektronen können mit dem an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff reagieren [123], wodurch sowohl  $\text{O}_2^-(\text{ads})$  als auch  $\text{O}^-(\text{ads})$  entsteht [121]. Dagegen erfolgt die Übertragung der generier-

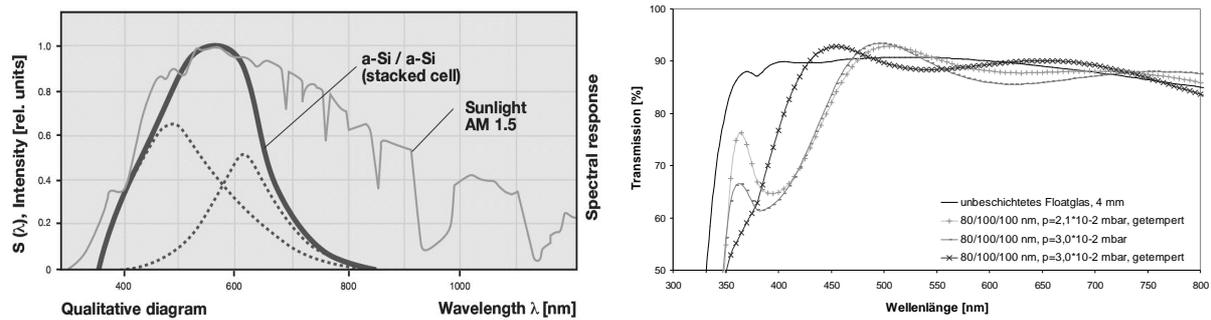


**Abb. 53:** links: Redoxpotentiale von Valenz- und Leitungsband sowie Bandlückenenergien von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  bei pH 7; rechts: Schema zur Wechselwirkung gekoppelter  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ -Halbleitersysteme, nach [120]

ten „Löcher“ in das Valenzband des  $\text{TiO}_2$ , wie in Abb. 53 rechts gezeigt. Diese stehen daher nicht für eine Reaktion an der Oberfläche der  $\text{SnO}_2$ -Schicht zur Verfügung. Da die  $\text{SnO}_2$ -Schicht jedoch porös ist und eine hohe Affinität zu Hydroxylgruppen besitzt, besteht auch die Möglichkeit, dass beim Kontakt zwischen  $\text{TiO}_2$  und den Hydroxylgruppen an der Grenzfläche  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  ebenfalls hoch reaktive OH-Radikale entstehen. Wie Nakamura [124] bei der Untersuchung von  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Schichten mit  $\text{SiO}_2$  als Deckschicht diskutierte, kann die Oxidation organischer Verunreinigungen sowohl mittels  $\text{O}_2^-$  als auch OH-Radikalen erfolgen.

Der starke Einfluss der nachträglichen Temperung lässt sich dadurch erklären, dass bei den Schichtdicken von weniger als 300 nm keine kristallinen Schichten erzeugt werden können, wie dies bereits in Kapitel 3.4.1. erläutert wurde. Die Kristallisation der Schichten wird durch die nachträgliche Temperung hervorgerufen. Durch die  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht, die als Keimbildner für die  $\text{TiO}_2$ -Schicht wirkt, wird die Kristallinität der  $\text{TiO}_2$ -Schichten des Dreischichtsystems im Vergleich zu den entsprechenden Proben des Zweischichtsystems erhöht. Zusätzlich wird die Vorzugsorientierung in Anatas (101) Richtung aufgehoben. In den kristallinen Schichten können durch die Bestrahlung Elektronen-Loch-Paare gebildet werden, und durch den Heteroübergang zwischen den beiden Halbleitern  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  kommt es zu einer effektiveren Ladungstrennung der Ladungsträger. Dadurch kann eine im Vergleich zu den Proben ohne Deckschicht erhöhte photokatalytische Aktivität beobachtet werden.

Die Zinnoxid-Deckschicht wirkt sich, wie bereits in den Vorüberlegungen in Kapitel 3.1. ausgeführt, auf das Transmissionsverhalten der Schichtsysteme aus. In 3.5.4., Abb. 44 wurden UV-VIS-Spektren von Interferenzschichtsystemen im Vergleich zu unbeschichtetem Floatglas gezeigt. In Abb. 54 sollen noch einmal die spektrale Empfindlichkeit von Solarzellen aus amorphem Silicium [59] sowie die gemessenen Transmissionspektren der Interferenzschichtsysteme im UV-VIS-Bereich gegenübergestellt werden. Darin ist erkennbar, dass die ASI-Solarzellen aufgrund der Schichtung des amorphen Siliciums zwei Maxima in der spektralen Empfindlichkeit besitzen, und zwar bei etwa 480 nm sowie 620 nm. Die Interferenzschichtsysteme zeigen in ihrem Transmissionsverlauf ebenfalls Maxima, das  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ -Schichtsystem mit den entsprechenden Schichtdicken 80/100/100 nm besitzt diese bei 460 nm und 660 nm. Im Bereich der Maxima ist die Transmission gegenüber unbeschichtetem Floatglas um bis zu 3% erhöht. Das entsprechende, im Bereich von



**Abb. 54: Vergleich der spektralen Empfindlichkeit von Solarzellen aus amorphem Silicium und dem Transmissionsverlauf der Interferenzschichtsysteme**

380 nm bis 800 nm integrierte, Transmissionsspektrum der Probe mit den Schichtdicken 80/100/100 nm besitzt im Vergleich zum Integral der unbeschichteten Floatglasprobe einen Wert von 98,5%. Es liegt damit nur ein minimaler Transmissionsverlust gegenüber unbeschichtetem Floatglas vor, wobei durch die Beschichtung eine höhere Transmission im Bereich der Maxima der spektralem Empfindlichkeit von ASI-Solarzellen erreicht werden kann.

Aus den dargestellten Untersuchungsergebnissen resultieren optimierte Abscheidebedingungen für die Interferenzschichtsysteme, um an die Aufgabenstellung angepasste, hochtransparente selbstreinigende Gläser herzustellen. Zur Erzielung dieser Eigenschaften ist ein Schichtsystem, bestehend aus 80 nm  $\text{SiO}_2$ , 100 nm  $\text{TiO}_2$  und 100 nm  $\text{SnO}_2$ , am besten geeignet. Um jedoch die gewünschten Funktionen zu erreichen, ist eine nachträgliche Temperung der Proben notwendig.

### 4.3. Alternative Schichtsysteme

Zur Herstellung von photokatalytisch aktiven Interferenzschichtsystemen wären z.B. auch Deckschichten aus ZnO oder, wie bereits von Nakamura et al. [124, 125] untersucht, SiO<sub>2</sub> denkbar. In Kapitel 2.3. wurde bereits ausgeführt, dass bei der Herstellung von Interferenzschichtsystemen mit hoher Transmission eine möglichst niedrigbrechende Deckschicht zu verwenden ist. Die Brechzahl von ZnO liegt bei 550 nm bei einem Wert von 2,01, ähnlich wie der Wert für SnO<sub>2</sub>. Mittels DC-Sputtern abgeschiedene SiO<sub>2</sub>-Schichten besitzen dagegen eine deutlich geringere Brechzahl von 1,38 - 1,42 bei einer Wellenlänge von 550 nm. Bei SiO<sub>2</sub> handelt es sich jedoch nicht um einen Halbleiter. Bei den Untersuchungen von Nakamura wurden poröse SiO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Dicke von 20 nm eingesetzt, während die photokatalytisch aktive TiO<sub>2</sub>-Schicht 200 nm dick war. Es ist zu vermuten, dass die beobachtete photokatalytische Aktivität dieser Schichtsysteme nur aufgrund der relativ geringen Schichtdicke und porösen Struktur der SiO<sub>2</sub>-Schicht zustande kommt.

Bei ZnO handelt es sich dagegen um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,0 eV [33]. Entsprechend den Untersuchungen von Miyauchi et al. besitzt ZnO eine ähnliche photokatalytische Aktivität wie TiO<sub>2</sub> und zeigt unter UV-Bestrahlung auch ein hydrophiles Verhalten. Das Valenz- und Leitungsband von ZnO liegt jeweils höher als die entsprechenden Bänder von TiO<sub>2</sub>, d.h., hier wäre ebenfalls eine bessere Ladungsträgertrennung der photogenerierten Elektronen-Loch-Paare möglich. Dabei würden in diesem Fall die Elektronen von ZnO auf TiO<sub>2</sub> und die „Löcher“ vom TiO<sub>2</sub> auf das ZnO übergehen.

In der Literatur wurden nur Ergebnisse zu Untersuchungen an reinen ZnO-Schichten gefunden, nicht jedoch zu TiO<sub>2</sub>-ZnO-Schichtsystemen. Es wurden auch noch keine eigenen Untersuchungen zu diesen Systemen vorgenommen.

## 5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, selbstreinigende Schichtsysteme mit hoher Transmission im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 800 nm auf Flachglas herzustellen. Die Abscheidung dieser Schichtsysteme sollte durch reaktives DC-Sputtering erfolgen, und zwar explizit nicht bei erhöhter Substrattemperatur. Weiterhin sollte aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten ein nachträglicher Tempersschritt möglichst vermieden werden.

Zunächst wurden  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtsysteme präpariert und analysiert, um die Abhängigkeit der Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$ -Schicht von den Sputterparametern zu untersuchen und diese zu optimieren. Im Weiteren wurden aufgrund dieser Ergebnisse Interferenzschichtsysteme mit einer  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht hergestellt und analysiert.

### *$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtsysteme*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtsysteme mittels reaktivem DC-Sputtern hergestellt und untersucht. Dabei erfolgte die Analyse der Abhängigkeit von Struktur und Eigenschaften der Schichtsysteme von der  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke, dem zur Abscheidung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht verwendeten Sputterdruck sowie einer nachträglichen Temperaturbehandlung.

Es wurde festgestellt, dass durch die Schichtdicke die Kristallinität und Morphologie der Schichten stark beeinflusst werden. Während dünne Schichten röntgenamorph erscheinen, wurden bei Schichtdicken ab etwa 300 nm kristalline Phasen detektiert. Die Rauheit und Porosität steigt mit zunehmender Schichtdicke an, die Brechzahl sinkt dementsprechend. Aufgrund dieser strukturellen Veränderungen variieren auch die Eigenschaften. So sind das Transmissionsverhalten im sichtbaren Bereich sowie die Hydrophilie und die photokatalytische Aktivität schichtdickenabhängig, dabei wird mit zunehmender Schichtdicke bis zu 300 nm eine Verbesserung der Eigenschaften erreicht.

Auch der Sputterdruck hat entscheidenden Einfluss auf die Struktur der Schichten. Während bei geringem Sputterdruck und entsprechender Schichtdicke sowohl Rutil als auch Anatas als Kristallphasen detektiert werden können, enthalten die ab einem Sputterdruck von  $> 4 \cdot 10^{-3}$  mbar abgeschiedenen Schichten nur noch die Anatas-Phase. Die Kristallinität der Schichten steigt entsprechend den Röntgenuntersuchun-

gen zunächst an, bis der Rutilreflex verschwunden ist. Mit weiter steigendem Sputterdruck sinkt die Kristallinität wieder, wobei die Vorzugsorientierung in Anatas (101) Richtung aufgehoben wird. Zusätzlich ist auch eine Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Sputterdruck zu sehen. Dabei hat jedoch nicht nur der Gesamtsputterdruck, sondern auch das Verhältnis der Partialdrücke von Argon : Sauerstoff einen großen Einfluss. Die Dichte der Schichten sinkt mit steigendem Druck, wogegen die Rauheit und die Oberfläche zunehmen. Bei den Untersuchungen der innerhalb eines Druckfeldes mit Sauerstoff-Partialdrücken von  $10 - 25 \cdot 10^{-3}$  mbar sowie Argon-Partialdrücken von  $10 - 20 \cdot 10^{-3}$  mbar abgeschiedenen Proben erwies sich, dass es einen optimalen Druckbereich zur Erzeugung von gleichzeitig hydrophilen und photokatalytisch aktiven  $\text{TiO}_2$ -Schichten gibt.

Durch einen nachträglichen Temperschritt wird die Struktur der Schichten verändert und die Eigenschaften dünner Schichten können verbessert werden. Die Temperaturbehandlung bewirkt die Kristallisation der Schichten. Bei  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit einer Dicke von weniger als 200 nm wird durch die nachträgliche Temperung die Hydrophilie sowie die photokatalytische Aktivität verbessert. Bei höheren Schichtdicken kann durch die Temperung zwar das Benetzungsverhalten der Schichten verbessert werden, auf die photokatalytische Aktivität hat sie jedoch keinen Einfluss.

### *Interferenzschichtsysteme*

$\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ -Schichtsysteme wurden mit unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicken sowie  $\text{TiO}_2$  mit verschiedenen Sputterdrücken abgeschieden. Zudem wurde der Einfluss einer nachträglichen Temperbehandlung untersucht.

Aufgrund der geringen Einzelschichtdicken von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  waren die ungetemperten Proben amorph, nach der Temperaturbehandlung konnten mittels Röntgendiffraktometrie Kristallphasen detektiert werden. Dabei konnten für das Anatas Kristallitgrößen im Bereich von 40 - 45 nm, für  $\text{SnO}_2$  von 4 - 5 nm bestimmt werden. Die  $\text{SnO}_2$ -Deckschicht wirkt als Keimbildner für die  $\text{TiO}_2$ -Schicht, dadurch besitzen diese eine höhere Kristallinität als ohne die Deckschicht. Weiterhin wird die Vorzugsorientierung des Anatas in (101) Richtung aufgehoben. Die Kristallinität der  $\text{TiO}_2$ -Schicht wird ebenfalls durch den für die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung genutzten Sputterdruck bestimmt. Die Transmission der Interferenzschichtsysteme wird insbesondere durch die Dicken der Einzelschichten, aber auch in geringerem Maße vom Sputterdruck bei

der TiO<sub>2</sub>-Schichtabscheidung sowie der nachfolgenden Temperung beeinflusst. Das Benetzungsverhalten der Interferenzschichtsysteme ist gegenüber den SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichten deutlich verbessert. Auch hier konnten Abhängigkeiten von der TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke sowie der nachfolgenden Temperung festgestellt werden. Dabei bewirken sowohl eine höhere Dicke der TiO<sub>2</sub>-Schicht als auch die Temperaturbehandlung eine Verbesserung des Benetzungsverhaltens. Auch die photokatalytische Aktivität der Interferenzschichtsysteme ist gegenüber den SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichten erhöht. Dabei hat die nachträgliche Temperung den stärksten Einfluss, die Schichtdicken von TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> beeinflussen die Aktivität ebenfalls, allerdings in geringerem Maße.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu photokatalytisch aktiven TiO<sub>2</sub>-Schichten und darauf basierenden Interferenzschichtsystemen beweisen, dass es möglich ist, selbstreinigende Schichtsysteme mit hoher Transparenz zu erzeugen. Erste Versuche zur Überführung der Herstellung photokatalytisch aktiver SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichten mittels reaktivem DC-Sputtern in den industriellen Maßstab zeigten vielversprechende Ergebnisse, allerdings ist eine nachträgliche Temperung noch notwendig. Die Transmission der Schichten ist gegenüber unbeschichtetem Floatglas vermindert, könnte jedoch durch das Aufbringen einer entsprechenden SnO<sub>2</sub>-Deckschicht verbessert werden. Die Nutzung von SnO<sub>2</sub> als Deckschicht an Laborproben führt nicht zu einer Beeinträchtigung der photokatalytischen Aktivität, vielmehr wird durch die Kombination der beiden Halbleiter TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> eine effektivere Ladungstrennung der photogenerierten Elektronen-Loch-Paare erreicht, was mit einer erhöhten photokatalytischen Aktivität einher geht. Durch die Wahl geeigneter Abscheidebedingungen und Schichtdicken können damit Schichtsysteme mit den gewünschten Eigenschaften erzeugt werden, wobei derzeit jedoch noch nicht auf einen nachfolgenden Temperschnitt verzichtet werden kann. Auch ohne die Temperung sind jedoch schon vielversprechende Ergebnisse erreicht worden. Durch eine weitere Optimierung der Abscheidebedingungen kann möglicherweise in der Zukunft auch auf den zusätzliche Temperschnitt verzichtet werden.

---

## Literatur

- [1] [www.bmu.de/erneuerbare\\_energien/kurzinfo/doc/3988.php](http://www.bmu.de/erneuerbare_energien/kurzinfo/doc/3988.php) vom 16.9.2008.
- [2] P. Philbin, Solar Generation V - 2008, European Photovoltaic Industry Association and Greenpeace, 2009.
- [3] Pressemitteilung European Photovoltaic Industry Association, [http://www.epia.org/fileadmin/EPIA\\_docs/documents/press](http://www.epia.org/fileadmin/EPIA_docs/documents/press), 24.03.2009.
- [4] [www.solarserver.de/lexikon/solarzelle.html](http://www.solarserver.de/lexikon/solarzelle.html) vom 16.9.2008.
- [5] [www.solarintegration.de/index.php?id=124](http://www.solarintegration.de/index.php?id=124) vom 16.9.2008.
- [6] J. Iken, Sonne Wind & Wärme 7 (2008) 106.
- [7] M. Denz, Erneuerbare Energien 17 (2007) 51.
- [8] J. A. M. Ammerlaan, R. J. McCurdy, S. J. Hurst, World Patent, WO 00/75087 A1, 14.12.2000.
- [9] [www.selfcleaningglass.com/technical-support.asp](http://www.selfcleaningglass.com/technical-support.asp) vom 16.9.2008.
- [10] H. Römpf, J. Falbe, M. Regitz, Römpf Basislexikon, Thieme, Stuttgart, 1999.
- [11] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.
- [12] Z. Cerman, A. K. Stosch, W. Barthlott, Biologie in unserer Zeit 5 (2004) 290.
- [13] G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, VCH, Weinheim, 1987.
- [14] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 1028.
- [15] K. Guan, Surf. Coat. Techn. 191 (2005) 155.
- [16] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Nature 388 (1997) 431.
- [17] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2188.
- [18] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, Thin Solid Films 351 (1999) 260.
- [19] Y. Gao, Y. Masuda, K. Koumoto, Langmuir 20 (2004) 3188.
- [20] T. Zubkov, D. Stahl, T. L. Thompson, D. Panayotov, O. Diwald, J. T. Yates, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15454.
- [21] T. L. Thompson, J. T. Yates, Chem. Rev. 106 (2006) 4428.
- [22] M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15422.
- [23] M. Vormoor, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2009.

- 
- [24] D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff, R. Memming, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4265.
- [25] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* 108 (1997) 1.
- [26] T. L. Thompson, J. T. Yates, *Top. Catal.* 35 (2005) 197.
- [27] E. Pelizzetti, C. Minero, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 47.
- [28] K. Jug, N. N. Nair, T. Bredow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2616.
- [29] J. Cunningham, E. L. Goold, J. L. G. Fierro, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 1* 78 (1982) 785.
- [30] M. Kamei, T. Miyagi, T. Ishigaki, *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 209.
- [31] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knötzinger, D. Panayotov, T. L. Thompson, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6061.
- [32] N. Kaiser, *Vakuum in Forschung und Praxis*, 19 Nr. 4 (2007) 17.
- [33] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Mat.* 14 (2002) 2812.
- [34] T. Watanabe, S. Fukayama, M. Miyauchi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 19 (2000) 71.
- [35] L. Sirghi, T. Aoki, Y. Hatanaka, *Thin Solid Films* 422 (2002) 55.
- [36] H. J. Frenck, W. Kulisch, M. Kuhr, R. Kassing, *Thin Solid Films* 201 (1991) 327.
- [37] A. Mills, S.-K. Lee, A. Lepre, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 (2002) 865.
- [38] C. Pecharroman, F. Gracia, J. P. Holgado, M. Ocana, A. R. Gonzalez-Elipe, J. Bassas, J. Santiso, A. Figueras, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4634.
- [39] B. Rother, J. Vetter, *Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoffschichten*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992.
- [40] B. Schultrich, *Vakuum in Forschung und Praxis*, 20 Nr. 3 (2008) 42.
- [41] P. Zeman, S. Takabayashi, *Surf. Coat. Techn.* 153 (2002) 93.
- [42] K. Takagi, T. Makimoto, H. Hiraiwa, T. Negishi, *J. Vac. Sci. Techn. A* 19 (2001) 2931.
- [43] S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Y. Mori, S. Toh, K. Kaneko, *Sci. Techn. Adv. Mat.* 6 (2005) 11.
- [44] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, *Thin Solid Films* 392 (2001) 338.
- [45] K. Eufinger, E. N. Janssen, H. Poelman, D. Poelman, R. DeGryse, G. B. Marin, *Thin Solid Films* 515 (2006) 425.
- [46] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. DeGryse, G. B. Marin, *J. Phys. D* 40 (2007) 5232.
- [47] A. Kirsch, *Dissertation, Institut für Technische Chemie, FSU Jena, 2008.*

- 
- [48] A. Mills, A. Lepre, N. Elliot, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, J. Photochem. Photobiol. A 160 (2003) 213.
- [49] [http://de.saint-gobain-glass.com/saubere-fenster/pdf/PM\\_Beschlag\\_aussen.pdf](http://de.saint-gobain-glass.com/saubere-fenster/pdf/PM_Beschlag_aussen.pdf) vom 12.1.2009.
- [50] B. Schultrich, Vakuum in Forschung und Praxis, 19 Nr. 1 (2007) 32.
- [51] S. Berg, T. Nyberg, Thin Solid Films 476 (2005) 215.
- [52] R. Wördenweber, Growth and Processing of Superconducting Thin Films, Vorlesung zur 6th SCENET School on Superconducting Materials and Applications, Harjattula, Finnland, 2005.
- [53] K.W.Mertz, H.A.Jehn (Edit.), Praxishandbuch moderne Beschichtungen, Carl Hanser Verlag, München, 2001.
- [54] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, Fiz. Met. Metalloved. 28 (1969) 653.
- [55] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Techn. 11 (1974) 666.
- [56] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, J. Vac. Sci. Techn. A 2 (1984) 500.
- [57] P. Löbl, M. Huppertz, D. Mergel, Thin Solid Films 251 (1994) 72.
- [58] [http://solar-club.web.cern.ch/solar-club/Textes/SEV/SEV1000\\_5.html](http://solar-club.web.cern.ch/solar-club/Textes/SEV/SEV1000_5.html) vom 16.2.2009.
- [59] [http://www.schott.com/photovoltaic/english/download/tm\\_55\\_006\\_15\\_aso\\_oem\\_outdoor.pdf](http://www.schott.com/photovoltaic/english/download/tm_55_006_15_aso_oem_outdoor.pdf) vom 24.3.2009.
- [60] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Chem. Rev. 95 (1995) 735.
- [61] T. E. Doll, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2004.
- [62] A. Scifani, J. M. Herrmann, J. Phys. Chem. 100 (1996) 13655.
- [63] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, G. Schirmer, E. Hacker, Thin Solid Films 83 (1981) 239.
- [64] A. I. Martinez, D. R. Acosta, G. Cedillo, Thin Solid Films 490 (2005) 118.
- [65] S. K. Zheng, T. M. Wang, W. C. Hao, R. Shen, Vacuum 65 (2002) 155.
- [66] H. Ohsaki, N. Kanai, Y. Fukunaga, M. Suzuki, T. Watanabe, K. Hashimoto, Thin Solid Films 502 (2006) 138.
- [67] H. Bach, D. Krause (Edit.), Thin Films on Glass, Springer, Berlin, 1997.
- [68] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, Moderne Röntgenbeugung, Teubner, Wiesbaden, 2005.
- [69] U. Pietsch, V. Holy, T. Baumbach, High-Resolution X-Ray Scattering, Springer, New York, 2004.
- [70] H. Bubert, H. Jenett (Edit.), Surface and Thin Film Analysis, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

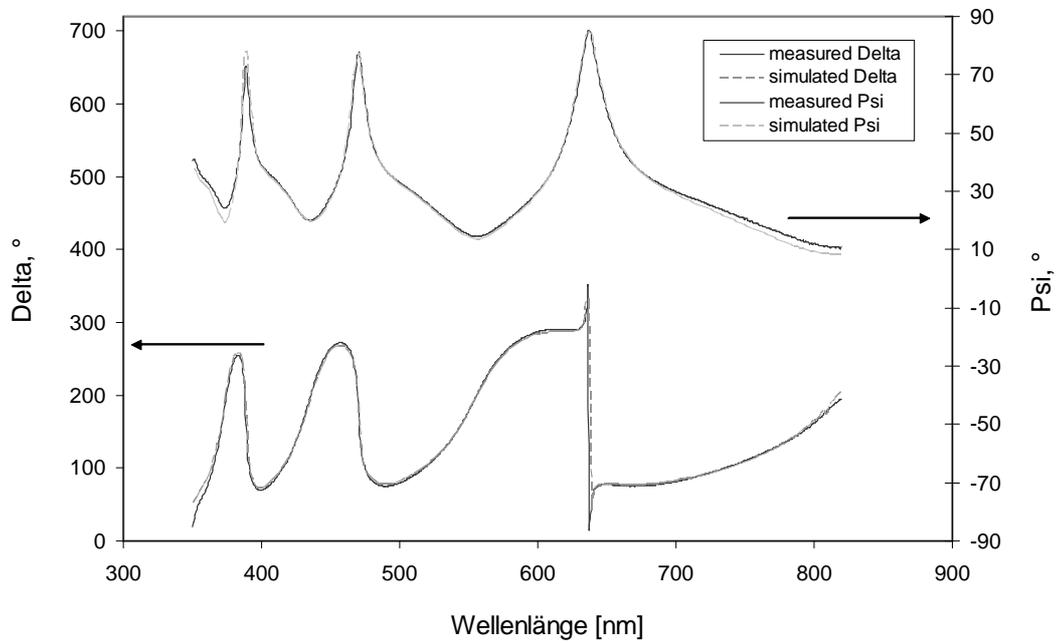
- 
- [71] B. Fultz, J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer, Berlin, 2001.
- [72] R. A. W. Haul, *Angew. Chem.* 68 (1956) 238.
- [73] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, Berlin, 1996.
- [74] D. G. Syarif, A. Miyashita, T. Yamaki, T. Sumita, Y. Choi, H. Itoh, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 287.
- [75] L.-J. Meng, M. P. dos Santos, *Thin Solid Films* 226 (1993) 22.
- [76] S. K. Zheng, T. M. Wang, G. Xiang, C. Wang, *Vacuum* 62 (2001) 361.
- [77] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [78] F. Gervais, B. Piriou, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 1642.
- [79] D. Osabe, H. Seyama, K. Maki, *Appl. Opt.* 41 (2001) 739.
- [80] R. J. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 7014.
- [81] M. Grujic-Brojcin, M. J. Scepanovic, Z. D. Dohcevic-Mitrovic, I. Hinic, B. Matovic, G. Stanistic, Z. V. Popovic, *J. Phys. D* 38 (2005) 1415.
- [82] T. Tölke, A. Kritz, A. Rechtenbach, eingereicht bei *Thin Solid Films*.
- [83] *DIFFRACplus Topas User's Manual*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, 2003.
- [84] D. Mergel, D. Buschendorf, S. Eggert, R. Grammes, B. Samset, *Thin Solid Films* 371 (2000) 218.
- [85] *Produktdatenblatt Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25*, Evonik Industries vom 2009.
- [86] *Produktdatenblatt Hombikat UV100*, Sachtleben Chemie GmbH vom 2009.
- [87] S. deBuhr, *Dissertation*, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, 2005.
- [88] M. Ivanda, S. Music, S. Popovic, M. Gotic, *J. Mol. Struct.* 480-481 (1999) 649.
- [89] C. R. Ottermann, K. Bange, *Thin Solid Films* 286 (1996) 32.
- [90] M. Laube, F. Rauch, C. Ottermann, O. Anderson, K. Bange, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 1996) 288.
- [91] D. Mergel, *Thin Solid Films* 397 (2001) 216.
- [92] A. I. Kuznetsov, O. Kameneva, L. Rozes, C. Sanchez, N. Bityurin, A. Kanaev, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 523.
- [93] K. Morinaga, H. Yoshida, H. Takebe, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 3113.
- [94] T.-C. Lu, S.-Y. Wu, L.-B. Lin, W.-C. Zheng, *Physica B* 304 (2001) 147.
- [95] A. Heft, T. Tölke, A. Pfuch, C. Erbe, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 90 (2006) 2846.

- 
- [96] K. S. Finnie, D. J. Cassidy, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey, *Langmuir* 17 (2001) 816.
- [97] R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, S. E. Pratsinis, *Langmuir* 19 (2003) 160.
- [98] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak, *J. Mol. Struct.* 700 (2004) 175.
- [99] M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Adv. Mat.* 12 (2000) 1923.
- [100] M. A. Henderson, *Langmuir* 12 (1996) 5093.
- [101] P. Jones, J. A. Hockey, *Trans. Farad. Soc.* 67 (1971) 2669.
- [102] W. L. Olofsson, V. I. Bengsson (Edit.), *Solar energy: Research, Technology and Applications*, Nova Science Publishers, Hauppauge NY, 2008.
- [103] S. Naskar, S. A. Pillay, M. Chanda, *J. Photochem. Photobiol. A* 113 (1998) 257.
- [104] M. Yamagishi, S. Kuriki, P. K. Song, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 442 (2003) 227.
- [105] M. Vergöhl, F. Neumann, P. Frach, D. Glöß, *Congress Industrielle Oberflächentechnik*, Braunschweig, 2005.
- [106] DIN 52980 (Entwurf), Beuth Verlag, Berlin, 2007.
- [107] P. Sawunyama, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Langmuir* 15 (1999) 3551.
- [108] A. Mills, J. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A* 182 (2006) 181.
- [109] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, *J. Mat. Res.* 10 (1995) 2842.
- [110] N. Kanai, T. Nuida, K. Ueta, K. Hashimoto, T. Watanabe, H. Ohsaki, *Vacuum* 74 (2004) 723.
- [111] P. K. Song, Y. Irie, Y. Sato, Y. Shigesato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 358.
- [112] N. Martin, A. M. E. Santo, R. Sanjines, F. Levy, *Surf. Coat. Techn.* 138 (2001) 77.
- [113] K. Okimura, A. Shibata, N. Maeda, K. Tachibana, Y. Noguchi, K. Tsuchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 4950.
- [114] A. Shibata, K. Okimura, Y. Yamamoto, K. Matubara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 5666.
- [115] K. Okimura, A. Shibata, N. Maeda, K. Tachibana, Y. Noguchi, K. Tsuchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 4950.
- [116] A. Shibata, K. Okimura, Y. Yamamoto, K. Matubara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 5666.
- [117] N. P. Mellot, C. Durucan, C. G. Pantano, M. Guglielmi, *Thin Solid Films* 502 (2006) 112.
- [118] W. L. Olofsson, V. I. Bengsson (Edit.), *Solar energy: Research, Technology and Applications*, Nova Science Publishers, Hauppauge NY, 2008.
- [119] M. Sinner-Hettenbach, *Dissertation*, Universität Tübingen, 2000.

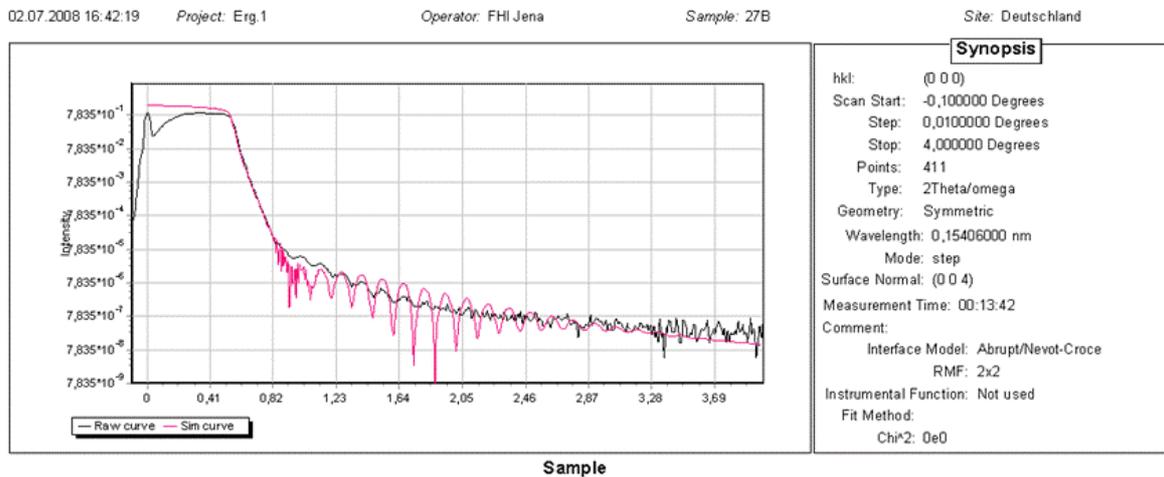
- [120] P. V. Karnat, Chem. Rev. 93 (1993) 267.
- [121] M. M. Finger, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2007.
- [122] J. P. Wilcoxon, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7334.
- [123] K. Vinodgopal, I. Bedja, P. V. Kamat, Chem. Mat. 8 (1996) 2180.
- [124] M. Nakamura, Thin Solid Films 496 (2006) 131.
- [125] M. Nakamura, M. Kobayashi, N. Kuzuya, T. Komatsu, T. Mochizuka, Thin Solid Films 502 (2006) 121.

Anhang

- Ellipsometer: Mess- und Simulationskurven der Delta- und Psi-Werte



- XRR: Messkurve und Simulation zur Bestimmung der Dichte der TiO<sub>2</sub>-Schicht



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Möglichkeit nutzen, mich bei all denen zu bedanken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst danke ich Prof. Dr. Dörte Stachel für ihre Bereitschaft zur Betreuung dieser Arbeit, ihr stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen sowie Anregungen und Diskussionen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Günter Kreisel danke ich für seine Bereitschaft zur Erstellung des Zweitgutachtens.

Diese Arbeit ist während meiner Tätigkeit bei der Innovent e.V. Technologieentwicklung Jena entstanden. Für die Möglichkeit zur Erstellung der Dissertation und die gewährten Freiräume möchte ich mich daher ganz besonders herzlich bei den Geschäftsführenden Direktoren Dr. Bernd Grünler und Dr. Arnd Schimanski bedanken.

Meinen Kollegen Dr. Andreas Heft und Dr. Andreas Pfuch danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit, viele hilfreiche Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Annett Rechtenbach für die XRD-Untersuchungen bedanken, bei Dr. Andreas Pfuch für die Untersuchungen mittels Ellipsometrie, bei Dr. Martina Frigge und Christian Hupel für die Anfertigung der SEM-Aufnahmen, bei Michael Röder für die TEM-Untersuchungen, bei Dr. Ralf Linke für die XPS-Analysen der Proben sowie bei Ronny Köcher für die AFM-Aufnahmen.

Ich danke Dr. Antje Kritz vom Institut für Physikalische Chemie der FSU Jena für die IR-Untersuchungen an den TiO<sub>2</sub>-Schichten, Dietmar Güttler vom Otto-Schott-Institut für Glaschemie der FSU Jena für die DSC-Untersuchungen sowie Marco Perske, Fraunhofer IOF Jena, für die Untersuchungen der SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Schichtsysteme mittels Röntgenreflektometrie.

Die Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie im Rahmen des Projektes „Entwicklung von photokatalytischen Schichtsystemen auf Glas mit höchstmöglichem Transmissionsverhalten“, Fördernummer IW060084, finanziell gefördert.

Ganz besonders danke ich auch meinem Lebensgefährten Volker und meinem Sohn Hagen, die mich unterstützten und mir Rückhalt boten, sowie auch für die notwendige Ablenkung sorgten.

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, das ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, den 10.07.2009

Tina Tölke

---

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben:

Name: Tina Tölke  
Adresse: Saalstraße 32  
07318 Saalfeld  
Geburtstag: 06.07.1978  
Geburtsort: Suhl  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig , 1 Sohn (geb. am 14.09.2007)

### Schulbildung:

September 1985 – August 1989	Grundschule Gräfenthal
September 1989 – August 1991	Regelschule Gräfenthal
September 1991 – Juni 1997	Heinrich-Böll-Gymnasium Saalfeld
Juni 1997	Abitur

### Hochschulbildung:

Oktober 1997 – September 2000	Thüringer Verwaltungsfachhochschule Gotha
September 2000	Abschluss als Diplom-Verwaltungswirtin
Oktober 2000 – August 2005	Friedrich-Schiller-Universität Jena, Chemie- studium
August 2005	Abschluss als Diplom-Chemikerin

### Beruflicher Werdegang:

Seit August 2005	wissenschaftliche Mitarbeiterin bei INNO- VENT e.V. Jena
Juli 2007 – Mai 2008	Mutterschutz und Elternzeit

Jena, den 10.07.2009

---

## Veröffentlichungen

### Artikel:

A. Heft, T. Tölke, A. Pfuch, C. Erbe, *Photocatalytically active thin films on float glass with enhanced hydrophilicity and transmission for photovoltaic applications*, Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006) 2846-2854

T. Tölke, A. Barz, D. Stachel, *Behaviour and phase transformations of nickel sulphide inclusions in glass melts*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 830-834

A. Heft, T. Tölke, A. Pfuch, B. Grünler, *Photokatalytisch aktive Titandioxid-Sputterschichten: Einfluss der Struktur auf die Eigenschaften*, Galvanotechnik 98 (2007) 988-993

A. Heft, T. Tölke, A. Pfuch, B. Grünler, *Strukturelle Aspekte bei photokatalytisch aktiven Titandioxidschichten*, Glas-Ingenieur (1/2008) 50-53

T. Tölke, A. Heft, A. Pfuch, *Photocatalytically active multi-layer systems with enhanced transmission*, Thin solid films 516 (2008) 4578-4580

A. Pfuch, T. Tölke, A. Heft, T. Richter, A. Niemann, A. Rechtenbach, M. Frigge, *Glass covers for photovoltaic applications with enhanced transmission and self-cleaning properties*, in: Solar Energy: Research, Technology and Applications, Nova Science Publishers, W.L. Olofsson, V.I. Bengtsson (Ed.), Hauppauge NY, 2008

T. Tölke, A. Kritz, A. Rechtenbach, *The Influence of Pressure on the Structure and the Properties of Sputter deposited TiO<sub>2</sub>-Layers*, eingereicht bei Thin solid films

**Poster:**

*Photocatalytically active multi-layer systems with improved transmission*

T. Tölke, A. Heft, A. Pfuch

6<sup>th</sup> International Conference on Coatings on Glass and Plastics, Dresden, 18.-22.06.2006

*Improved transmission of photocatalytically active layer systems on glass*

T. Tölke, A. Heft, A. Pfuch

8<sup>th</sup> International Otto-Schott-Colloquium, Jena, 23.-27.07.2006

*Mikrostrukturcharakterisierung von selbstreinigenden Schichtsystemen für die Photovoltaik*

T. Tölke, M. Frigge, A. Rechtenbach

2. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Oberhof, 13.-14.09.2006

*Structural and photocatalytical properties of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films*

T. Tölke, A. Heft, A. Pfuch, M. Frigge, A. Rechtenbach

XXIst International Congress on glass, Strasbourg, 01.-06.07.2007

*Strukturelle und photokatalytische Eigenschaften von dünnen TiO<sub>2</sub>-Sputterschichten*

A. Rechtenbach, M. Frigge, T. Tölke, A. Pfuch

3. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Erfurt, 12.-13.09.2007

**Vorträge:**

T. Tölke, D. Stachel, *Untersuchungen zum Verhalten von dotierten Nickelsulfiden in Borosilicatgläsern*, 80. Glastechnische Tagung, Dresden, 12.-14.06.2006

T. Tölke, A. Barz, D. Stachel, *Behaviour and phase transformations of nickel sulphide inclusions in glass melts*, 7<sup>th</sup> International Conference of the Solid State Chemistry (SSC 2006), Pardubice, 24.-29.09.2006