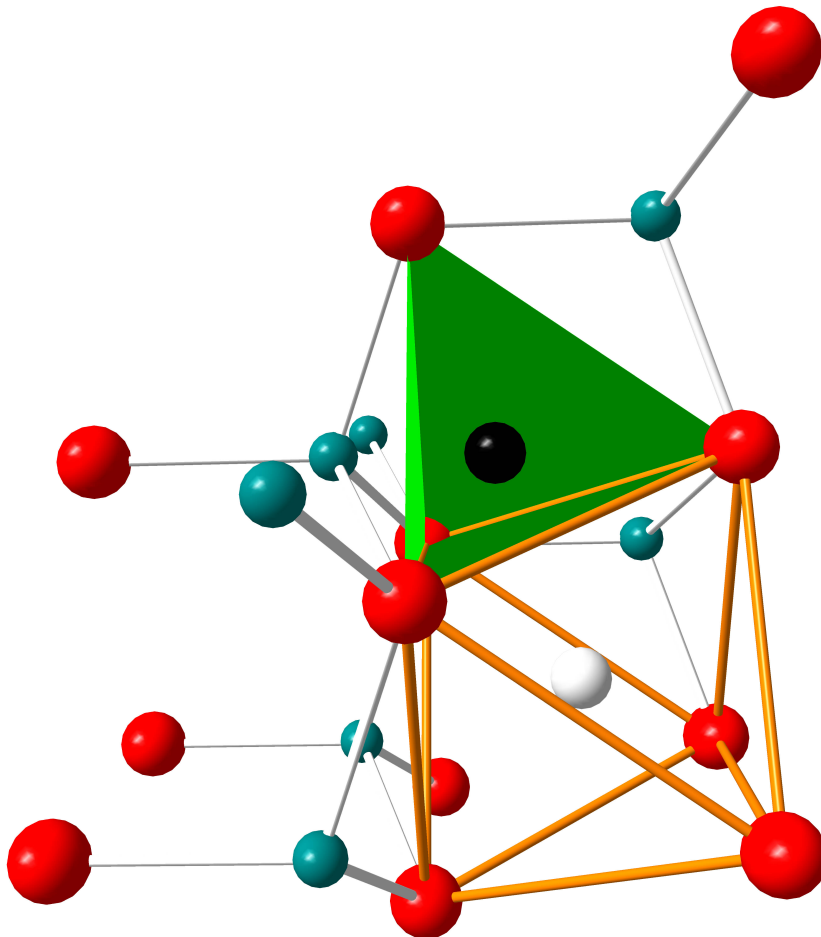


Joachim Brehm

Synthese und Charakterisierung nanokristalliner transparenter Halbleiteroxide



Cuvillier Verlag Göttingen

Synthese und Charakterisierung nanokristalliner transparenter Halbleiteroxide

Dem Fachbereich
Materialwissenschaft
der
Technischen Universität Darmstadt

Zur Erlangung des Grades eines

Doktor-Ingenieur

eingereicht von

Dipl.-Ing. Joachim Brehm

aus Reichenbach

Referent: Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fuess

Tag der Abgabe: 10. 12. 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 02. 2005

Darmstadt 2004

D17

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005
Zugl.: Darmstadt, Univ., Diss., 2004
ISBN 3-86537-531-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2005
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-531-6

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	3
1.1	Stand der Technik.....	3
1.2	Motivation und Ziel der Arbeit.....	4
2	EXPERIMENTELLE METHODEN.....	7
2.1	Chemische Gasphasensynthese CVS	
2.1.1	ITO (Zinn-dotiertes Indiumoxid)	
2.1.1.1	Aufbau	8
2.1.1.2	Verwendete Precursoren	10
2.1.1.3	Vorversuche	11
2.1.1.4	Plasmaunterstützte chemische Gasphasensynthese PA-CVS.....	11
2.1.2	<i>Synthese des dotierten Zinkoxids.....</i>	<i>13</i>
2.1.2.1	Verwendete Precursoren	14
2.1.2.2	Aufbau zur in-situ-Dispergierung von ZnO	15
2.2	Untersuchungsmethoden und Probenbehandlung	16
2.2.1	<i>Transmissionselektronenmikroskopie.....</i>	<i>16</i>
2.2.2	<i>Stickstoffadsorption.....</i>	<i>17</i>
2.2.3	<i>Röntgenbeugung.....</i>	<i>18</i>
2.2.4	<i>UV-Vis- und FTIR-Spektroskopie.....</i>	<i>22</i>
2.2.5	<i>Röntgenabsorptionsspektroskopie.....</i>	<i>24</i>
2.2.5.1	Grundlagen und Messung	24
2.2.5.2	Auswertung mit XAFS und RMCXAS.....	29
2.2.5.3	Anteilsbestimmung der Dotierelemente.....	32
2.2.6	<i>Kernspinresonanz.....</i>	<i>32</i>
2.2.7	<i>Aerosolmassenspektroskopie.....</i>	<i>33</i>
3	PULVERHERSTELLUNG UND PULVERCHARAKTERISIERUNG	34
3.1	In ₂ O ₃ , SnO ₂ und ITO	
3.1.1	<i>Erkenntnisse aus den CVS-Versuchen.....</i>	<i>34</i>
3.1.2	<i>Ergebnisse der PA-CVS-Versuche: Pulvercharakterisierung.....</i>	<i>35</i>
3.1.2.1	Korngrößenverteilung und Morphologie mit TEM.....	36
3.1.2.2	Spezifische Oberfläche und Partikelgröße mit BET	38
3.1.2.3	Phasenidentifikation und Kristallitgröße mit Röntgenbeugung	39
3.2	ZnO	
3.2.1	<i>Synthese.....</i>	<i>41</i>
3.2.2	<i>Pulvercharakterisierung.....</i>	<i>42</i>

3.2.2.1	Partikelgröße, Verteilung und Morphologie mit TEM	42
3.2.2.2	Spezifische Oberfläche und Partikelgröße mit BET	45
3.2.2.3	Phasenidentifikation und Kristallitgröße mit Röntgenbeugung.....	46
3.3	Dotiertes ZnO	48
3.3.1	<i>Synthese</i>	48
3.3.2	<i>Pulvercharakterisierung</i>	48
3.3.2.1	Korngrößenverteilung und Morphologie mit TEM	48
3.3.2.2	Spezifische Oberfläche und Partikelgröße mit BET	48
3.3.2.3	Phasenidentifikation und Kristallitgröße mit Röntgenbeugung.....	49
4	STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN	53
4.1	Struktur: Röntgenbeugung, EXAFS und NMR.....	53
4.1.1	<i>Undotierte ZnO-Proben</i>	53
4.1.2	<i>Dotierte ZnO-Proben</i>	68
4.1.2.1	Lokale Struktur.....	79
4.1.3	<i>In₂O₃ und ITO</i>	94
4.2	UV-Vis und IR-Spektroskopie	94
4.2.1	<i>UV-Vis Resultate</i>	94
4.2.2	<i>Resultate der IR-Spektroskopie</i>	98
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	102
6	ANHANG	105
7	LITERATURVERZEICHNIS	112

1 Einleitung

1.1 Stand der Technik

Seit dem ersten Bericht über die Herstellung elektrisch leitender CdO-Filme durch Badeker im Jahre 1907 [Bad1907] sind transparente Filme halbleitender Oxide in der Literatur bekannt. Zur Materialklasse der transparenten Halbleiteroxide oder TCO's (engl. „transparent conducting oxides“) zählen üblicherweise die Materialien CdO, Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂ und ZnO sowie Mischungen und Dotierungen dieser Oxide. Die Materialien der Gruppe der TCO's zeichnen sich durch eine große Bandlücke (> 3 eV), Transparenz im sichtbaren Bereich des Lichts (von ca. 400 nm bis 800 nm Wellenlänge) und niedrigen spezifischen Widerstand (bis zu 10⁻⁴ Ωcm) aus. Nach ungefähr 35 Jahren geringen Fortschritts bei der Entwicklung dieser Materialien wurden an dieser Gruppe von Halbleitern durch die Abscheidung dünner Schichten von Zinn-dotiertem Indiumoxid (im weiteren ITO genannt, von engl. „indium-tin oxide“) zum Enteisen von Flugzeugfenstern im 2. Weltkrieg neue Erfolge erzielt. Seit den 1950'er Jahren ermöglichten verbesserte technologische Möglichkeiten der Schichtabscheidung immer bessere Eigenschaften der Schichten. Die wichtigsten Herstellungsmethoden sind die diversen Sputtermethoden, Spray-Pyrolyse, Elektronenstrahlverdampfungs- und CVD-Verfahren (engl. „chemical vapor deposition“). Durch diese ist eine Herstellung dünner Schichten von TCO's mit vielfältigen Ausprägungen der elektronischen und optischen Eigenschaften möglich. Die Materialien finden Anwendung als transparente Elektroden für Solarzellen, Leuchtdioden und Flüssigkristalle, wärmereflektierende Beschichtungen von Fensterscheiben und Glühlampen, antistatische Beschichtungen oder auch transparente Heizelemente. Eine Übersicht der Materialien, der Herstellungsmöglichkeiten und Anwendungsbeispiele findet sich in [Har1995]. ITO besitzt unter den TCO's in der Regel die beste Kombination von Eigenschaften. Die größte technologische Bedeutung hat ITO heute in verschiedenen Displayanwendungen, da es sehr hohe Leitfähigkeitswerte aufweist. Diesem Markt wird weiterhin ein starkes Absatzwachstum vorhergesagt [Gin2000]. Dotiertes ZnO wird vor allem als transparente Elektrode in Solarzellen eingesetzt, da es die höchste Beständigkeit gegen die in der Herstellung von Solarzellen verwendeten Plasmen hat. Weitere Anwendungen können sich ergeben, wenn es gelingt, zusätzlich zu den bisher genannten n-leitenden Halbleiteroxiden, auch p-leitende transparente Oxide in guter Qualität herzustellen. Mit dieser Materialkombination wären sogenannte p-n-Heteroübergangstrukturen als transparente Halbleiterbauelemente reali-

sierbar. Erste Berichte hierzu finden sich beispielsweise bei [Mah2003]. Die besten Leitfähigkeitswerte von TCO's sind seit ca. 15 Jahren nicht mehr wesentlich verbessert worden. Aus diesem Grund sind mittlerweile vielkomponentige Mischungen der Materialien aber auch exotische Dotierungen in der Forschung von Interesse (siehe [Min2000] und [Fre2000]). Die physikalischen Effekte, die die Eigenschaften der Materialien beeinflussen, sind theoretisch nicht gut verstanden, ein Großteil der Literatur beschränkt sich auf das Aufzählen von Eigenschaften, die auf verschiedene Synthesemethoden und -bedingungen zurückgeführt werden.

1.2 Motivation und Ziel der Arbeit

Durch unterschiedliche Prozeßführungen während Herstellung und Verarbeitung und durch Variation der chemischen Zusammensetzungen kann man generell die Eigenschaften von Festkörpern beeinflussen. Bei nanokristallinen Pulvern werden diese zudem durch den hohen Anteil an Oberflächen mitbestimmt, da diese strukturell vom Einkristall abweicht. Auch andere Defekte wie Leerstellen und Ausscheidungen beeinflussen die Eigenschaften der Materialien. Erste Erfolge auf dem Gebiet der Herstellung von Nanopulvern gelangen in den 1980er Jahren Gleiter (siehe z.B. [Gle2000] für eine Einführung). Für die Zukunft wird den Nanopartikeln ein wachsender Markt vorhergesagt [Rös2001]. In den letzten Jahren gewannen auch die nanokristallinen Pulver von TCO's zunehmend an Interesse, da sie, in Dispersionen und Lacken eingearbeitet, ohne erhöhte Temperaturen oder kostenintensive Vakuumtechnologie auf einer Vielzahl von Substraten abgeschieden werden können und so neue Möglichkeiten bei der Kombination der Eigenschaften Transparenz und elektrische Leitfähigkeit realisierbar sind. Bisher wurden die Pulver hauptsächlich über Sol-Gel- und fällungschemische Methoden hergestellt.

Aufbauend auf den vorhandenen Erfahrungen im Fachgebiet Dünne Schichten galt es zunächst, die Synthese von ausreichenden Mengen der Materialien ITO und ZnO (dotiert und undotiert) zu ermöglichen. Diese kommen in vielfältigen Anwendungsgebieten zum Einsatz oder zeigen hohes Potential für einen zukünftigen Einsatz. Als nanokristallines Material ist ITO für Anwendungen in antistatischen Lacken, die zugleich an Kratzfestigkeit gewinnen und IR-Absorbern angedacht [adv2003]. Weiterhin sind Anwendungen von ITO in Gassensoren denkbar [Ars2002]. Nanokristalline Pulver sind hierfür besonders geeignet, da sie eine hohe Oberfläche besitzen, die eine hohe Empfindlichkeit des Sensors bewirkt [Hyo2003]. ZnO bietet sich als kostengünstiger Ersatzmaterial von ITO an. Der Preis von Indium liegt nach [Lew2000] bei ~200 US\$/kg, ist jedoch starken Schwankungen unter-

worfen. Ursache des hohen Preises von Indium ist sein seltenes Vorkommen in der Natur (~0.05 ppm der Erde). Zudem wird Indium nahezu ausschließlich als Verunreinigung in Zink- und Bleierzen gefunden und muß daraus gewonnen werden [Gre1998]. Der Preis von Zink liegt im Vergleich dazu bei ca. 1 US\$/kg. Ein weiterer Vorteil von ZnO gegenüber ITO in Displayanwendungen ist die bessere Ätzbarkeit, die Vorteile in der Verarbeitung mit sich bringt. Zusätzlich besitzt ZnO von allen transparenten Halbleiteroxiden die geringste Toxizität, diese Eigenschaft hängt allerdings von der Art der verwendeten Dotierelemente ab. Andere Anwendungsmöglichkeiten von ZnO sind z.B. der Einsatz als Varistormaterialien (einen Überblick gibt [Gup1990]; Duran [Dur2002] zeigt Vorteile von nanokristallinem ZnO), in Gassensoren (siehe [Par1999]; nanokristalline Pulver sind hier aufgrund Ihrer hohen Oberfläche von Interesse), als UV-Schutzmittel in Sonnencreme (siehe [Kol1999]; nanokristalline Pulver sind neben der UV-Absorption zur Einstellung der Viskosität anwendbar), als Hochtemperaturschmiermittel (siehe [Kai2001]), aber auch als Futterzusatz in der Viehzucht ([Smi1997]; nach [Mey2002] ist dies der größte Absatzmarkt von ZnO). Ein weiterer großer Absatzmarkt ergibt sich durch die Verwendung in Pkw-Reifen, hier sind ca. 3 Gew.% ZnO enthalten, die das Vulkanisierungsverhalten mitbestimmen [Wdk1999]. Auch hier werden potenzielle Vorteile von hohen Oberflächen der Pulver vermutet. Daneben ist ZnO durchblutungsfördernd (Anwendung im sog. Zinkleimverband) und hat antibakterielle Wirkung (siehe z.B. [Saw1996]; Vorteile von hohem Anteil an Oberfläche), weshalb es in kosmetisch-medizinischen Bereichen Anwendung findet. Ferner wird nanoskaliges ZnO in Kombination mit Cu als Katalysator in der Methanoldampfreformierung genutzt. Bei einer flächendeckenden Einführung von Brennstoffzellen auf Methanolbasis könnte ein vergrößertes kommerzielles Interesse für nanokristallines ZnO entstehen.

Im Anschluß an die Synthese der nanokristallinen Proben sollten die Pulvereigenschaften der synthetisierten Oxide und die Einflüsse unterschiedlicher Synthesebedingungen und Dotierungen untersucht werden. Der Einfluß der Korngröße auf die Struktur wurde anschließend charakterisiert, um Einblick in den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften zu erhalten. Als Dotierelemente für ZnO wurden Al, Ga und In untersucht. Diese zeigen in dünnen Schichten konkurrenzfähige Werte zu ITO. Somit können Größeneinfluß und lokale Umgebung dieser Elemente der 3. Hauptgruppe im ZnO Wirtsgitter untersucht werden. Die lokale Struktur und chemische Umgebung der hergestellten Proben werden untersucht, da nach [Eil2001] der Aufklärung der Gitterposition der Dotierelemen-

te und deren Wirkungsweisen besondere Beachtung geschenkt werden sollte. Diese sind nicht gut untersucht und werden in der Literatur meist vernachlässigt.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Chemische Gasphasensynthese CVS

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, nanokristalline Pulver aus der Materialgruppe der TCO's mit Korngrößen deutlich unterhalb von 100 nm herzustellen. Die Herstellung erfolgte über eine chemische Synthese in der Gasphase, welche unter der Bezeichnung „*Chemical Vapor Synthesis*“ CVS bekannt ist. Die Namensgebung erfolgt in Anlehnung an die chemische Gasphasenabscheidung CVD. Der Beginn der Partikelentstehung ist bei hohen Temperaturen oder hohen Precursorpartialdrücken in sogenannten charakteristischen CVD-Kurven (nach [Kod1994]) als ein Abnehmen der Schichtwachstumsrate ω zu erkennen. Siehe Abbildung 2.1.

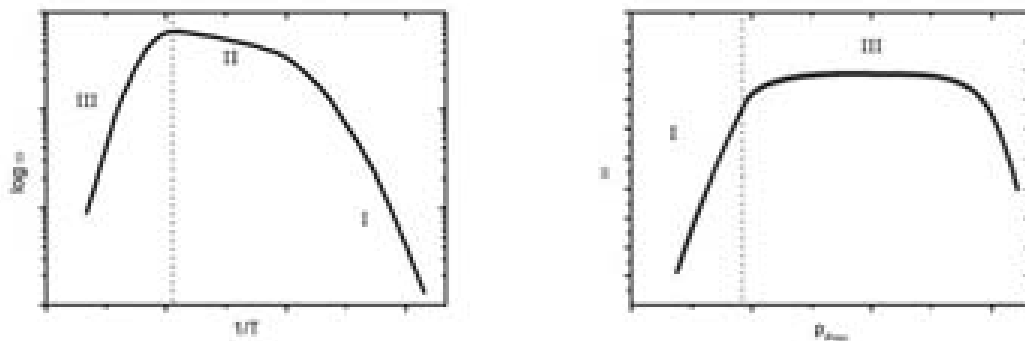


Abbildung 2.1: Charakteristische CVD-Kurven: Filmwachstumsrate ω als Funktion der reziproken Temperatur bzw. des Precursorpartialdrucks

Diese Kurven lassen sich in charakteristische Bereiche einteilen:

- Bereich I: Die Wachstumsrate ist von der Reaktionskinetik an der Oberfläche des Substrats bestimmt.
- Bereich II: Die Wachstumsrate steigt flacher an als in Bereich I, geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Diffusion der Precursormoleküle zum Substrat.
- Bereich III: Bei hohen Temperaturen bzw. hohen Precursorpartialdrücken wird homogene Keimbildung in der Gasphase beobachtet. Dieser Bereich wird für die CVS genutzt.

Frühere Arbeiten im Fachgebiet Dünne Schichten zeigten, daß mit der CVS keramische Pulver produziert werden können, die sehr kleine Korngrößen (<10 nm), gleichzeitig eine enge Korngrößenverteilung und keine oder nur schwache Agglomeration aufweisen. Als Vorteil gegenüber nasschemisch hergestellten Nanomaterialien gelten die hohe Reinheit und die meist vorhandene hohe Kristallinität der aus der Gasphase hergestellten Partikel. Ein Überblick über die verschiedenen Methoden der Gasphasensynthese wird in [Kod1999] und [Cho2001] gegeben. Die Pulver werden im Fachgebiet Dünne Schichten aus metallorganischen Precursoren als Edukten hergestellt. Generell ist auch die Synthese aus Metallhaliden möglich. Neben Arbeiten in denen binäre Systeme, wie ZrO_2 , SiC (siehe z.B. [Srd2000, Kle1998]) und viele andere, hergestellt wurden, sind auch ternäre Systeme (z.B. Al_2O_3 - SiO_2 -Mischoxide [Sie2003], Eu-dotiertes Y_2O_3 [Sch2001] oder auch $SrTiO_3$ [Säu2000]) herstellbar.

2.1.1 ITO (Zinn-dotiertes Indiumoxid)

2.1.1.1 Aufbau

Ein im Fachgebiet häufig genutzter Aufbau für die Nanopartikelsynthese ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Der Aufbau besteht aus modularen Elementen: der Edukt-Zufuhr, der Pyrolysezone (Heißwandreaktor), der Sammeleinheit und dem Vakuumpumpenstand. Für erste Versuche zur Herstellung des Indiumoxids wurde nur ein Precursorbehälter für feste Precursoren in Form eines horizontalen Edelstahlzylinders angeschlossen. Mittels eines Widerstandsheizelements an der Außenseite und einem Thermoelement im Inneren konnte die Verdampfungstemperatur des Precursors auf $\pm 3^\circ C$ genau eingestellt werden. Direkt hinter dem Precursorbehälter für feste Edukte wurde ein Filter aus porös versinterten Metallkugeln mit einer Porengröße von $15 \mu m$ eingebaut, um feste Precursor-Partikel aus der Pyrolysezone fernzuhalten. Für Dotierversuche mit Zinn wurde parallel ein Bubbler, der durch ein Wasserbad beheizt wurde, mit dem flüssigen Zinn-Precursor betrieben. Die Filterelemente vor den Precursorbehältern wurden ebenfalls auf Verdampfungstemperatur gebracht, um für einen vortemperierten Trägergasstrom zu sorgen. Die bei Erwärmung aufsteigenden Precursordämpfe wurden mit einem konstanten Massenfluß (kontrolliert durch thermischen Massenflußregler, MFC) von Helium (99,99 %) in Richtung der Pyrolysezone befördert. Kurz vor der Pyrolysezone wurde vorgeheizter Sauerstoff (99,95 %) im

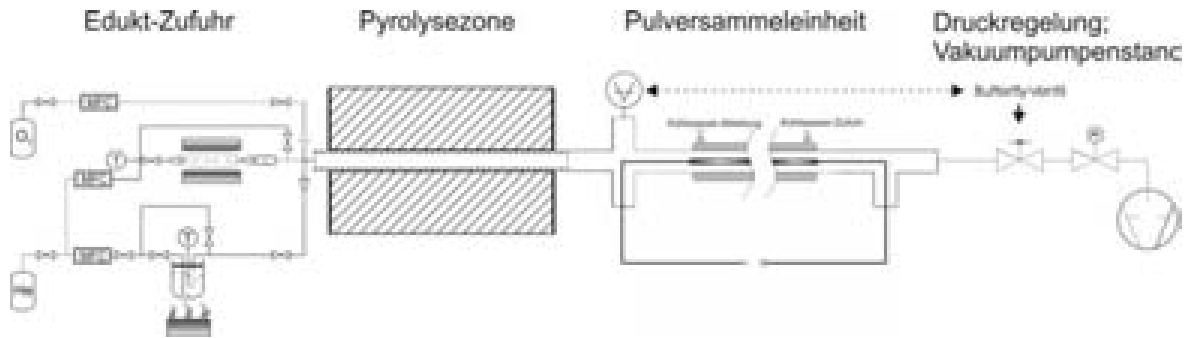


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines CVS-Reaktors nach [Ben1999]

Überschuß hinzugegeben, der eine vollständige Oxidation des Edukts im Ofen gewährleisten soll. Die Edelstahlleitungen zwischen der Verdampfungszone des Precursors und der Pyrolysezone wurden ebenfalls mit flexiblen Heizelementen beheizt. Die Temperaturen lagen hier ungefähr $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ über der Verdampfungstemperatur, um Kondensation der Precursordämpfe vor der Pyrolysezone zu verhindern. Die Pyrolysezone besteht aus einem horizontalen Rohrreaktor, der Temperaturen bis $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ erzeugen kann und durch den ein Rohr aus Al_2O_3 mit einem Innendurchmesser von 19 mm und einem Außendurchmesser von 25 mm führt. Die heiße Zone hat etwa eine Länge von 350 mm . Eine Messung des Temperaturprofils der Pyrolysezone, welches die Umsetzung der Edukte und somit auch die Produkte beeinflusst, erfolgte z.B. in [Sei2002]. Der Precursor wird darin thermisch zersetzt, Partikelbildung und -wachstum erfolgen durch Kollision der Monomere, anschließende Koagulation und Sintern. Die Prozeßparameter Temperatur, Druck, Massenfluß, Precursorkonzentration, das Precursormaterial und die Reaktorgeometrie beeinflussen die Temperatur-Zeit-Geschichte der synthetisierten Partikel und somit ihre Eigenschaften. Die Pulversammeleinheit besteht aus einem doppelwandigen Metallrohr, das in der äußeren Wand von fließendem Wasser gekühlt und im Inneren zentral von einer längs angebrachten Quarzlampe beheizt wird. Diese Quarzlampe ist durch vakuumdichte Stromzuführungen mit einem Starkstromnetzteil verbunden. Durch diese Anordnung wird ein thermischer Gradient über den Querschnitt von innen nach außen erzeugt. Dieser übt auf die Teilchen, die durch den Gasstrom aus der Pyrolysezone transportiert werden, eine thermophoretische Kraft aus, die die Partikel an der gekühlten Wand abscheidet. Nach Abschluß der Synthese und Öffnen der Sammeleinheit kann das nanokristalline Pulver entnommen werden. Der im Grobvakuumbereich arbeitende Vakuumpumpenstanz ist durch ein Handventil vom Rest der Anlage separierbar. Mittels eines Absolutdruckaufnehmers (Baratron, MKS Instruments) wird der Druck in der Anlage bestimmt und durch ein elektronisch geregeltes Drosselventil (MKS Instruments) geregelt. Der Pumpenstanz

besteht aus einer Drehschieberpumpe und einer vorgeschalteten Wälzkolbenpumpe. An einer zentralen Steuerungseinheit werden die Massenflüsse der Massenflußregler und der Prozeßdruck eingegeben und geregelt.

2.1.1.2 Verwendete Precursoren

Zur Herstellung von In_2O_3 wurde das Metall- β -diketonat $\text{In}-(2,2,6,6\text{-tetramethyl-3,5-heptandionat})_3$ (Abk. $\text{In}-(\text{thd})$) (Chempur, Karlsruhe) verwandt. Der Precursor liegt bei Raumtemperatur als leicht gelb gefärbtes Pulver vor und zeigt den für diese Gruppe von Precursoren typischen süßlichen Geruch. Der Schmelzpunkt wurde von Brunner et al. [Bru1973] mit $172\text{-}173\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Vorteile dieses Precursors sind die Stabilität an Luft und die hohe Zersetzungstemperatur. Üblicherweise versucht man zur Dotierung von Materialien Precursoren zu benutzen, die aus der gleichen Familie stammen und somit ähnliche Zersetzungskinetik aufweisen. Zur Dotierung von In_2O_3 mit Sn wurde $\text{Sn}-(t\text{-butoxid})_4$ (Inorgtech, England) aus der Klasse der Metallalkoholate verwendet, da kommerziell kein (thd)-Precursor für Sn erhältlich ist. Bei Raumtemperatur liegt er als weiße, wachsartig beschaffene Substanz vor. Er ist stark feuchtigkeitsempfindlich und muß aus diesem Grund unter Schutzgas gelagert und in das Verdampfungsgefäß gefüllt werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ [Ino2001].

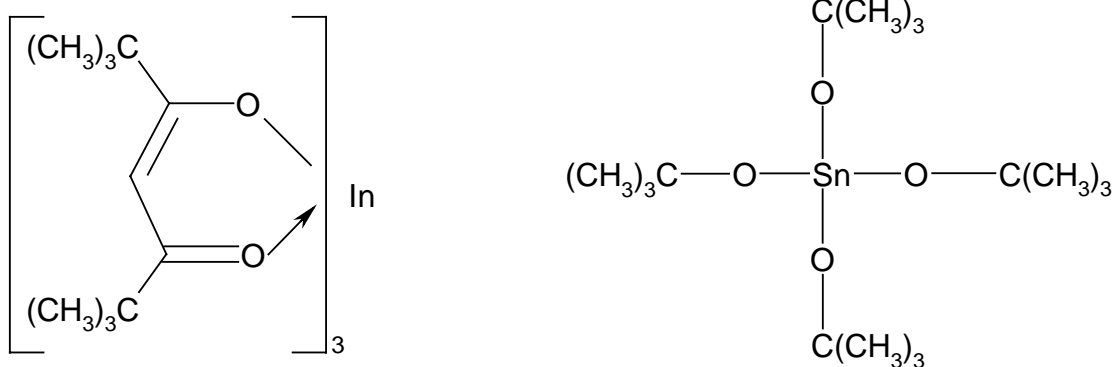


Abbildung 2.3: Strukturformel des $\text{In}-(\text{thd})_3$ (links) und des $\text{Sn}-(t\text{-butoxid})_4$ (rechts)

2.1.1.3 Vorversuche

Bei den Versuchen zur Herstellung des In_2O_3 mit oben geschildertem Aufbau zeigte sich, daß die Pulversynthese nicht gut reproduzierbar war und nur geringe Ausbeuten erhalten wurden. Deswegen wurde ein weites Feld an Parametern untersucht. Eine Übersicht darüber ist in Tabelle 2-1 zu finden. $\text{Temp}_{\text{Linie}}$ bezeichnet die Temperatur im Bereich zwischen Precursorverdampfer und Pyrolysezone, die immer ca. 20 °C höher als die jeweilige Verdampfungstemperatur eingestellt war.

Tabelle 2-1: Auflistung der Parameter der CVS-Versuche zur Herstellung von In_2O_3

Temp_{Precursor} [°C]	Temp_{Linie} [°C]	Temp_{Ofen} [°C]	Fluß O₂ [slm]	Fluß He [slm]	Druck [mbar]
150–240	$\text{Temp}_{\text{Präc}} + \sim 20$	650–1700	0,2–2	0,1–0,2	10–1000

Zusätzlich wurde der Rohrsammler durch einen Sammler ersetzt, in dem die Partikel einer Mäanderform folgen, wodurch die effektive Sammelfläche pro Gesamtlänge des Sammlers vergrößert wurde. Die mangelnde Reproduzierbarkeit kann durch zu heiße oder zu kalte Stellen bei der Linienbeheizung erklärt werden, so war es z.B. zu Verstopfungen im Filter hinter dem Feststoffverdampfer gekommen. Dies kann durch eine ungleichmäßige Wärmeverteilung erklärt werden, die durch den geringen Durchmesser der Gasleitungen hervorgerufen wird, die ungefähr dem minimalen Biegeradius der Heizelemente entsprechen. Weiterhin zersetzt sich In_2O_3 ab ca. 850 °C [Han1990], Brewer [Bre1953] nennt sogar 670 °C als Zersetzungstemperatur. Aus diesen Gründen sind keine befriedigenden Ausbeuten zu erreichen. Es ist also eine Synthesemethode notwendig, die annehmbare Produktionsraten mit einer niedrigen Temperatur im Reaktor vereint. Die Produktionsrate im Reaktor des Fachgebiets Dünne Schichten wird durch die Verdampfungsgeschwindigkeit des Precursors bestimmt. Diese steigt mit abnehmendem Prozeßdruck, so daß Drücke im Bereich von 10–100mbar erwünscht sind.

2.1.1.4 Plasmaunterstützte chemische Gasphasensynthese PA-CVS

Aus oben genannten Gründen wurde eine Synthese entwickelt, die auf einer RF-Plasmamethode beruht, die bisher im Fachgebiet Dünne Schichten zum Beschichten von oxidischen Nanopartikeln durch Plasmapolymersation verwendet wurde [Sch2003].

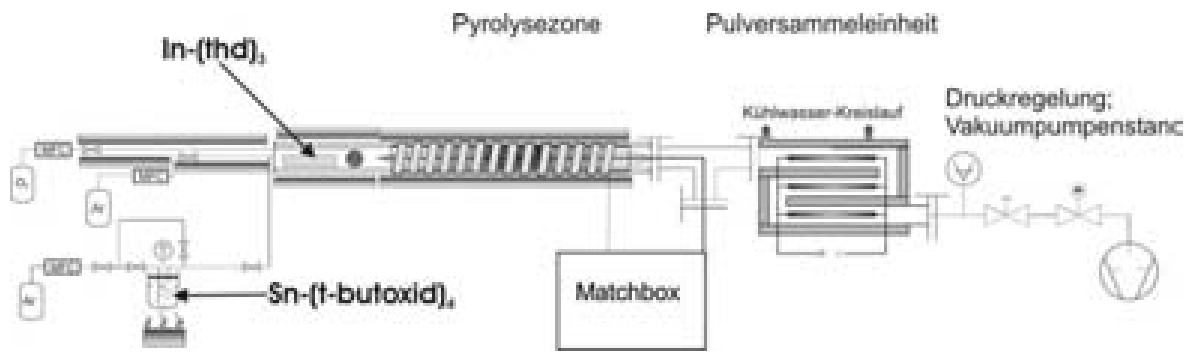


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der PA-CVS Anlage

Der Aufbau ist in Abbildung 2.4 dargestellt und wird abgekürzt PA-CVS (von „Plasma Assisted Chemical Vapor Synthesis“) benannt. In diesem Aufbau befindet sich die Reaktionszone innerhalb eines Rohrs aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 34 mm und einem Außendurchmesser von 40 mm. Die Länge der Pyrolysezone im Plasma beträgt ca. 600 mm. Das elektrische Feld für das Plasma wird von zwei Elektroden generiert. Im Inneren des Rohrs befindet sich als Elektrode ein ca. 2 mm dicker Draht aus Edelstahl, der zum Schutz in ein dünnes Rohr aus Duranglas geschoben ist, welches wiederum durch ein dreizackiges Bauteil aus Quarzglas mit zentraler Bohrung in der Mitte des Rohrdurchmessers fixiert ist. Durch eine vakuumdichte Stromdurchführung mit Nickelkontakten ist die Elektrode mit der Matchbox verbunden. Die äußere Elektrode ist geerdet und besteht aus flexiblem Metallband, das straff um das Quarzrohr gewunden und fixiert wird. Die Kombination eines RF-Generators Advanced Energy RFX 600 und einer Matchbox ATX 600 (Advanced Energy, Filderstadt) stellte das nötige elektrische Wechselfeld mit 13,56 MHz und die automatische Minimierung der reflektierten Leistung zur Verfügung. Der In-Precursor wurde in einem Keramikbehälter direkt in das Quarzrohr gegeben, um Kondensation oder Zersetzung in engen Zuleitungen zu vermeiden. Der Sn-Precursor wurde wie zuvor mit einem Bubbler, der durch ein Wasserbad auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde, verdampft und zugeführt. Als Transportgas zur Precursorzufuhr wurde Ar (99,998 %) benutzt. Die Sauerstoffzufuhr tritt erst kurz vor der Reaktionszone mit den Precursordämpfen in Kontakt, um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern. Ein Knäuel Quarzwolle erfüllt die Funktion des Filters und verhindert ein Einbringen von festem Precursor in die Versuchszone. Das durch das RF-Feld erzeugte Ar-O₂-Plasma ist energetisch hoch angeregt und stark ionisiert. Es besteht aus Elektronen sowie Atomen, Molekülen, Ionen und elektrisch angeregten Spezies dieser Bestandteile. Die elektrisch geladenen Bestandteile können durch elektromagnetische Felder beeinflusst werden. Bei niedrigen Drücken und hohen

Frequenzen können nur noch die leichten Elektronen der Frequenz folgen und Energie aufnehmen. Sie können bei diesen Bedingungen Temperaturen von 10^5 K erreichen, während die Temperatur der restlichen, schwereren Bestandteile des Plasmas nur wenig erhöht wird. Diese Energie können die Elektronen durch Stoßprozesse auf die Precursormoleküle übertragen. Die Bindungen der Organik zum Metallatom werden zerbrochen, so daß diese miteinander und mit Sauerstoff zum gewünschten Oxid reagieren. Mit dieser Methode konnte bei geeigneten Versuchsparametern die Synthese des reinen In_2O_3 , reinen SnO_2 und Sn-dotiertem In_2O_3 realisiert werden. Diese Parameter sind in Tabelle 2-2 aufgelistet. Der Dotiergehalt wurde durch Anpassung der Gasflüsse durch die beiden Precursorverdampfer eingestellt, die Verdampfungstemperaturen wurden so gewählt, daß für beide Precursoren eine gleiche Verdampfungsrate bezogen auf Metallatome herrschte.

Tabelle 2-2: Parameter zur PA-CVS Herstellung von In_2O_3 , SnO_2 und ITO (bei der Synthese des ITO wurde der Argongasfluß wie dargestellt durch zwei Precursorbehälter geleitet, bei den Versuchen mit einem Precursor wurde ein Fluß von 0,2 slm benutzt)

Temp_{Prec} In [°C]	Temp_{Prec} Sn [°C]	Temp_{Linie} [°C]	Temp_{Pyrolyse} [°C]	Fluß O₂ [slm]	Fluß Ar [slm]	Druck [mbar]	Plasmaleistung [W]
210	80–90	>20	230	0,2	0,19/0,01	15–30	100

2.1.2 Synthese des dotierten Zinkoxids

Bei der Synthese des ZnO traten ähnliche Probleme auf, die eine ausreichende Ausbeute und Reproduzierbarkeit verhinderten, wie bereits in 2.1 geschildert. Nach Untersuchungen zur Precursorersetzung (siehe 3.2.1) wurde der Aufbau dementsprechend geändert, um eine Synthese zu ermöglichen. (Siehe Abbildung 2.5). Die Hauptänderungen waren eine kompaktere Gestaltung der Precursorzufuhr und eine Prozeßführung bei Normaldruck. Die Parameter der erfolgreichen Versuche sind in Tabelle 2-3 dargestellt.

Tabelle 2-3: Versuchsparameter zur Synthese der ZnO-basierten Pulver

Temp_{Precursor} [°C]	Temp_{Linie} [°C]	Temp_{Ofen} [°C]	Fluß O₂ [slm]	Fluß He [slm]	Druck [mbar]
210	>20	800–1500	5	0,4	ca.1000

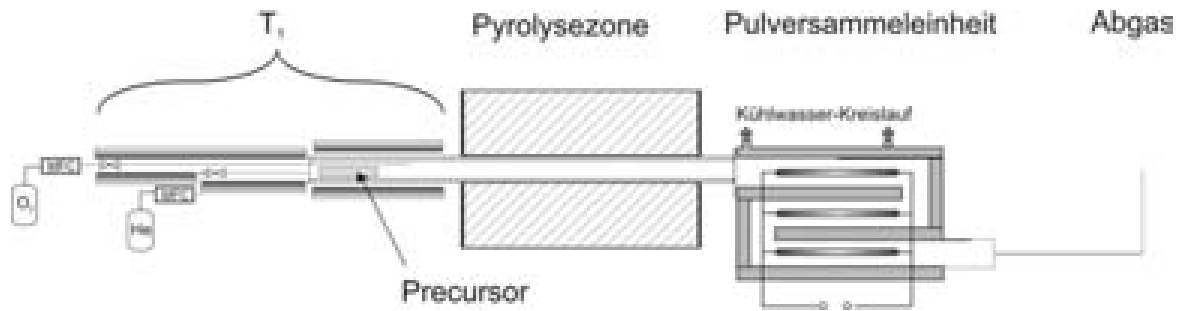


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des zur Synthese von ZnO-Proben benutzten Aufbaus

2.1.2.1 Verwendete Precursoren

Für die Synthese von ZnO wurde Zn-(thd) (Inorgtech, Mildenhall, England) benutzt, um die oben beschriebenen Vorteile dieser Precursorfamilie nutzen zu können. Der Schmelzpunkt des Precursors liegt bei 144 °C. Da eine möglichst homogene Mischung der Dotierelemente im Matrixmaterial erwünscht ist, bietet es sich an, Precursoren mit ähnlicher Zersetzungskinetik zu verwenden. Für alle Dotierelemente sind ebenfalls (thd)-Precursoren erhältlich. Der Indium-Precursor wurde bereits eingeführt, für Al-(thd)₃ und Ga-(thd)₃ zeigt Abbildung 2.6 die Strukturdarstellungen. Die Schmelztemperaturen sind 185 °C für Al-(thd)₃ und 199 °C für Ga-(thd)₃.

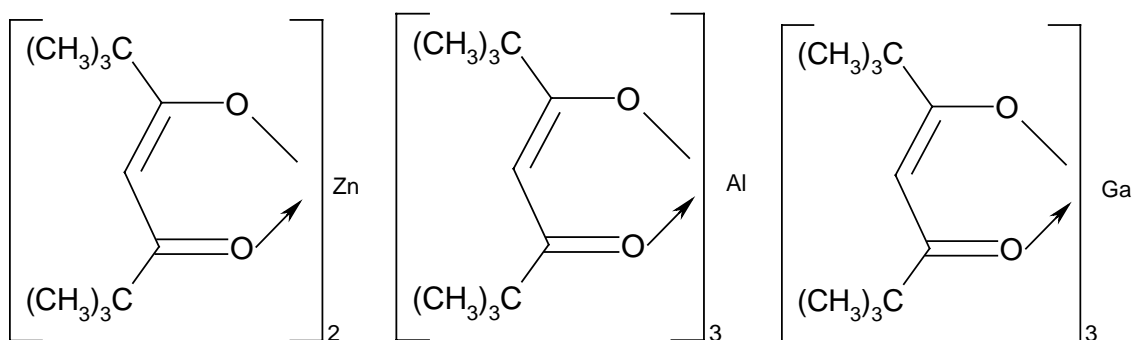


Abbildung 2.6: Strukturformel des Zn(thd)₂, Al(thd)₃ und Ga(thd)₃

2.1.2.2 Aufbau zur in-situ-Dispergierung von ZnO

Für verschiedene Charakterisierungsmethoden war eine Suspension zur Untersuchung des nanokristallinen ZnO gewünscht. Der herkömmliche Weg, mit dem beispielsweise auch ITO dispergiert werden konnte, ist es, Pulver in Wasser oder einem anderen Medium (z.B. Lösungsmittel wie Isopropanol, Hexan) einzurühren, im Falle von Wasser gegebenenfalls den pH-Wert anzupassen und, unter Rühren im Ultraschallbad oder mit einem Ultraschallhorn zum Aufbrechen von Pulveragglomeraten, zu dispergieren. Für ZnO war es auf diesem Weg nicht möglich, stabile Dispersionen herzustellen. Zum Problem der Dispergierung von ZnO in Wasser sei hier exemplarisch auf die Literatur [Ger1986, Deg2000] verwiesen. Die Stabilität muß mindestens so hoch sein, daß während der Charakterisierung die Probe gleichförmig vorliegt, d.h. in dieser Zeit darf das dispergierte Pulver nicht flocken und ausfallen. Um eine Dispersion von ZnO zu ermöglichen, wurde ein Aufbau in Anlehnung an [Lit1993] realisiert. Bei dieser Anordnung wird die Sammeleinheit durch einen Bubbler ersetzt. Der die Partikel tragende Gasstrom wird durch eine Flüssigkeit geleitet und dabei werden die Partikel dispergiert. Da der Gasstrom unmittelbar hinter der Prozeßzone noch sehr hohe Temperaturen hat, wurde ein Thermoelement zum Überprüfen der Temperatur im Bubbler an der dafür vorgesehenen Stelle eingebracht. Eine Skizze des Aufbaus kann Abbildung 2.7 entnommen werden. Aufgrund der hohen Temperatur des Gasstroms wurde zunächst Ethylenglykol (Siedepunkt bei 200 °C) als Dispersionsmedium ausgewählt. Während der Synthese stieg die Temperatur im Bubbler bis auf 65 °C bei 1000 °C Prozeßtemperatur und den unter 2.1.2 gegebenen Parametern. Auf diesem Weg konnte eine stabile Dispersion hergestellt werden. Nach den mit Ethylenglykol gemachten Erfahrungen wurde ein Versuch mit Wasser als Dispersionsmedium durchgeführt. Die Temperaturen im Bubbler blieben hier noch niedriger, allerdings war auch durch das in-situ-Verfahren der Dispergierung des Pulvers keine stabile Dispersion in Wasser möglich.

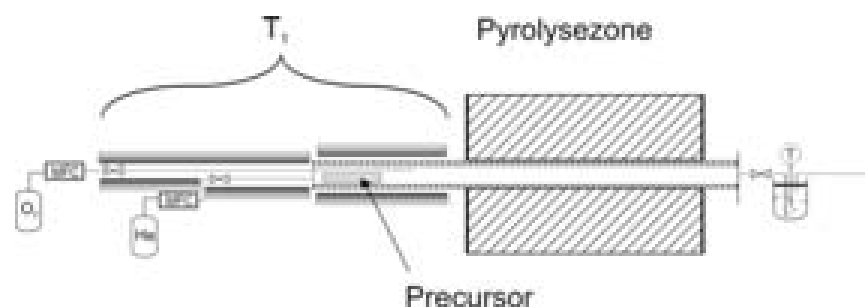


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Aufbaus zur in-situ-Dispergierung

2.2 Untersuchungsmethoden und Probenbehandlung

2.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden von einem Elektronenstrahl durchstrahlte Objekte vergrößert dargestellt. Der Aufbau ist dabei prinzipiell dem eines Lichtmikroskops analog. Die Funktion der optischen Linsen im Lichtmikroskop wird im TEM durch elektromagnetische Linsen in geeigneter Anordnung erfüllt, das heißt der Elektronenstrahl einer Hochspannungsquelle wird auf die Probe fokussiert, durchstrahlt diese und trifft auf einem Bildschirm auf. Aufgrund der kleineren Wellenlänge von Elektronen sind sehr viel höhere Auflösungen bis zu 0,2 nm als im Lichtmikroskop zu erreichen, so daß die Methode vielfältige Anwendung in der Materialcharakterisierung erlangt hat. Zusätzlich zur Nutzung von vergrößerten Darstellungen können im TEM die weiteren Wechselwirkungen von Elektronen mit der Probe genutzt werden, so daß auch Beugung und Spektroskopie verfügbar sind und zusätzliche Informationen liefern können. So wurde die Al-Dotierung einiger Proben im TEM durch EDX an der Zn-K_β-Linie bestimmt.

Von den Pulverproben wurden Hellfeldaufnahmen (d.h. es werden nur der Primärstrahl und wenig gebeugte Elektronen zur Bilderzeugung verwendet) gemacht, um eine Charakterisierung hinsichtlich Korngrößenverteilungen, Morphologie der Nanopartikel und Kristallinität zu erhalten. Der Kontrast wird durch verschiedene physikalische Ursachen erzeugt, dazu zählen der Streuabsorptionskontrast (abhängig von dem Streuquerschnitt der Proben) und der Beugungskontrast (abhängig von der Kristallstruktur und der Orientierung der Netzebenen). In dieser Arbeit wurden Morphologie und Kristallinität optisch qualitativ beurteilt. Die Korngrößenverteilungen wurden nach Digitalisierung der Bilder durch Auszählen mittels des Programms „Lince“ [Luc1998] erhalten. Pro Partikel wurden zwei senkrecht zueinander stehende Linien ausgezählt, so daß beim Vorliegen von z.B. länglichen Partikeln zwei unterschiedliche Werte ermittelt werden. Die Größenverteilungen der Partikel aus den TEM-Aufnahmen können mit einer Log-Normal-Verteilung angepaßt werden.

$$\frac{dN}{dd} = \frac{f}{\sqrt{2\pi d} \cdot \ln \sigma_g} \cdot e^{-\left(\frac{\ln d / \ln d_g}{2 \ln^2 \sigma_g}\right)} \quad (2.1)$$

d_g entspricht hierbei dem geometrischen Mittelwert, f einem Skalierungsfaktor und σ_g der geometrischen Standardabweichung. In der Praxis wird eine Korngrößenverteilung als schmal bezeichnet, wenn die geometrische Standardabweichung bei Werten kleiner als 1,35 liegt. Die Untersuchungen der nanokristallinen Proben wurden an einem Transmissions-elektronenmikroskop vom Typ Philips CM20 Ultra Twin mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die Partikel wurden in Methanol dispergiert und anschließend auf ein TEM-Probensträgernetz aus Kupfer mit einer dünnen gelochten Kohlenstoffolie aufgebracht und getrocknet, um eine dünne Belegung des Netzes zu erreichen.

2.2.2 Stickstoffadsorption

Stickstoffadsorptionsmessungen beruhen auf der Physisorption von N_2 -Molekülen auf der Probenoberfläche. Prinzipiell bestimmt man mit der Stickstoffadsorption die Menge an Stickstoff, die benötigt wird, um die Oberfläche mit einer Monolage von N_2 -Molekülen zu bedecken. Es wird eine Isotherme bei 77 K in Form der adsorbierten Gasmenge als Funktion des relativen Drucks p/p_0 aufgenommen. In dieser Arbeit wurde die Auswertungsmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller [Bru1938] verwandt. Diese als BET-Methode bekannte Theorie berücksichtigt Mehrlagenadsorption und ist somit genauer als andere Modelle in der Beschreibung der kompletten Isotherme. Es wird angenommen, daß alle Plätze auf der Probenoberfläche gleichwertig sind und keine Wechselwirkungen zwischen den aufeinander adsorbierenden Gasmolekülen auftreten. Die Bestimmung der Oberfläche erfolgt im linearen Bereich der Isotherme für Werte von 0.1 bis 0.3 des relativen Drucks. Es gilt für die adsorbierte Gasmenge W als Funktion von p/p_0 :

$$\frac{1}{W \left(\frac{p}{p_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{W_m \cdot C_{BET}} \frac{p}{p_0} \quad (2.2)$$

mit der Gasmenge einer Monolage W_m und der BET-Konstanten C_{BET} (diese ist abhängig von der Adsorptionsenthalpie). Durch lineare Anpassung von $1/W(p/p_0 - 1)$ gegen p/p_0 erhält man Steigung und Ordinatenabschnitt und kann so W_m und C_{BET} bestimmen. Bei bekannter Probenmasse m_p läßt sich die spezifische Oberfläche nach BET S_{BET} wie folgt bestimmen:

$$S_{BET} = \frac{W_m \cdot N_A \cdot A}{m_p \cdot M} \quad (2.3)$$

mit der Avogadro Zahl N_A , der Querschnittsfläche des Adsorbat-Moleküls A und der Molmasse des Adsorbats M . Der statistische Fehler dieser Meßmethode liegt bei ca. 1 %. Aus der Oberfläche kann unter Annahme dichter kugelförmiger Partikel ein mittlerer Durchmesser d_{BET} berechnet werden:

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (2.4)$$

wobei ρ die Dichte des Probenmaterials ist. Die so berechenbaren Werte des Partikeldurchmessers werden mit den Werten aus der Röntgenbeugung verglichen. So kann eine Abschätzung über die Anzahl der Kristallite pro Partikel gemacht werden. Der Fehler wird aufgrund mehrerer Annahmen (gleiche Form von Kristallit und Partikel; dichte kugelförmige Partikel) auf 20 % geschätzt.

$$N = \frac{d_{BET}^3}{d_{XRD}^3} \quad (2.5)$$

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden geeignete Mengen der Proben eingewogen und in der dafür vorgesehenen Einheit eines Quantachrom Autosorb 3B Instruments für mehr als 5 Stunden bei 250 °C bei einem Druck von ungefähr 20 mbar ausgeheizt, um Adsorbate auf den Proben zu entfernen. Im Anschluß daran wurden die Adsorptionsmessungen an den Proben durchgeführt.

2.2.3 Röntgenbeugung

Die am häufigsten angewendete Methode der Materialwissenschaft zur Bestimmung der kristallinen Phase und strukturellen Charakterisierung von Pulverproben ist die Röntgenbeugung. Sie beruht auf der Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der Elektronenhülle periodisch angeordneter Atome des Kristallgitters. Die einfallende Röntgenstrahlung wird an den Netzebenen der Pulverkristallite gebeugt. Die gebeugten Wellen interferieren

konstruktiv bei einem Gangunterschied, der ein Vielfaches der Wellenlänge ist. Dieses Verhalten wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (2.6)$$

λ ist hier die Wellenlänge der $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, d_{hkl} entspricht einem Netzebenenabstand, n einem ganzzahligen Vielfachen und Θ dem Winkel der einfallenden Strahlung zur Netzebene. Aus der Lage der Reflexe im Diffraktogramm kann auf verschiedene Netzebenenabstände d_{hkl} geschlossen werden. Ein Satz von d_{hkl} -Werten ist charakteristisch für eine bestimmte Kristallstruktur. Zur Phasenidentifizierung wurden die gemessenen Diffraktogramme mit der Datenbank ICDD-JCPDS abgeglichen. In dieser Arbeit wurde die Methode der Röntgenbeugung zur Phasenbestimmung, Kristallitgrößenbestimmung und Charakterisierung der Kristallstruktur verwendet. Die Breite der Reflexe hat apparative und probenspezifische Ursachen. Die instrumentelle Verbreiterung ist z.B. durch nicht hochmonochromatische Röntgenstrahlung oder auch Beugung der Strahlung an den Blenden bedingt. Kleine Kristallitgrößen erzeugen eine Verbreiterung der Reflexe, da es zur vollständigen Auslöschung von Nebenmaxima eines quasi-unendlichen Kristallits bedarf. Somit treten für kristalline Domänen, die kleiner als 200 nm sind, verbreiterte Reflexe auf. Zusätzlich können auch durch inhomogene Gitterstörungen (*microstrain*) in den Kristalliten Verbreiterungen auftreten. Vor den Messungen der Proben wurde die Verbreiterung der Apparatur, mit Hilfe eines Standards, der keine probenspezifische Verbreiterung aufweist, bestimmt. Die Breite eines gemessenen Reflexes kann anhand der Scherrer-Formel in die Kristallitgröße umgerechnet werden. Diese lautet:

$$d_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda \cdot 180}{FWHM \cdot \pi \cdot \cos \Theta} \quad (2.7)$$

mit dem Formfaktor K (dieser wird unter Annahme kugelförmiger Körner üblicherweise als 1 angenommen), der Linienbreite in halber Höhe des Intensitätsmaximums eines Reflexes $FWHM$ und dem Beitrag $180/\pi$ als Umrechnungsfaktor für Winkelgrade.

Die in dieser Arbeit berichteten Werte der Kristallitgröße und der strukturellen Parameter wurden durch Rietveldverfeinerung der Diffraktogramme mit dem Programm FULLPROF erhalten. Hierbei wird, im Gegensatz zur Kristallitgrößenbestimmung aus Röntgenbeu-

gungsdaten nach Scherrer, das gesamte aufgenommene Diffraktogramm angepaßt [Rie1967]. Eine als Startmodell vorgegebene Struktur wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Neben Profil- und Untergrundsparametern können Proben- und Instrumenteneffekte angepaßt werden. Die Startmodelle wurden aus Daten der ICSD („Inorganic Crystal Structure Database“) entnommen. Das Diffraktogramm wird nach Krischner [Kri1994] mit folgender Funktion berechnet:

$$y_{ci} = S \cdot \sum_K L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \cdot A + y_{bi} \quad (2.8)$$

K steht für die Millerschen Indizes eines Reflexes, S für einen Skalierungsfaktor, L_K für Lorentz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor, F_K für den Strukturfaktor des Reflexes, Φ für die Profildfunktion, A für den Absorptionsfaktor und y_{bi} für den Untergrund an einem Meßpunkt i . In dieser Arbeit wurde der Untergrund mit sechs Polynomen angepaßt, da die visuelle Auswahl von Untergrundpunkten zwischen den Reflexen bei nanokristallinen Proben mit breiten Reflexen häufig fehlerhaft ist. Während der Rietveldverfeinerung werden die so berechneten Werte y_{ci} an die gemessenen Werte angepaßt. Die zu minimierende Größe S ist dabei wie folgt definiert:

$$S = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (2.9)$$

wobei y_{oi} für die gemessene Intensität steht und w_i ein Gewichtungsfaktor ist.

An verfeinerbaren Parametern der Modelle wurden in dieser Arbeit die Untergrundsparameter, Gitterparameter, Atompositionen, verbreiternde Anteile und Temperaturfaktoren freigegeben. Bei Verwendung einer bestimmte Profildfunktion (Typ 7, Thompson-Cox-Hastings-Pseudo-Voigt-Funktion, siehe [Tho1987]), kann die Verbreiterung der Reflexe aufgrund von Effekten aus Kristallitgrößen- und Gitterinhomogenitäten getrennt werden. Dies wird durch Separation von Gauss- und Lorentzanteilen der Profildfunktion ermöglicht. Die Funktion setzt sich wie folgt zusammen:

$$\Phi = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G \quad (2.10)$$

mit η als Anteilfaktor, L und G als Lorentz- bzw. Gaussprofil. Wobei L und G wie folgt gegeben sind:

$$L = \frac{\frac{2}{\pi \cdot \Gamma_K}}{1 + \frac{4 \cdot (2\theta_i - 2\theta_K)^2}{\Gamma_K^2}} \quad (2.11)$$

$$G = \left(\frac{4 \cdot \ln 2}{\pi \cdot \Gamma_K^2} \right)^2 \cdot \exp \left\{ - \frac{4 \cdot \ln 2 \cdot (2\theta_i - 2\theta_K)^2}{\Gamma_K^2} \right\} \quad (2.12)$$

mit Γ_K als Halbwertsbreite des gesamten Profils. Der Anteilfaktor η hängt selbst von den unterschiedlichen Beiträgen zur Verbreiterung ab und ist gegeben durch:

$$\eta = \sum_{i=1}^3 C_i \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^i \quad (2.13)$$

und der darin enthaltene Faktor Γ ist wie folgt definiert:

$$\Gamma = \sqrt[5]{\sum_{i=0}^5 \Gamma_L^i \cdot \Gamma_G^{5-i}} \quad (2.14)$$

Für die Gauss- und Lorentz-Beiträge Γ_G und Γ_L gelten folgende Formulierungen:

$$\Gamma_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{z}{\cos^2 \theta}} \quad (2.15)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (2.16)$$

wobei C_i numerische Konstanten, U, V, W die Cagliotti-Parameter der instrumentellen Verbreiterung, Y die isotrope Komponente der größenabhängigen Verbreiterung und X die Mikrospannungen aus der Lorentzkomponente sind. Die verbreiternden Anteile der Gausskomponente wurden nicht verfeinert. Die Trennung der Parameter X und Y beruht, wie oben ersichtlich, auf unterschiedlichem Verhalten als Funktion des Beugungswinkels Θ . Die Bestimmung der isotropen, volumengemittelten Kristallitgröße beruht auf der Scher-

rer-Formel und wird mit der isotropen Lorentzkomponente Y berechnet (Gleichung 1.17), die ein Maß für die Verbreiterung des Diffraktogramms durch Kristallitgrößeneffekte darstellt.

$$d_{XRD} = \frac{360 \cdot \lambda}{\pi^2 \cdot Y} \quad (2.17)$$

Die Fehlerbalken der verfeinerten Parameter wurden nach [Ber1991] bestimmt. Die Eignung der Methode zur Charakterisierung von Diffraktogrammen nanokristalliner Proben wurde vielfach in der Literatur gezeigt (siehe z.B. [Wei2000] am Beispiel der Elektronenbeugung). Die Zahlenwerte der Kristallinität wurden jeweils aus dem Quotienten des Signal-zu-Rauschen Verhältnisses der nanokristallinen Proben zu einem mikrokristallinen Standard bestimmt. Die Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver wurden mit einem Siemens D5000 Diffraktometer mit Ni-gelilterter CuK_α -Quelle in Bragg-Brentano-Geometrie mit Sekundär-Monochromatisierung aufgenommen. Als Schrittweite wurden $0.015^\circ 2\Theta$ und als Meßzeit pro Schritt 15-20 s benutzt. Die Pulver wurden zur Messung in einen flachen Probenträger aus Kunststoff, mit einer runden Vertiefung von ungefähr 20 mm Durchmesser und 1 mm Tiefe, möglichst dicht gefüllt und glatt gestrichen. Die instrumentelle Verbreiterung wurde an einem Standard (LaB_6) bestimmt. Als Qualitätskriterien der Verfeinerung werden die Werte der Übereinstimmungskriterien Bragg-R-Wert R_B und gewichtete-Profil-R-Wert R_{wp} angegeben.

2.2.4 UV-Vis- und FTIR-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren wurden im FG Elektronische Materialeigenschaften mit einem rechnergesteuerten Perkin Elmer Lambda 900 System aufgenommen. Die Pulverproben wurden als Dispersion in Ethylenglykol im Differenzmodus zum reinen Ethylenglykol aufgenommen. Spektral ausgemessene Quarzglas-Küvetten der Firma Hellma wurden verwendet, um die Transmissionsspektren der Dispersionen aufzunehmen. Neben dem Vergleich der Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums, ist es auch möglich, die Lage der Absorptionskante im UV-Bereich zu messen und daraus einen Wert für die Bandlücke zu bestimmen. In der Literatur werden unterschiedliche signifikante Punkte im Spektrum zur Bestimmung der Bandlücke benutzt: Einsatz der Absorption, Wendepunkt der Absorptionskante, Exzitonenmaximum und die Auftragung von α^2 gegen die Energie. Letztgenann-

te Methode wurde in dieser Arbeit verwendet. Aus den Transmissionsdaten können nach [Kor1990] die Absorptionswerte bei konstanter Konzentration und Dicke der Proben rechnerisch ermittelt werden:

$$\log(1/T) = A \quad (2.18)$$

Das Quadrat der Absorption selbst wird gegen die Energie aufgetragen. Durch Extrapolation des linearen Bereichs zur Energieachse kann der Wert der Bandlücke bestimmt werden. Die Infrarotspektroskopie wird meistens zur Identifikation organischer Verbindungen anhand der verschiedenen Schwingungen der Atome zueinander genutzt. In dieser Arbeit wurde die IR-Spektroskopie verwendet, um die energetische Lage der Plasmakante zu ermitteln, aus der auf die Ladungsträgerkonzentration in den Proben geschlossen werden kann. In Proben, die erhöhte Ladungsträgerkonzentrationen bzw. freie Ladungsträger (hier Elektronen) besitzen, kann man nach der Drude-Theorie [Dru1900] die Ladungsträger wie ein ideales Gas behandeln. Diese Theorie geht von einer freien Beweglichkeit der äusseren Elektronen jedes Atoms aus und beschreibt diese als ein Gas aus ungeladenen Teilchen. Wechselwirkungen der Elektronen untereinander werden vernachlässigt und ein Verhalten gemäß der Boltzmann Statistik wird angenommen. In einem elektromagnetischen Wechselfeld führt dieses Elektronengas eine gedämpfte Schwingung aus, die durch die komplexe Dielektrizitätskonstante beschrieben wird. Die Transmission nimmt im nahen Bereich des IR ab. Das Minimum wird bei der Eigenschwingung des Elektronengases erreicht und Plasmafrequenz oder Plasmonenbande genannt.

$$\lambda_p = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 m^*}{N \cdot e^2}} \quad (2.19)$$

Durch Bestimmung der Wellenlänge der Plasmafrequenz λ_p kann bei Kenntnis der effektiven Masse m^* die Ladungsträgerkonzentration N berechnet werden. c steht für die Lichtgeschwindigkeit und e für die Elementarladung.

Die FTIR-Spektren wurden im FG Strukturforchung mit einem Spektrometer der Firma Perkin Elmer Typ 1750 aufgenommen. Die Pulverproben (jeweils ca. 2 mg) wurden mit 200 mg KBr vermörsert und bei ca. 750 MPa uniaxialen Preßdruck zu Tabletten von 13 mm Durchmesser und ca. 1 mm Dicke gepreßt, die anschließend in Transmission vermes-

sen wurden. Als weitere spektroskopische Methode im infraroten Bereich wurde die DRIFTS (Diffuse-Reflektions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie) eingesetzt. Diese wird üblicherweise zur In-situ-Untersuchung von Trägermaterialadsorbaten bei katalytischen Reaktionen eingesetzt. Der Aufbau im FG Technische Chemie I, AK Prof. Vogel ermöglicht eine Messung bei verschiedenen Atmosphären und unter erhöhten Temperaturen. Eine detaillierte Beschreibung findet man in [Dro2000]. Die Methode wurde in dieser Arbeit benutzt, um in-situ die ZnO-Proben in einer Formiergasatmosphäre und unter erhöhten Temperaturen zu charakterisieren.

2.2.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

2.2.5.1 Grundlagen und Messung

Während die Röntgenbeugung strukturelle Informationen der periodischen Struktur wiedergibt, die in einer Längenskala von ca. 5–100 nm gemittelt über die Kristallite sind, kann mit der Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie XAFS (von engl. "x-ray absorption fine structure") die lokale Umgebung (< 1 nm) der betrachteten Atome (Entfernung, Art und Anzahl der Nachbaratome) direkt untersucht werden. Im Gegensatz zur Röntgenbeugung benötigt XAFS keine Fernordnung und ist somit auch für amorphe oder verdünnte Proben einsetzbar. Durch Messung an den charakteristischen Absorptionskanten ist die Meßmethode elementspezifisch. In dieser Arbeit wurde die Röntgenabsorptionsspektroskopie benutzt, um die lokale Struktur von Dotierelementen im Wirtsgitter zu untersuchen und die lokale Struktur des Wirtsgitters selbst zu charakterisieren. Die Eignung der Methode für die Untersuchungen an CVS-Pulvern wurde bereits gezeigt [Nit1995]. Dies geschieht im Wesentlichen durch Betrachtung der radialen Paarverteilungsfunktion. Bei der Meßmethode wird die Intensitätsänderung von Röntgenstrahlung nach Durchstrahlung einer Probe zur Analyse der lokalen Struktur benutzt. Es gilt für die Intensität I_1 eines monochromatischen Röntgenstrahls nach Transmission durch die Probe und die Intensität I_0 vor Durchtritt der Probe das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I_0 = I_1 \cdot e^{\mu(E)x} \quad (2.20)$$

wobei $\mu(E)$ der lineare Schwächungskoeffizient (wird mit dem Absorptionskoeffizienten unter Vernachlässigung des Streuabsorptionskoeffizienten gleichgesetzt) und x die Dicke

der Probe ist. Prinzipiell zeigt das Röntgenabsorptionsspektrum einen kontinuierlichen strukturlosen Abfall der Intensität mit zunehmenden Energiewerten. Wenn die Energie der Photonen einen Wert erreicht, der der Bindungsenergie eines Elektrons in einer Schale eines enthaltenen Elements entspricht, ergibt sich ein plötzlicher Anstieg des Absorptionskoeffizienten. Wenn die Absorber-Atome Nachbaratome besitzen, wie z.B. in Molekülen, Flüssigkeiten oder Festkörpern, zeigt der Absorptionskoeffizient Oszillationen als Funktion der Energie. In Abbildung 2.8 ist ein typisches Spektrum einer ZnO-Probe dargestellt, es zeigt die Absorptionskante E_0 bei ~ 9670 eV und den oszillierenden Anteil ab aufsteigenden Werten von etwa 9710 eV, hier als EXAFS („Extended X-ray Absorption Fine Structure“) gekennzeichnet. Dieser Bereich reicht typischerweise bis zu Energiewerten von etwa 1000 eV über der Absorptionskante hinaus. Der als XANES („X-ray absorption near edge structure“) gekennzeichnete Bereich bezeichnet eine Region, die sich bis zur EXAFS-Region erstreckt (E_0 bis $E_0 + 40$ eV). Hier können Signale auftreten, die durch das Anheben eines Elektrons von einem tiefen Niveau auf einen unbesetzten, gebundenen Zustand erfolgen. Der Vorkantenbereich vor dem XANES-Bereich wird allgemein als „pre-edge“-Region bezeichnet.

Zur Erklärung der Röntgenabsorption wird das folgende grundlegende Modell verwendet: Wenn die Energie der einfallenden Photonen hoch genug ist, um Elektronen aus den inneren Schalen in das Kontinuum anzuregen, wird ein scharfer Anstieg der Absorptionsintensität beobachtet. Für verschiedene Elektronenschalen tritt dieser Effekt bei verschiedenen Energien auf, man spricht von K- Kanten, wenn 1s-Elektronen emittiert werden, von L-Kanten, wenn 2s- oder 2p-Elektronen emittiert werden usw. Für höhere kinetische Energien der ausgestoßenen Photoelektronen tritt Streuung an den Elektronen der Nachbaratome um das Absorberatom herum auf. Durch Interferenz der Elektronenwellen wird der Wirkungsquerschnitt der Anregung verändert und es ergeben sich oszillierende Interferenzmuster (EXAFS Region). Eine vereinfachte anschauliche Darstellung dieses Prozesses (siehe Abbildung 2.9) zeigt die Entstehung des Interferenzsignals für die Rückstreuung der nächsten Nachbarn. In der Praxis wirken alle umliegenden Atome als Rückstreuer.

Sowohl destruktive als auch konstruktive Interferenz zwischen ausgehender Welle und rückgestreuten Komponenten tritt auf und bewirkt die Phasen- und Amplitudenmodulation des Absorptionssignals. Die Position der Extrema der Interferenz ist abhängig von der Energie des emittierten Elektrons und dem Abstand und der Art des rückstreuenden Atoms. Aus diesem Grund sind in den Oszillationen Informationen über Abstand und chemische Identität des rückstreuenden Atoms enthalten.

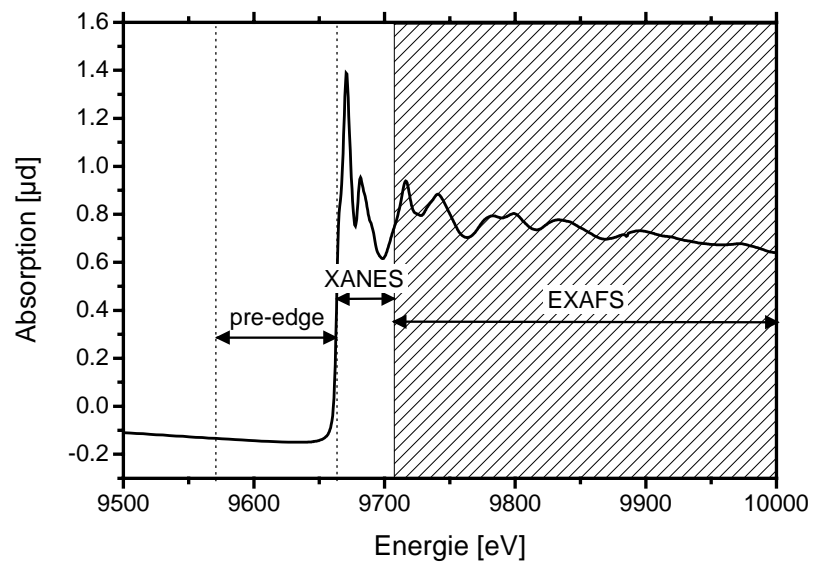


Abbildung 2.8: Röntgenabsorptionsspektrum der Zn-K-Kante einer CVS-ZnO Probe

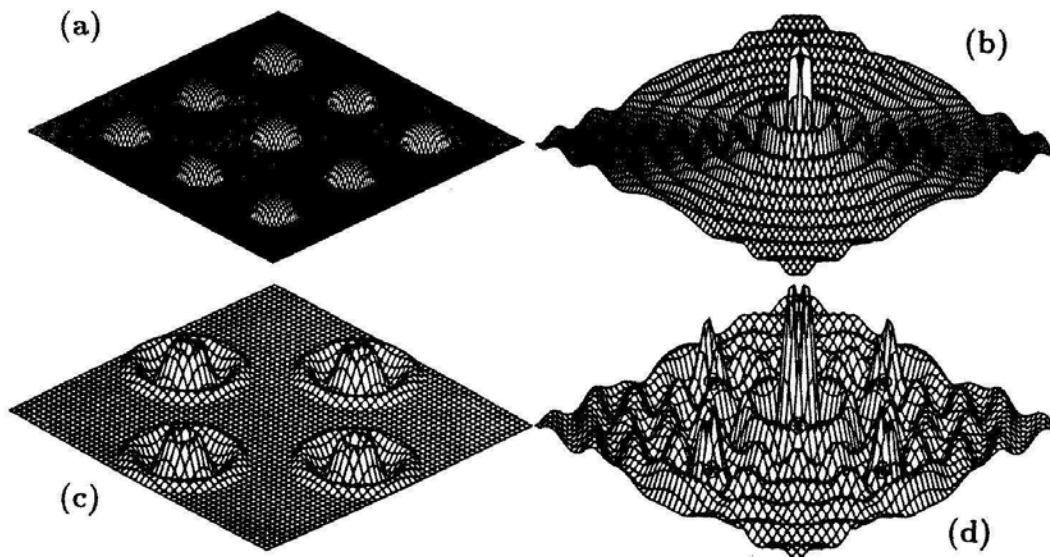


Abbildung 2.9: (a) sogenanntes „muffin tin“ Potenzial, in dem die Wellen gestreut werden, (b) auslaufende Welle, (c) Streuwellen der nächsten Nachbarn, (d) Interferenz der auslaufenden und rückgestreuten Wellen aus [Asp1991]

Die EXAFS-Funktion $\chi(E)$ ist definiert als der oszillierende Anteil des Spektrums:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.21)$$

mit $\mu_0(E)$ als nicht modulierter atomarer Absorption und $\mu(E)$ als gemessener Absorption. Der Zusammenhang zwischen dem oszillierenden Teil des Spektrums und den strukturellen Parametern der Probe wurde erstmals von Sayers und Lytle gezeigt [Say1971]. Die sogenannte EXAFS-Gleichung (2.21) ist eine theoretische Beschreibung des gemessenen $\chi(k)$ mit Hilfe struktureller Parameter. Die gewichtete EXAFS-Gleichung kann nach der Literatur ([Ste1988], [Fay1988]) wie folgt geschrieben werden:

$$k^n \chi(k) = k^{n-1} \cdot \sum_j \frac{N_j}{r_j^2} \cdot F_j(k) \cdot S_i(k) \cdot e^{(-2\sigma_j k^2)} \cdot e^{\left(\frac{-2r_j}{\Lambda(k)}\right)} \cdot \sin(2kr_j + \phi_{ij}(k)) \quad (2.22)$$

mit N_j als der Anzahl der Nachbarn des Typs j , r_j als Abstand zwischen dem Zentralatom (i) und den Rückstreuern der j -ten Schale, $F_j(k)$ als der Rückstreuamplitude, $S_i(k)$ als dem Reduktionsfaktor, σ_j als Debye-Waller Faktor für dynamische und statische Unordnung, der mittleren freien Weglänge der Elektronen $\Lambda(k)$ und $\phi_{ij}(k)$ als Phasenverschiebung durch die Potentiale des Zentralatoms i und den rückstreuenden Atomen j . Üblicherweise wird $\chi(k)$ mit k^3 gewichtet, um das schnelle Abklingen des EXAFS-Signals auszugleichen. Die Rückstreuamplitude enthält ausschließlich Informationen über die Art des rückstreuenden Atoms. Das EXAFS-Signal $\chi_i(k)$ des Absorberatomtyps i kann berechnet werden als Produktintegral der partiellen Paarverteilungsfunktion aller Streuatome j mit dem EXAFS-Signal eines Atompaars $\gamma_{ij}(r, k)$. Es werden nur Einfachstreubeiträge betrachtet.

$$\chi_i(k) = \sum_j \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho \gamma_{ij}(r, k) g_{ij}(r) dr \quad (2.23)$$

mit r als Abstand vom Atom i und ρ als Anzahldichte der Probe. Das Signal eines Atompaars $\gamma_{ij}(r, k)$ ist moduliert durch einen Amplituden- ($A_{ij}(k, r)$) und einen Phasenanteil ($\Phi_{ij}(k, r)$):

$$\gamma_{ij}(r, k) = A_{ij}(k, r) \sin[2kr + \Phi_{ij}(k, r)] \quad (2.24)$$

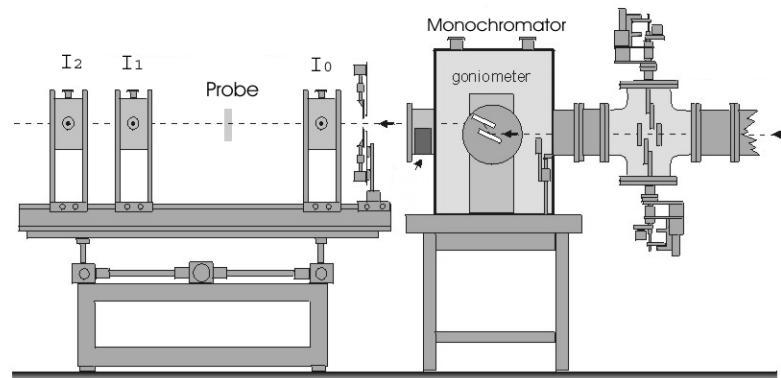


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau des XI-Meßstands am HASYLAB nach [HAS2003]

Die XAFS-Daten wurden am Hamburger Synchrotron-Labor HASYLAB aufgenommen, die Messung der Zn- und Ga-K-Kanten Messungen (9659 eV bzw. 10367 eV) wurden an dem Meßplatz A1, die In-K-Kanten Messungen (27940 eV) an dem Meßplatz X1 aufgenommen. Der Aufbau der Meßstände orientiert sich an der schematischen Darstellung in Abbildung 2.10. Die eingehende Synchrotronstrahlung wird in einem Doppelmonochromator monochromatisiert. Nach Durchtritt der ersten Ionisationskammer zur Bestimmung von I_0 wird die Probe durchstrahlt; die Probe kann bei Bedarf in verschiedenen Zuständen untersucht werden (z.B. Tieftemperaturmessungen mittels Kryostat, Hochtemperatur mit Ofen, spezielle Gasatmosphären). Die in dieser Arbeit berichteten Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. In der zweiten Ionisationskammer I_1 wird danach das Signal der Probe gemessen. Anschließend wird noch eine dünne metallische Folie aus dem zu messenden Element durchstrahlt. Dies geschieht, um die Energiekalibration des Aufbaus zu überprüfen, da die Kantenlage der meisten metallisch vorliegenden Elemente bekannt ist. Das Signal dieses Standards wird in I_2 gemessen.

Die Proben der Pulver wurden mit Polyethylen-Pulver (spektrophotometrische Qualität, Aldrich) im Mörser vermischt und anschließend in Tabletten mit 12 mm Durchmesser und ~0.7 mm Dicke gepreßt. Die Mischungsverhältnisse von Polyethylen-Pulver zu Probenpulver wurden so gewählt, daß eine optimale Dicke der Probe in Abhängigkeit der zu messenden Absorptionskante erreicht wurde. Als gut auswertbar wird generell ein Kantenhub von 1 - 1.5 angesehen. Die Daten zum Ablauf der Messungen befinden sich im Anhang.

2.2.5.2 Auswertung mit XAFS und RMEXAS

Vor den ersten Schritten zur Extraktion des EXAFS-Signals aus den gemessenen Daten müssen manchmal Störimpulse in den Spektren (sogenannte „Glitches“) entfernt werden. Zur leichteren Erkennung der Fehler wird häufig die Ableitung der Messung betrachtet, die einen starken Ausschlag zeigt. Ursache dieser Art von Störsignalen sind Bragg-Reflexe der Doppelmonochromatoren, daher tauchen diese Störungen immer bei den gleichen Energiewerten auf. Da diese Art von Fehlern die weitere Auswertung stört, ist eine Entfernung vor der Datenanalyse empfehlenswert. Im Normalfall ist eine Korrektur dieser Fehler durch Löschung der fehlerhaften Datenpunkte ausreichend, da meist nur wenige Punkte betroffen sind. Auf diese Weise wurde hier verfahren. Anschließend kann mit der eigentlichen Extraktion der Oszillationen nach der Kante begonnen werden. Dazu wurde das Programm XAFS [Win1997] verwendet. Nach Einlesen der korrigierten Meßdaten wird zunächst der Untergrund bei Energiewerten kleiner der Kante angepaßt und anschließend vom kompletten Spektrum abgezogen. Hierzu wird üblicherweise die „Victoreen“-Formel (siehe [Vic1948]) benutzt:

$$\mu = C\lambda^3 - D\lambda^4 \quad (2.25)$$

mit μ als Absorption, λ als Wellenlänge der einfallenden Strahlung und C, D als Konstanten. Alternative Anpassungsmöglichkeiten sind polynomiale und lineare Funktionen. Zur Bestimmung von $\chi(E)$ (siehe (1.21)) muß μ_0 , die atomare Absorption, abgezogen werden. Da eine experimentelle Bestimmung von μ_0 nicht möglich ist, benutzt man eine andere Größe, auf die normiert wird, die Stufenhöhe μ_{step} der Absorptionskante. Parallel dazu wird auch die Lage der Kante bestimmt. In dieser Arbeit wurde μ_{step} mit einer Kombination aus einer Stufenfunktion und einer Lorentzfunktion angepaßt. Daraus erhält man $\chi(E)$, welches von Energie in den Photoelektronenwellenvektor umgerechnet wird, um $\chi(k)$ zu erhalten.

$$k = \frac{\sqrt{2m_e(E_{h\nu} - E_0)}}{\hbar} \quad (2.26)$$

mit m_e als Ruhemasse des Elektrons, \hbar als Planck'sche Konstante, $E_{h\nu}$ als Primärstrahlenergie und E_0 als Bindungsenergie.

Der weitere Verlauf des Untergrunds nach der Kante wird durch kubische Spline-Funktionen angepaßt und abgezogen. Diese Funktionen sind stückweise aus Polynomen dritten Grades zusammengesetzt und müssen an ihren Nahtstellen oder Knoten zweimal stetig differenzierbar sein. Hierbei wird der niederfrequente Untergrund abgezogen. Die Anzahl der Knoten der Spline-Funktionen wird durch die Reichweite der Daten im k -Raum bestimmt, prinzipiell sind mit höherer Stützstellendichte bessere Anpassungen möglich. Es besteht dabei allerdings die Gefahr, daß die Spline-Funktion Teile der EXAFS-Oszillationen mit einbezieht und diese vom Signal abgezogen werden. Bei zu wenigen Stützstellen wird der Untergrund nicht ausreichend abgezogen. Bei falschem Abziehen des Untergrunds können Signale in der Paarverteilungsfunktion bei sehr kleinen (physikalisch nicht sinnvollen) Werten entstehen. Im Anschluß daran erfolgt die sogenannte McMaster-Korrektur (bzgl. der Absorption des Photoelektrons) und eine Glättung bei gleichzeitiger Einstellung äquidistanter Abstände der Daten.

Bei der herkömmlichen Analyse von EXAFS-Daten wird im Weiteren die Pseudo-Radialfunktion aus $\chi(k)$ durch Fourierfilterung extrahiert. Hier entsprechen die Peaks den Frequenzen der sinusförmigen Anteile und können so Koordinationsschalen zugeordnet werden. Allerdings entsprechen hier die Abstände nicht den realen, sondern sind durch Phasen- und Amplitudenverschiebungen nur näherungsweise richtig. Zur Korrektur siehe [Say1988], diese wird erläutert unter dem Stichwort der optischen Fouriertransformation. Anschließend betrachtet man eine Koordinationsschale, aus der, durch Fourierfilterung zurück in den k -Raum, das $\chi(k)$ dieser Schale extrahiert und analysiert wird. Man erhält Koordinationszahl, Abstand und Art der Atome in dieser Koordinationsschale und den Debye-Waller-Faktor.

Im Gegensatz zur oben kurz geschilderten Methode der Auswertung wurde in dieser Arbeit ein Ansatz mit einer Reverse-Monte-Carlo-Methode benutzt. Der wichtigste Unterschied zum konventionellen Ansatz liegt darin, daß der RMC-Analyse ein strukturelles Modell zugrunde liegt [Gur1990]. Die experimentell ermittelten und mit XAFS extrahierten Daten wurden in dieser Arbeit mit dem RMC-Analyse-Programm „RMCXAS“ (siehe [Win1997] und [Win2000]) ausgewertet. Die für den Ablauf von RMCXAS notwendigen Daten der theoretischen Phase und Amplitude wurden mit Hilfe des Programms „feff8“ [Zab1995] berechnet. Für die RMC-Analyse muß also zunächst ein strukturelles Modell vorliegen. Zur Erzeugung dieser Startkonfiguration werden die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung

der Röntgenbeugungsdaten verwendet. Aus der Elementarzelle der Probe wird ein Kasten aus aneinandergereihten Elementarzellen erstellt. Dieser muß ausreichend groß sein, um daraus eine radiale Paarverteilungsfunktion bestimmen zu können. Um dies mathematisch an allen Stellen der Atomkonfiguration zu ermöglichen, werden periodische Randbedingungen benutzt. Aus der so ermittelten Paarverteilungsfunktion wird eine modellbezogene EXAFS-Funktion errechnet $\chi_{\text{mod}}(k)$. Diese wird mathematisch mit den experimentellen Daten verglichen. Dann werden die Atome um vorgegebene Schrittweiten zufällig bewegt und die Abweichung von den experimentellen Daten bestimmt. Nach einer ausreichend hohen Zahl von Zyklen (ein Zyklus entspricht hier einer einmaligen Bewegung aller in der Box enthaltenen Atome) kann eine Anpassung der theoretischen an die experimentellen Daten erreicht werden. Die experimentellen und modellierten EXAFS-Spektren werden nach folgender Funktion mathematisch verglichen:

$$\beta = \frac{\sum_i [k^n(i) \cdot (\chi_{\text{exp}}(i) - \chi_{\text{mod}}(i))]^2}{\sum_i [k^n(i) \cdot \sigma(i) \cdot \chi_{\text{exp}}(i)]^2} \quad (2.27)$$

σ entspricht hier einem Fehler, der analog zur Temperatur im Metropolis-Monte-Carlo-Verfahren wirkt ($\sigma = 0.003$ in den hier berichteten Anpassungen), die Gewichtung von k erfolgt üblicherweise mit $n = 3$. Die Bestimmung der Abweichung zwischen gemessener und modellierter Atomkonfiguration erfolgt nach (2.27). Wenn der Vergleich von einer neuen und einer alten Konfiguration (entspricht der Bewegung eines Atoms) einen kleineren Wert für β liefert, wird die neue Konfiguration angenommen, ist der Wert jedoch höher, so wird die neue Konfiguration nur mit einer Wahrscheinlichkeit von $p = \exp\{-\Delta\beta\} < 1$ angenommen. Die Qualität der Anpassung wird mit einem R -Wert wiedergegeben, der die Abweichung beschreibt. Dieser wird wie folgt bestimmt:

$$R = 100 \cdot \frac{\sum_i |k^n(i) \cdot (\chi_{\text{exp}}(i) - \chi_{\text{mod}}(i))|}{\sum_i |k^n(i) \cdot \chi_{\text{exp}}(i)|} \quad (2.28)$$

Aus den so erhaltenen Daten sind graphische Darstellungen der Anpassungen an die Meßdaten, Paarverteilungsfunktionen der Modelle und des Modells selbst möglich.

2.2.5.3 Anteilsbestimmung der Dotierelemente

Da eine genaue Bestimmung des prozentualen Anteils der Dotierelemente mit der Methode der Röntgenfluoreszenzspektroskopie nicht möglich war, wurde der Kantenhub der Absorptionskanten genutzt, um den Gehalt an Dotierelementen zu bestimmen. Dazu muß der Hub und die Einwaage einer Probe des reinen Dotiermaterials als Standard vorliegen.

$$x_{\text{Dotierung}} = \frac{\frac{\mu_{\text{step,Probe}}}{\text{Einwaage}_{\text{Probe}}}}{\frac{\mu_{\text{step,Standard}}}{\text{Einwaage}_{\text{Standard}}}} \cdot 100 \quad (2.29)$$

Nach Anwendung von (2.29) erhält man die Konzentration in Gew.%, die weiter in Atom.% umgerechnet wurde. Der Fehler bei der Bestimmung des Kantenhubs beträgt ungefähr 10%, der zusätzliche Fehler der Einwaage beträgt ungefähr 5%, diese Fehler werden als additiv angenommen und somit ein Fehler von 15% der Konzentrationsbestimmung ermittelt.

2.2.6 Kernspinresonanz

Die Kernspinresonanz-Spektroskopie (im weiteren NMR genannt, von engl. „nuclear magnetic resonance“) spielt in der analytischen Chemie eine große Rolle in der Analyse von Flüssigkeiten und wird unter anderem zur Produktionskontrolle in industriellen Einsatzgebieten genutzt. Die Analyse von Festkörpern durch NMR war lange Zeit durch nicht ausreichende technische Aufbauten limitiert, hat aber seit den 1970´er Jahren zunehmend an Interesse gewonnen, z.B. zur Strukturaufklärung von Zeolithen. Die Methode kann prinzipiell für Atomkerne, die einen von Null verschiedenen Kernspin I haben, angewendet werden. Bei Anlegen eines homogenen statischen Magnetfeldes orientieren sich die magnetischen Dipolmomente parallel oder antiparallel zur Feldrichtung aus und bewirken die Magnetisierung der Probe durch unterschiedliche Besetzung der parallelen und antiparallelen Energieniveaus (Zeeman-Effekt). Der Energie- und Besetzungsunterschied der Niveaus ist sehr klein und kann bereits durch Einstrahlung eines Magnet-Pulses einer spezifischen Radiofrequenz (Resonanzfrequenz) aufgehoben werden. Es resultiert eine Magnetisierung senkrecht zur Richtung des Magnetfelds. Nach Ende des Pulses relaxiert die Magnetisierung zurück in Richtung des Magnetfelds, während dieser Zeit wird das Meßsignal gewonnen. Aus der Zeit und Linienform des Zerfallssignals kann die Informati-

on über die lokale Struktur extrahiert werden. Experimentell wird die Energieabsorption unter Resonanzbedingungen gemessen, die im NMR-Spektrum gegen die eingestrahlte Frequenz aufgetragen ist. Die Resonanzbedingung kann durch Variation der Frequenz des eingestrahlten elektromagnetischen Wechselfeldes bei konstantem Magnetfeld oder durch Variation des Magnetfeldes bei konstanter Frequenz erreicht werden. Die chemische Verschiebung resultiert aus der Tatsache, dass für Atome der gleichen Art geringfügig unterschiedliche Resonanzfrequenzen gefunden werden. Ursache ist die Abschirmung der Kerne durch ihre Elektronenhülle. Die exakten Resonanzfrequenzen schwanken im ppm-Bereich (parts per million). Die Signale der Probe werden auf eine Referenzsubstanz bezogen und gehen als chemische Verschiebung in die Ordinate ein. Für die Messung von Festkörpern sind Optimierungen nötig, die die breiten Signale in Festkörpern auftrennen können. Diese treten aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen von Spinmomenten in der Umgebung auf (sog. dipolare Kopplung). Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Pulverproben in einem NMR-Spektrometer in MAS-Geometrie (von engl. „magic angle spinning“) aufgenommen. Es läßt sich zeigen, daß Atomkerne eine Komponente in Richtung des angelegten Feldes tragen, die zur Verbreiterung beitragen. Diese Komponente besitzt eine Winkelabhängigkeit, die bei einer Verkippung der Rotationsachse der Probe um $54,7^\circ$ zum angelegten Magnetfeld den Wert null annimmt. Bei hinreichend schneller Drehung der Probe nehmen alle Vektoren der magnetischen Komponente den Wert von $54,7^\circ$ ein und bewirken keine Verbreiterung mehr. In dieser Arbeit wurden die Al-dotierten Proben mit der Methode der ^{27}Al MAS NMR an der WWU Münster im Fachbereich Chemie, Fachgebiet Physikalische Chemie in der Gruppe von Prof. Eckert vermessen.

2.2.7 Aerosolmassenspektroskopie

Das im Fachgebiet vorhandene AMS (von engl. Aerosol-Mass-Spectrometer) ist eine Kombination aus einem Quadrupol- und einem Partikelmassenspektrometer (QMS von Balzers, QMA 430 mit QMG 422). Es kann hinter der Pyrolysezone des CVS-Prozesses angeschlossen werden. Damit können in-situ molekulare Spezies bis zu einer atomaren Masse von 300 amu im QMS und Partikelgrößenverteilungen von Nanopartikeln im PMS von 10^4 bis zu 10^7 amu gemessen werden. Eine genaue Beschreibung des AMS wird in [Lee2002] gegeben.

3 Pulverherstellung und Pulvercharakterisierung

3.1 In₂O₃, SnO₂ und ITO

3.1.1 Erkenntnisse aus den CVS-Versuchen

Wie bereits im vorangehenden Kapitel beschrieben, war eine reproduzierbare Synthese des Indiumoxids mit CVS bei niedrigen Drücken im Heißwandreaktor nicht möglich. Neben Problemen mit den Precursor-führenden Leitungen (zu heiße oder zu kalte Punkte bewirkten durch Zersetzung bzw. Kondensation ein Verstopfen der Leitungen), war auch eine Zersetzung der In₂O₃-Nanopartikel zu beobachten. Wie schon erwähnt, wurden in der Literatur Temperaturen für die Zersetzung von In₂O₃ gefunden, die im Bereich der Synthesetemperaturen lagen. Im Gegensatz dazu berichtet Schneider in [Sch1961] für grobkristalline Proben, daß die Zersetzung erst ab Temperaturen von 1350 °C ein bedeutsames Ausmaß erreicht. Aus diesen Werten ist keine klare Schlußfolgerung möglich. Im Folgenden soll qualitativ die Zersetzung von Nanoteilchen betrachtet werden. Generell hängt der Dampfdruck eines Partikels vom Krümmungsradius ab, so daß kleine Partikel größeren Dampfdruck als große Partikel aufweisen. Will man nun den Dampfdruck eines Partikel mit gekrümmter Oberfläche im Vergleich zur ebenen Oberfläche des Stoffes berechnen, benutzt man die Kelvin'sche Gleichung:

$$\ln\left(\frac{p_g}{p_f}\right) = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (3.1)$$

Hier entsprechen p_g und p_f dem Dampfdruck über gekrümmten bzw. flachen Oberflächen, V_m entspricht dem molaren Volumen, R der universellen Gaskonstanten und T der absoluten Temperatur. Die Oberflächenspannung γ wird hier als Konstante angegeben, es gibt jedoch Hinweise in der Literatur [Ayu1995], daß sie eine Funktion des Radius r der Partikel ist. Für die Oberflächenspannung von Indiumoxid konnten keine Werte in der Literatur gefunden werden. Allgemein sind wenige Werte für oxidische Systeme bekannt. Die bekannten Werte der meisten Oxide befinden sich zwischen 0,3 bis 1,2 J/m², siehe [Göp1977] und [Ove1975]. Diese Werte wurden als Grenzen angenommen, zwischen denen sich In₂O₃ befindet. In Abbildung 3-1 kann eine Darstellung der Verhältnisse der Dampfdrücke zueinander für verschiedene Korndurchmesser entnommen werden. Es wird

deutlich, daß im Bereich der Synthesetemperaturen von CVS (in der Darstellung wurden 800 °C zur Berechnung benutzt) der Dampfdruck oxidischer Nanopartikel im Bereich kleiner als 10 nm deutliche Abweichungen von dem Wert einer flachen Oberfläche aufweist. Somit kann erklärt werden, warum kleine Partikel schnell während der Synthese verdampfen können. In der kühleren Pulversammeleinheit sollten die Partikel zwar wieder rekondensieren, konnten aber nicht in der Sammeleinheit nachgewiesen werden und sind wahrscheinlich mit dem Gasstrom in die Vakuumpumpen gesaugt worden.

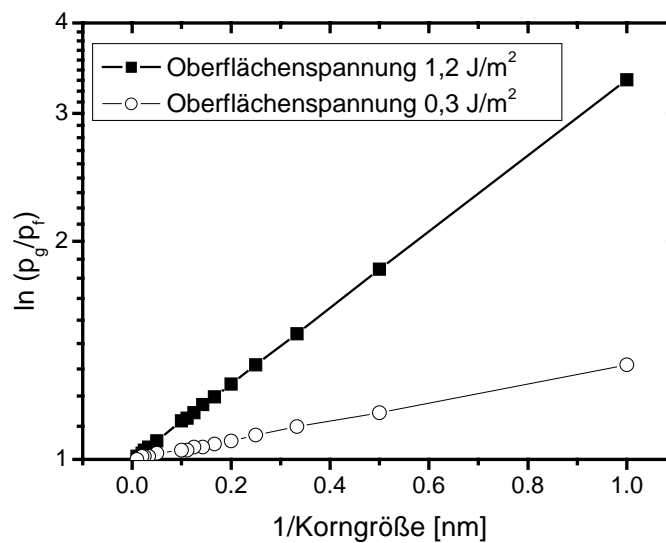


Abbildung 3-1: Auftragung des Verhältnisses vom Dampfdruck gekrümmter zu flacher Oberfläche gegen die reziproke Korngröße für angenommene Werte der Oberflächenspannung bei einer Synthesetemperatur von 800 °C

3.1.2 Ergebnisse der PA-CVS-Versuche: Pulvercharakterisierung

Das bei den oben beschriebenen Synthesebedingungen hergestellte Pulver zeigt eine hellgelbe Färbung. Die Proben wurden hinsichtlich der Pulvereigenschaften untersucht und mit einem kommerziellen Produkt verglichen. Vor den Untersuchungen wurden die Pulver bei 400 °C im Vakuum angelassen, um auf der Oberfläche der Pulver vorhandene Reaktionsnebenprodukte zu entfernen, da der Precursor nicht vollständig umgesetzt wurde.

3.1.2.1 Korngrößenverteilung und Morphologie mit TEM

Die mit PA-CVS hergestellten Pulver wurden mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht und mit kommerziell erhältlichem, aus der Gasphase synthetisiertem Pulver der Firma Nanophase verglichen. Die TEM Aufnahme in Abbildung 3-2 zeigt eine Übersichtsabbildung einer In_2O_3 -Probe. Man kann erkennen, daß die meisten Kristallite kleiner als 10 nm sind. Diese agglomerieren während der TEM-Probenpräparation zu größeren Partikeln, von einem dieser Partikel ist hier ein Randbereich zu sehen. Weiterhin wird an den Gitterebenen einiger Kristallite, die sich bis zur Oberfläche erstrecken, die hohe Kristallinität deutlich. Für alle Proben, die mit PA-CVS synthetisiert wurden, ergaben sich ähnliche Eigenschaften. Die Korngrößenverteilung konnte durch eine Log-Normal-Verteilung angepaßt werden. Die Resultate für die verschiedenen Produkte werden in Tabelle 3-1 (siehe unten) mit einem kommerziellen Produkt verglichen. An diesen Werten kann man erkennen, daß durch PA-CVS hergestellte Pulver generell kleinere Korngrößen und schmalere Korngrößenverteilungen haben als die Proben des kommerziellen ITO (siehe unten, Tabelle 3-1).

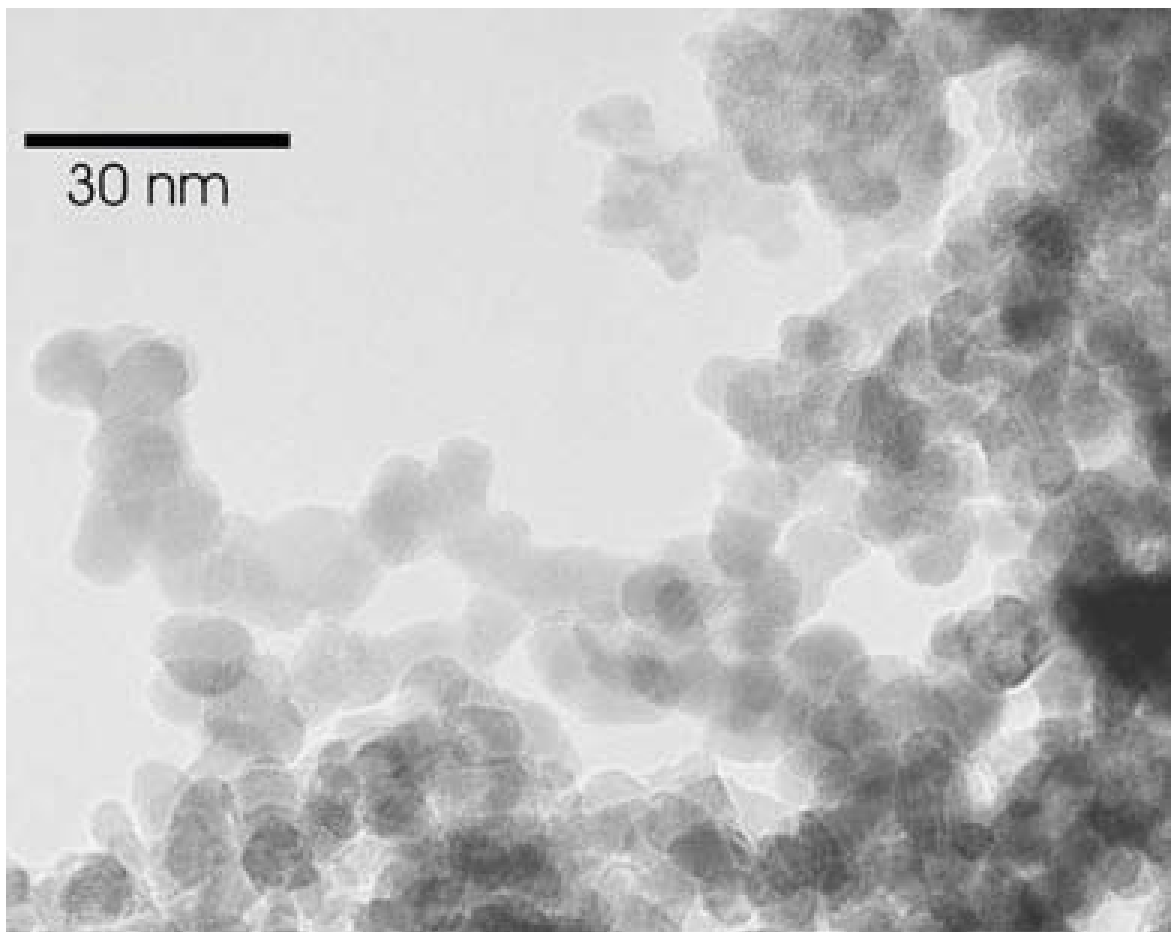


Abbildung 3-2: TEM Aufnahme von In_2O_3 (JB48), das mit PA-CVS hergestellt wurde

Im Vergleich zur Morphologie der Pulver von Nanophase fällt weiterhin auf, daß die über PA-CVS hergestellten Proben näherungsweise sphärische Kristallite aufweisen; im Gegensatz dazu erkennt man bei den kommerziellen Proben deutlich einen kubischen Habitus (siehe Abbildung 3-3), der allerdings nur für Körner mit Durchmessern größer als 10 nm zu bestehen scheint. Dies macht deutlich, daß die mit PA-CVS hergestellten Proben homogene Synthesebedingungen durchlaufen haben. Die Proben von Nanophase hingegen müssen teilweise hinreichend große Temperaturen und Verweilzeiten in der Synthese durchlaufen haben, um den erwähnten Habitus zu erreichen. Ein Vergleich der Korngrößenverteilungen aus TEM-Aufnahmen ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

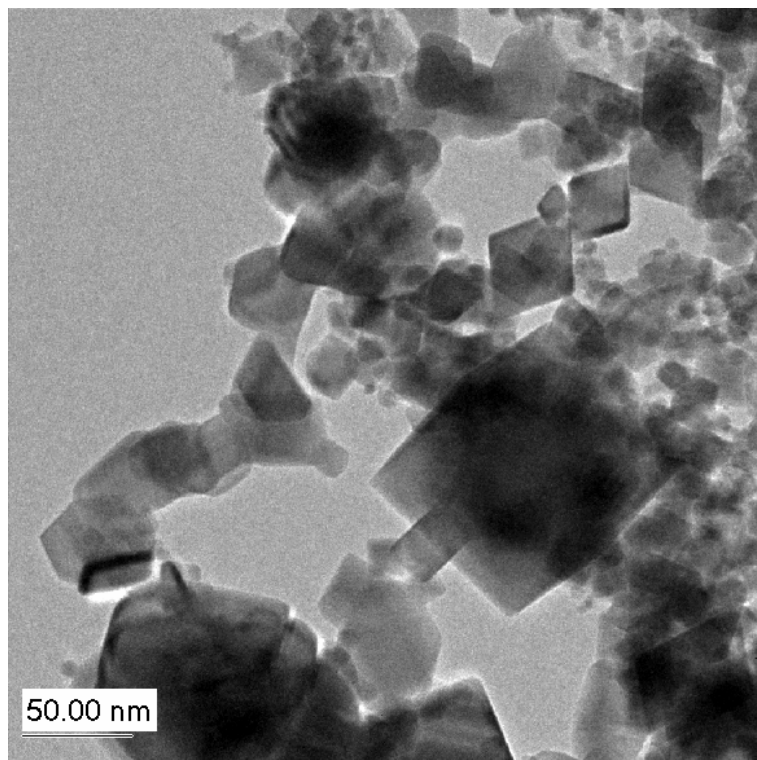


Abbildung 3-3: TEM Aufnahme von kommerziell erhältlichem ITO der Firma Nanophase aus einer Gasphasensynthese.

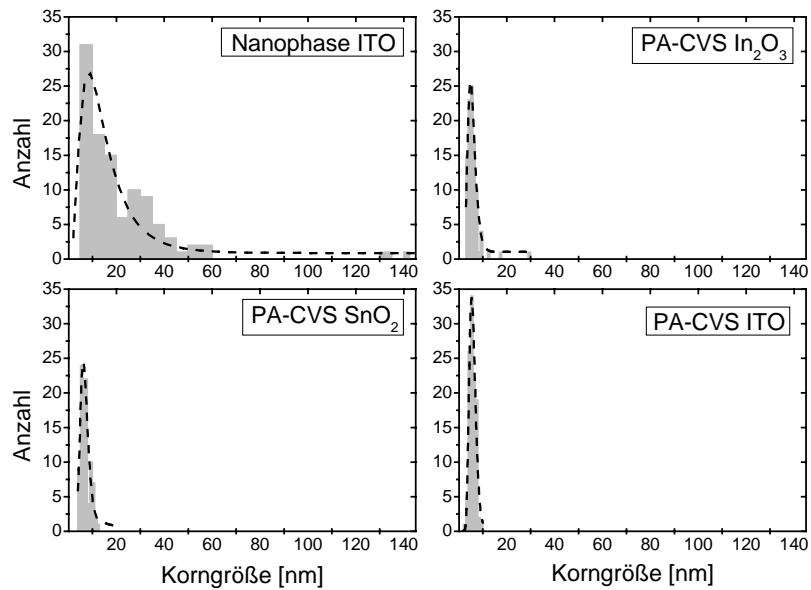


Abbildung 3-4: Partikelgrößenverteilung der mit PA-CVS hergestellten Pulver und Nanophase ITO (graue Balken), erhalten durch manuelle Auswertung (> 100 Objekte) von TEM Aufnahmen, in schwarz die Kurven der Anpassungen mit einer Log-Normal-Verteilung

3.1.2.2 Spezifische Oberfläche und Partikelgröße mit BET

Die Messung und Auswertung der spezifischen Oberfläche, einer wichtigen Größe zur Charakterisierung von Pulvern, erfolgte wie bereits beschrieben. Diese Methode bestimmt Partikelgrößen im Gegensatz zu XRD, bei der Kristallitgrößen bestimmt werden, und ist somit unabhängig von der Kristallinität. Ein Vergleich der Kurvenverläufe von PA-CVS-Pulver und Nanophase-Pulver erfolgt in Abbildung 3-5. Hier wird ersichtlich, daß die Pulver einem Typ IV von Adsorptionsisothermen entsprechen, wie sie typisch für mesoporöse Pulver mit einem Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm sind, siehe [Gre1982] und [DIN66131]. Bemerkenswert ist die kleine Hysterese, die, zusammen mit dem Füllen des Großteils der Poren, bei hohen Relativdrücken auftritt. Weiterhin ist klar das größere adsorbierte Volumen der PA-CVS-Probe zu erkennen, das die größere Oberfläche direkt repräsentiert. Die Werte der spezifischen Oberfläche und der nach (2.4) daraus berechneten Partikelgrößen sind in Tabelle 3-1 (siehe unten) zu finden. Nach Anwendung von (2.5) erhält man ein Maß für die Agglomeration der Partikel, das Ergebnis gibt einen mittleren Wert für die Anzahl der Kristallite, aus denen ein Partikel besteht.

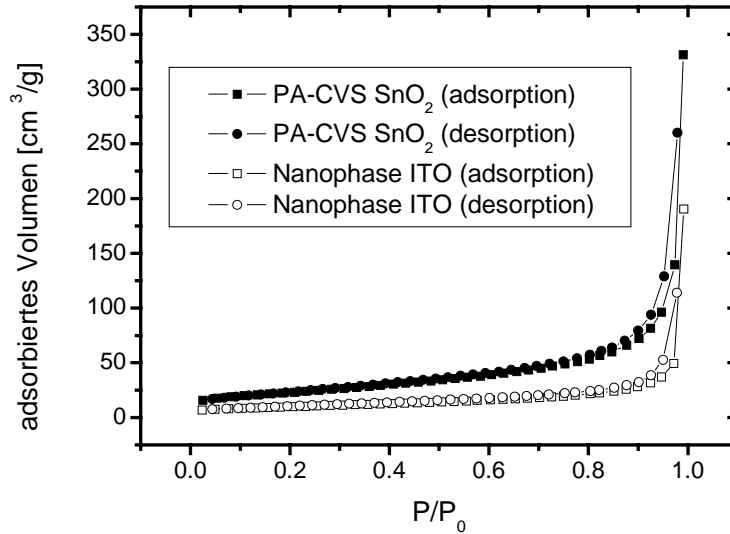


Abbildung 3-5: Vergleich der Sorptionskurven von PA-CVS-Pulver und kommerziellem ITO

3.1.2.3 Phasenidentifikation und Kristallitgröße mit Röntgenbeugung

Die Phasen der nanokristallinen PA-CVS-Proben wurden mit Röntgenbeugung (XRD) und Abgleichen der Messungen mit Standards aus der JCPDS-Datenbank bestimmt. Für die In_2O_3 -basierten Proben ergab sich die kubische Phase der Karte 6-0416, für PA-CVS SnO_2 konnte so die Cassiterit Modifikation des SnO_2 belegt werden (Karte 41-1445). Die Werte aus der Datenbank ICSD (siehe Anhang, In_2O_3 : Datei 14388, Raumgruppe 206, SnO_2 : Datei 16635, Raumgruppe 136) wurden als Strukturparameter für die anschließende Rietveldverfeinerung benutzt. Ein Beispiel für eine Rietveldverfeinerung ist in Abbildung 3-6 gezeigt. Man erkennt, daß die Messungen gut mit den Startmodellen (siehe Bragg-Positionen) angepaßt werden konnten. Die verbleibenden Unterschiede beruhen auf Unterschieden in der Reflexform zwischen Messung und der vorgegebenen Formfunktion.

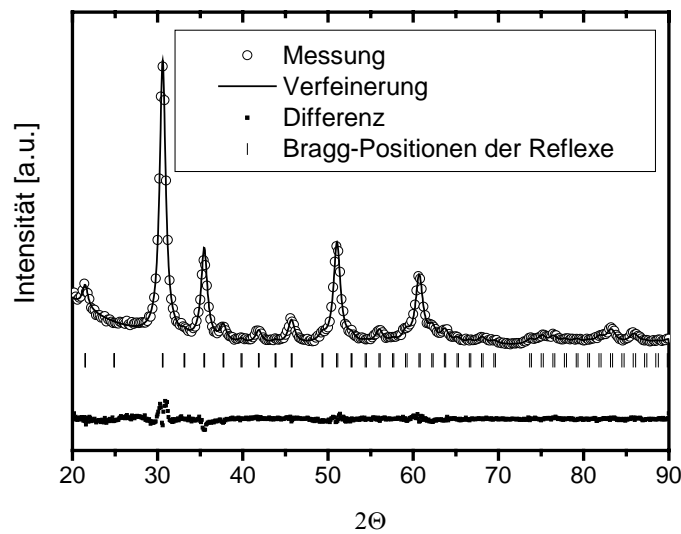


Abbildung 3-6: Rietveldverfeinerung einer PA-CVS- In_2O_3 -Probe

Tabelle 3-1 Ergebnisse zu Korngrößen, spez. Oberfläche und Morphologie (kursive Werte wurden an nicht identischen Proben bestimmt)

	PA-CVS In_2O_3	PA-CVS SnO_2	PA-CVS ITO	Nanophase ITO
Spez. Oberfläche [m^2/g]	120	122	154	35
Partikelgröße aus BET [nm]	7.2	7	5.5	24
Kristallitgröße aus XRD [nm]	6.8	5.0	3.6	14.9
Korngröße aus TEM [nm]	5.4	6.6	4.5	12.8
geom. Std.-Abweichung	1.35	1.25	1.27	1.91
Agglomerationsgrad	1.2	2.7	3.6	4.2
Kristallinität	1.28764	1.37156	0.90868	-

Die in Tabelle 3-1 zusammengefaßten Pulvereigenschaften der mit PA-CVS hergestellten nanokristallinen Pulver sind im Vergleich zum kommerziellen Pulver als äußerst vielversprechend anzusehen. Für die Weiterverarbeitung von Nanopulvern wird generell eine schmal verteilte, kleine Korngröße als erwünscht betrachtet, in diesen Eigenschaften sind die PA-CVS Pulver dem kommerziellen ITO überlegen. Auch in wässrigen Dispersionen der Pulver konnten die Vorteile in Hinsicht auf die resultierende Agglomeratsgröße nachgewiesen werden, siehe dazu [Bre2002]. Die hohe Kristallinität der Pulver wird als wichtig für transparente Halbleiteroxide eingestuft, da Störstellen im Gitter im Übermaß durch eine überproportionale Zunahme an Streuprozessen der Strom leitenden Elektronen zu niedrigeren Leitfähigkeiten führen. Ein Einfluß der Temperaturbehandlung zum Entfernen der Precursorreste auf die Kristallinität wurde nicht untersucht.

3.2 ZnO

3.2.1 Synthese

Um die unter 3.1.1 beschriebenen Probleme von verstopften Precursorzuleitungen zu umgehen, wurde, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, der Precursor direkt aus einem Behälter im Inneren des Al_2O_3 -Rohres verdampft. Dennoch traten bei der Synthese von ZnO bei niedrigen Drücken auch Probleme auf, die zu schlechter Ausbeute und Reproduzierbarkeit führten. Da eine Zersetzung von ZnO im Gegensatz zu In_2O_3 laut Literatur [Pan2001] erst ab minimal $1800\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet wird, erscheinen die verwendeten Temperaturen von $1000\text{ }^\circ\text{C}$, trotz der beobachteten Partikelgrößenabhängigkeit der Zersetzung, als zu niedrig, um hauptsächlich die schlechte Ausbeute zu verursachen. Daher wurde die Zersetzung des Zn-Precursors in Abhängigkeit der Ofentemperatur mit dem im Fachgebiet vorhandenen Aerosol-Massenspektrometer (AMS) untersucht. Mit dem im AMS integrierten Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) kann man die im Prozeß entstehenden molekularen Spezies bis zu einer atomaren Masseneinheit von 300 direkt im Anschluß an die Reaktionszone untersuchen und anhand ihrer Masse identifizieren. Die Beobachtung eines Zerfallsprodukts des thd-Precursors mit einer atomaren Masse von 127 (entspricht wahrscheinlich einer (thd)-Gruppe nach Abspaltung von $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) zeigt in Abbildung 3-7 eine Zunahme als Funktion der Ofentemperatur. Es zeigt sich, daß die Precursorzersetzung ab $1000\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich größere Werte aufzeigt. Da bei einer Prozeßführung mit niedrigem Druck und Temperaturen $\geq 1000\text{ }^\circ\text{C}$ jedoch weiterhin geringe Ausbeuten auftraten, wurde zusätzlich der Druck auf Atmosphärendruck angehoben, um eine längere Verweilzeit und somit vollständige Reaktion des Precursors zu ermöglichen. Bei diesem Druck und verschiedenen Temperaturen wurden Synthesen durchgeführt, um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen. Die hergestellten Pulver waren weiß und hatten aufgrund der hohen Temperaturen und Verweilzeiten nur wenige Precursorreste auf der Oberfläche.

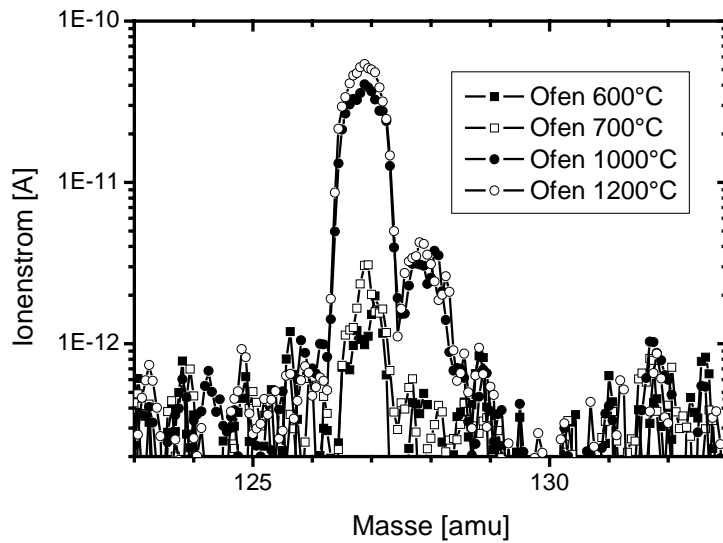


Abbildung 3-7: Ausschnitt aus der QMS-Messung für verschiedene Ofentemperaturen. Bei einer Masse von 127 ist eine Zerfallsstufe des thd-Precursors sichtbar.

3.2.2 Pulvercharakterisierung

3.2.2.1 Partikelgröße, Verteilung und Morphologie mit TEM

Die bei verschiedenen Temperaturen hergestellten ZnO-Pulver wurden hinsichtlich ihrer Kristallinität und Korngrößenverteilungen mit TEM charakterisiert. Die Aufnahmen in Abbildung 3-8 dokumentieren eine zunehmend breitere Verteilung der Korngröße bei hohen Synthesetemperaturen, die mit einer Abnahme an Ausbeute einhergeht. Besonders deutlich wird dies bei der Probe, die bei 1500 °C hergestellt wurde. Es gibt einen weiten Bereich an Korngrößen, bei den großen Körnern über 100 nm fällt das stengelige Wachstum auf. Diese Morphologie der großen Körner ist ein Hinweis auf ein Verdampfen kleiner Partikel und Rekondensieren auf bevorzugten Kristallflächen der größeren Körner.

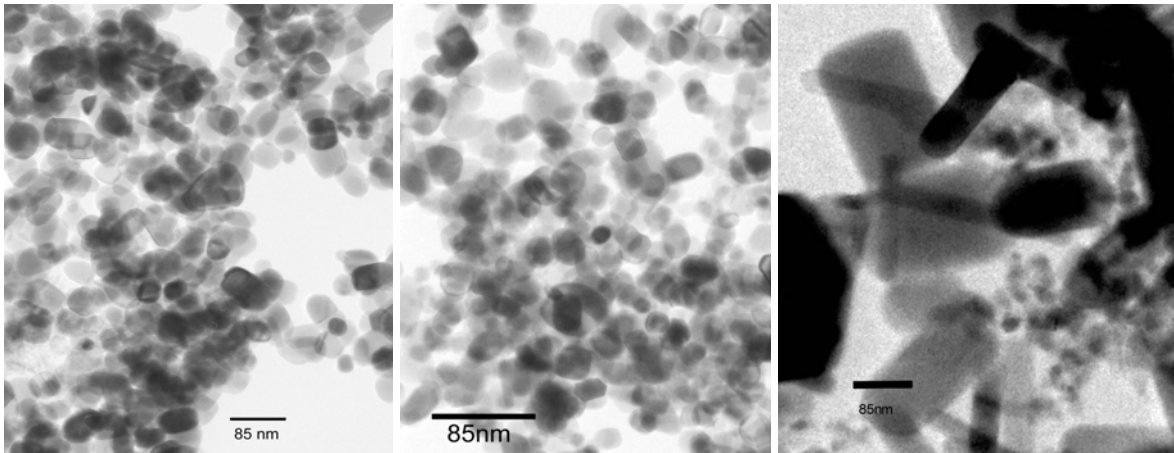


Abbildung 3-8: TEM-Aufnahmen von Proben, die bei Temperaturen von 1300 °C (links), 1400 °C (Mitte) und 1500 °C (rechts) synthetisiert wurden

Eine Darstellung der Partikelgrößenverteilungen für einen weiten Bereich von Synthesetemperaturen ist in Abbildung 3-9 vorgestellt. Deutlich erkennbar ist die Zunahme der Breite der Verteilung ab Temperaturen von 1300 °C. Die Probe, die bei 800 °C synthetisiert wurde, weist anscheinend eine schmalere Verteilung auf, allerdings war hier eine geringere Zahl an Körnern in den TEM-Aufnahmen auszählbar. Bei den Pulvern mit Synthesetemperaturen ab 1300 °C konnte eine Bildung von Körnern mit größerem Durchmesser beobachtet werden. Da die Verweilzeit in der heißen Zone mit steigender Temperatur abnimmt, ist ein stärkeres Sintern also nicht als hauptsächliche Ursache für die Vergrößerung anzunehmen, denn die Verteilungsbreite sollte sich durch diesen Einfluß nicht ändern. Eine Zersetzung von kleinsten Körnern und Re-Kondensation auf großen Körnern kann dieses Verhalten erklären. Diese Annahme von Zersetzungsprozessen wird durch eine Abnahme der Ausbeute bestärkt. Ähnliches Verhalten, allerdings mit einer resultierenden bimodalen Verteilung, wurde in [Lyo1992] für PbO-Pulver berichtet, die mit Spraypyrolyse hergestellt wurden. Für ZnO sind aktuelle Ergebnisse bekannt [Kle2002], die ebenfalls eine niedrige Zersetzungstemperatur von 1500 °C für in Flammenreaktoren hergestelltem Nanopulver zeigen. Die Autoren nehmen zudem eine Verstärkung des Zersetzungsmechanismus durch während der Synthese vorliegendes Wasser an. Diese Ergebnisse weichen wiederum von der in der Literatur genannten Sublimationstemperatur von 1800 °C für ZnO ab, was mit einem erhöhten Dampfdruck der Nanopartikel erklärt werden kann. Für die mit oben beschriebener Methode hergestellten ZnO-Proben konnte ebenfalls ein hohes Maß an Kristallinität festgestellt werden, erkennbar an den durchgehenden Gitterebenen in Abbildung 3-10.

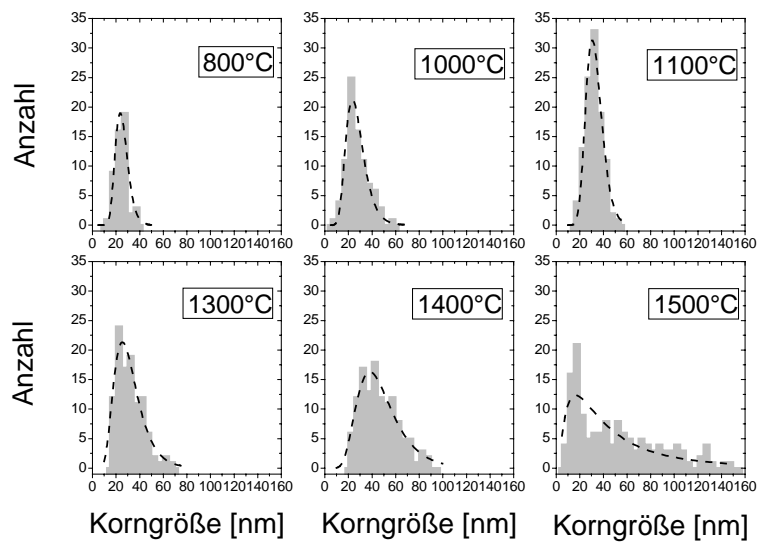


Abbildung 3-9: Korngrößenverteilungen aus TEM der bei verschiedenen Synthesetemperaturen hergestellten ZnO-Proben

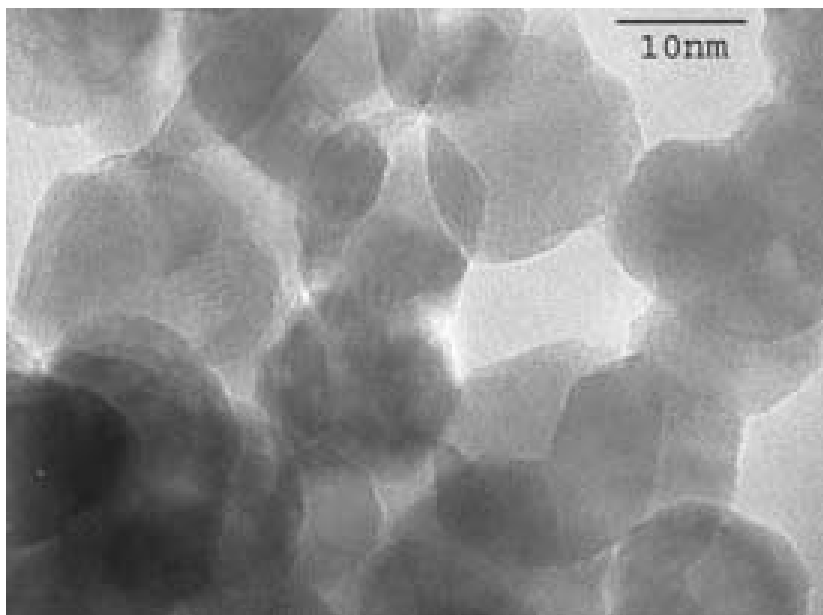


Abbildung 3-10: Hocho aufgelöste TEM-Aufnahme einer ZnO-Probe

3.2.2.2 Spezifische Oberfläche und Partikelgröße mit BET

Die Ergebnisse aus den BET-Messungen sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Die Werte der spezifischen Oberflächen liegen ungefähr im Bereich 30–40 m²/g. Für die Isothermen ergab sich ein qualitativ ähnlicher Verlauf zu den PA-CVS-Proben, über die in 3.1.2 berichtet wurde. Die aus den Oberflächen nach (2.14) berechneten Partikelgrößen sind ebenfalls angegeben. Der Agglomerationsgrad wurde wie oben beschrieben bestimmt, für Proben mit hohen Synthesetemperaturen und Verteilungsbreiten ergaben sich hier teilweise nicht physikalische bzw. nur wenig glaubhafte Werte. Generell agglomerieren die Proben nur wenig. Abbildung 3-11 zeigt den Vergleich der Werte für Korn- bzw. Partikelgrößen aus den unterschiedlichen Meßmethoden. Für alle Methoden ist eine tendenzielle Abnahme der Größe mit niedrigeren Synthesetemperaturen zu erkennen. Üblicherweise sind die Werte aus BET größer als ausgezählte TEM-Werte, welche wiederum größer als XRD-Werte sind. In dieser Abbildung wird ersichtlich, daß ab einer Synthesetemperatur von 1300 °C mit zunehmend breiterer Korngrößenverteilung die Aussagen der einzelnen Methoden voneinander abweichen. Die Differenz der aus BET bestimmten Werte ist durch die zunehmende Abweichung der Partikel von der Kugelform zu erklären. Bei der Bestimmung der Kristallitgröße aus XRD geht die Größe der kleinsten Kristallite stärker gewichtet ein.

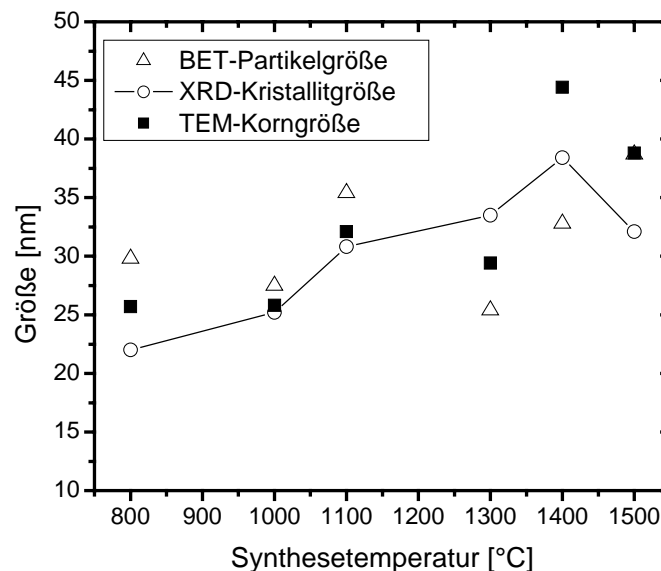


Abbildung 3-11: Vergleich der mit verschiedenen Methoden ermittelten Kristallit- und Korngrößen als Funktion der Synthesetemperatur

3.2.2.3 Phasenidentifikation und Kristallitgröße mit Röntgenbeugung

Die Phase der bei atmosphärischem Druck durch CVS hergestellten ZnO-Proben wurde durch Röntgenbeugung bestimmt. Es ergab sich die hexagonale Phase des Wurtzittyps der JCPDS-Karte 36-1451. Die strukturellen Daten der ICSD-Datei 65120 (siehe Anhang Raumgruppe 186, P₆3mc) wurden zur anschließenden Rietveldverfeinerung benutzt. Wie schon bei der Verfeinerung der Messungen in 3.1.2.3 konnten gute Anpassungen erreicht werden, Abweichungen sind hauptsächlich durch die Wahl der Profilfunktion zu begründen. Eine angepaßte Messung ist in Abbildung 3-12 dargestellt.

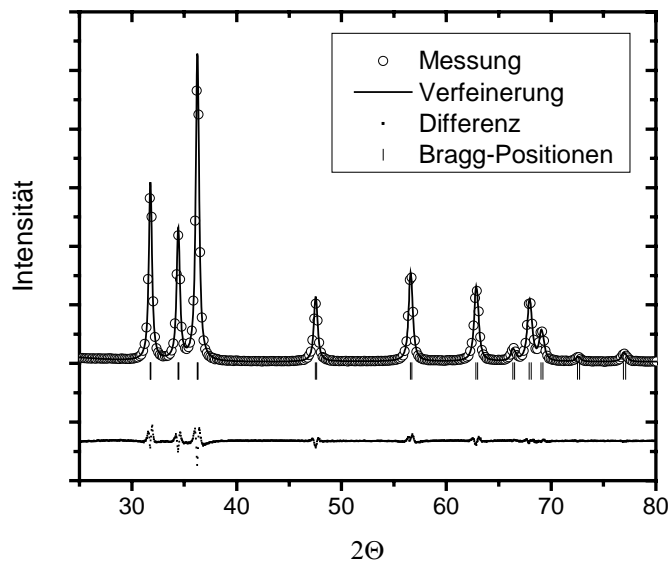


Abbildung 3-12: Rietveldverfeinerung einer ZnO-Probe (JB80), die bei atmosphärischem Druck mit CVS hergestellt wurde

Tabelle 3-2: Ergebnisse zu Korngrößen, spez. Oberfläche und Kristallinität für ZnO-Pulver bei verschiedenen Synthesetemperaturen

Synthesetemperatur	800°C	1000°C	1100°C	1300°C	1400°C	1500°C
Spez.Oberfläche [m ² /g]	36	39	30	41	33	28
Partikelgröße aus BET [nm]	29.8	27.5	35.4	25.4	32.8	38.7
Kristallitgröße aus XRD [nm]	22.0	25.2	30.8	33.5	38.4	32.1
Korngröße aus TEM [nm]	25.7	25.8	32.1	29.4	44.4	38.8
geom. Std.-Abweichung	1.24	1.26	1.24	1.47	1.48	5.53
Agglomerationsgrad	2.5	1.3	1.1	-	-	-
Kristallinität	1.2057	1.0103	1.1482	1.5406	2.0378	2.8669

Die Pulvereigenschaften reiner ZnO-Pulver wurden in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur untersucht. Ab 1300 °C konnte eine zunehmende Breite der Korngrößenverteilung nachgewiesen werden. Generell sind mit den verwendeten Methoden der Größencharakterisierung kleinere Werte mit abnehmender Temperatur beobachtet worden, die niedrigste Temperatur, bei der ZnO hergestellt werden konnte, war 800 °C. Die Kristallinität ist größer als in einem mikrokristallinen Standard und als sehr hoch einzustufen. Durch die hohe Synthesetemperatur bedingt ist ein Ausheilen von Kristallbaufehlern durch Diffusion während der Synthese möglich. Die Verteilungsbreite und der Agglomerationsgrad sind ebenfalls sehr niedrig und vorteilhaft für eine spätere Verarbeitung der Pulver. Die durch die in-situ-Dispergierungssynthese hergestellte ZnO-Suspensionen in Ethylenglykol zeigten sehr kleine Agglomeratsgrößen von ~70 nm bei einer Primärpartikelgröße von ~25 nm. In Wasser war mit dieser Methode keine stabile Suspension herstellbar. Eine vergleichende Darstellung der Suspensionen in Ethylenglykol und Wasser erfolgt in Abbildung 3-13.



Abbildung 3-13: Vergleich einer stabilen Suspension in Ethylenglykol (links, JB99) und eines geflockten Pulvers in Wasser (rechts, JB100)

3.3 Dotiertes ZnO

3.3.1 Synthese

Aufgrund der vorangegangenen Versuche zur Synthese von ZnO wurde eine Synthesetemperatur von 1000 °C für die Dotierversuche gewählt. Für diese Temperatur zeigten die Werte der verschiedenen Meßmethoden der Korn- bzw. Partikelgrößen hier die geringste Abweichung zeigten, bei gleichzeitig kleinen Körnern und guter Ausbeute. Die Precursor wurden entsprechend dem gewünschten Dotiergrad abgewogen und verdampft. Eine Darstellung der unterschiedlichen Ionenradien für eine angenommene substitutionelle Koordination kann Abbildung 3-14 entnommen werden, die Werte wurden [Web2003] entnommen. Der Gehalt an Dotierelementen wurde wie in 2.2.5.3 beschrieben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-3 dargestellt. Die experimentellen Werte stimmen mit den im Prozeß eingestellten Dotiergehalten weitgehend überein, so daß für nicht gemessene Proben von der Richtigkeit der durch die Precursoreinwage bestimmten Dotiergehalte ausgegangen wird.

3.3.2 Pulvercharakterisierung

3.3.2.1 Korngrößenverteilung und Morphologie mit TEM

Die Ergebnisse der Korngrößenverteilungen der ausgezählten TEM-Aufnahmen von dotierten Proben sind in Tabelle 3-3 dargestellt. Mit zunehmender Konzentration der Dotierelemente ist tendenziell eine Verbreiterung zu beobachten, die teilweise so stark ist, daß man nicht mehr von engen Korngrößenverteilungen sprechen kann. Die hohe Kristallinität wird am Beispiel einer In-dotierten Probe an den durchgehenden Gitterebenen in Abbildung 3-15 ersichtlich.

3.3.2.2 Spezifische Oberfläche und Partikelgröße mit BET

Die Ergebnisse zu den spezifischen Oberflächen und Partikelgrößen der dotierten Proben werden in Tabelle 3-3 dargestellt. Für die Werte der Oberfläche kann keine eindeutige Abhängigkeit zu den Dotiergehalten festgestellt werden.

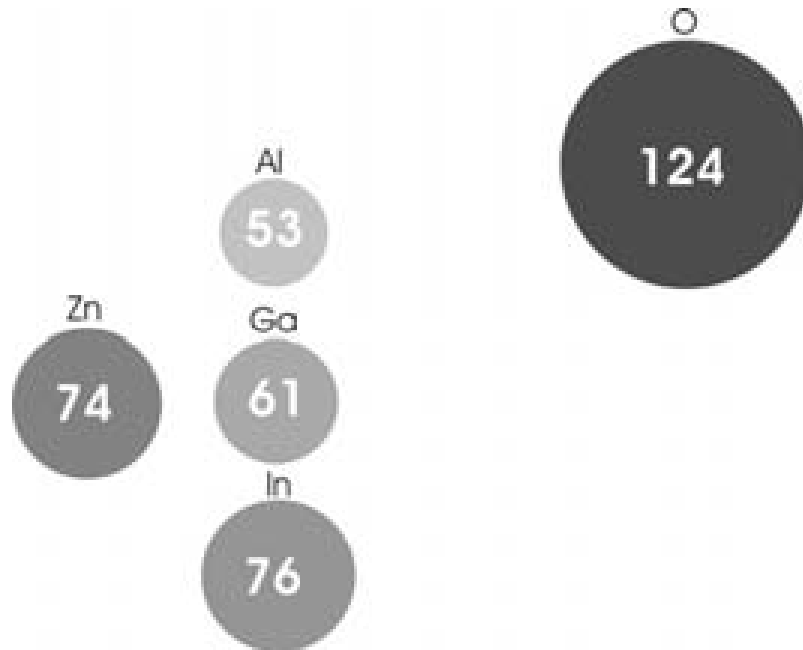


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung der Ionenradien (in pm)

3.3.2.3 Phasenidentifikation und Kristallitgröße mit Röntgenbeugung

Die Identifikation der kristallographischen Phase erfolgte wie in 3.2.2.3 vorgestellt, auch für die dotierten Proben wurde nur hexagonales ZnO als Phase gefunden. Die Breite der Reflexe war jedoch deutlich größer. Die Verbreiterung der Reflexe der dotierten Probe in Abbildung 3-16 zeigt den Einfluß der Dotierung auf die Reflexbreite am Beispiel von Al-dotiertem ZnO, das die stärksten Verbreiterungseffekte zeigt. Die Ergebnisse der Korngröße aus den Rietveldverfeinerungen sind ebenfalls in Tabelle 3-3 angegeben. Die unterschiedliche Kristallitgröße zeigt deutlich den Einfluß der Dotierung: Bei zunehmender Dotierung wird eine deutlich kleinere Korngröße beobachtet. Dies kann mit einem langsameren Wachstum der Körner, verursacht durch eine Absenkung der Diffusionsgeschwindigkeit, erklärt werden. Siehe z.B. [Kan2001]. Das Ausmaß der Absenkung ist am größten für die Dotierung mit Al, was durch den größten Unterschied in den Ionenradien der Kationen (siehe Abbildung 3-14) und daraus resultierenden starken Verzerrungen im Gitter, die die Diffusion stärker behindern, begründet werden kann. Siehe dazu z.B. [Yos2004]. In gesinterten Körpern von Al-dotiertem ZnO wurde die Hemmung des Kornwachstums bereits beschrieben [Han2000], dort wurde das verminderte Kornwachstum einer Ausscheidung von ZnAl_2O_4 in den Korngrenzen zugeschrieben, diese Phase konnte in den unbehandelten Pulverproben nicht nachgewiesen werden.

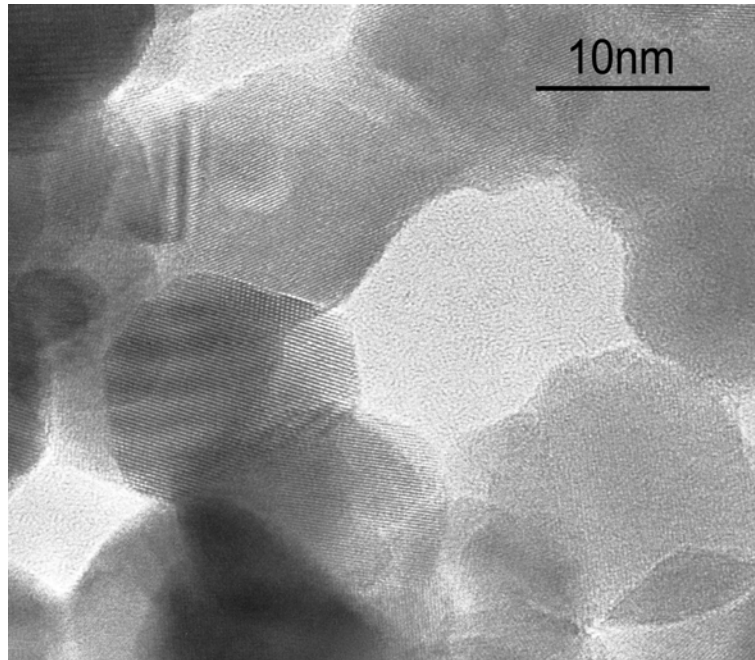


Abbildung 3-15: TEM-Aufnahme von In-dotiertem ZnO

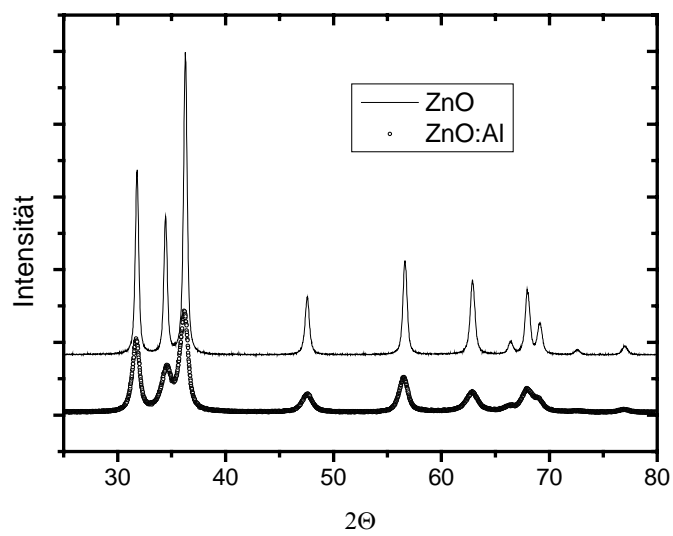


Abbildung 3-16: Vergleich einer dotierten (JB92) und undotierten (JB80) Probe mit Röntgenbeugung

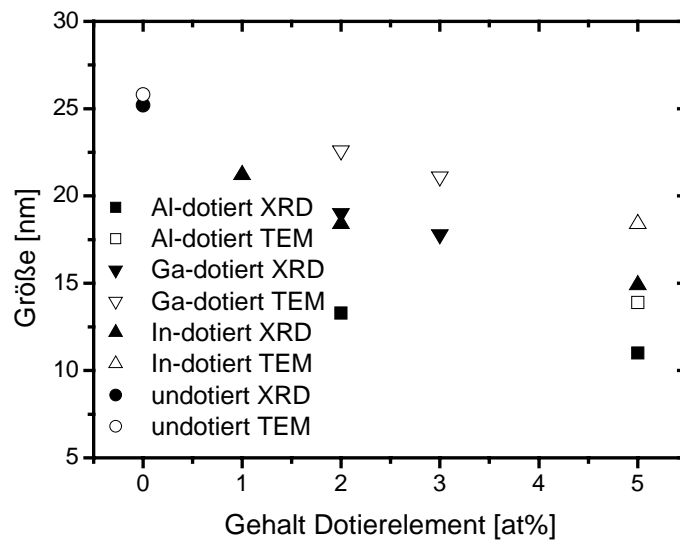


Abbildung 3-17: Vergleich der mit TEM und XRD ermittelten Größen als Funktion des Dotiergehaltes

Ein Vergleich der unterschiedlichen Größen aus TEM und XRD erfolgt in Abbildung 3-17. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die aus BET ermittelten Werte ausgelassen. Weiterhin wurden die Werte des geplanten Gehalts an Dotierelementen zur Darstellung genutzt, da die experimentell gefundenen Abweichungen klein sind (siehe Tabelle 3-3).

Für den aus BET-Partikelgröße und XRD-Kristallitgröße gewonnenen Wert des Agglomerationsgrads kann ein Anstieg mit zunehmendem Dotiergehalt beobachtet werden. Diese Beobachtung kann unter Berücksichtigung des Koagulations-Sinter-Modells von Winterer [Win2002] erklärt werden. Dieses Modell wird zur Beschreibung des Partikelwachstums im CVS-Prozeß verwendet. Es kann durch eine Absenkung der Sintergeschwindigkeit möglich sein, daß die Koagulation schneller abläuft als die Koaleszenz der Teilchen durch Sintern und somit Teilchen mit einer Korngrenze entstehen, die von XRD getrennt und von BET als ein größeres Teilchen detektiert werden. Dieses Verhalten korreliert mit der zunehmenden Verteilungsbreite der Korngrößenverteilung, wie in 3.3.2.2 schon angemerkt wurde. Eine Erklärung hierfür könnte ein inhomogenes Dotierverhalten in den Körnern sein, es scheint möglich, daß einige Körner undotiert sind, während andere sehr stark im Kornwachstum gehemmt wurden.

Zusammenfassend konnte im Vergleich zu den undotierten ZnO-Nanopulvern in den dotierten ZnO-Proben die Korngröße gesenkt werden. Die Abhängigkeit der Größen vom Dotiergehalt kann für In und Ga als näherungsweise linear betrachtet werden. Die Al-

dotierten Proben zeigen nicht dieses Verhalten. Unterschiedliche Mechanismen im Einbau der Atome könnten hierfür verantwortlich sein. Mit zunehmender Dotierung ist tendenziell eine Verbreiterung der Korngrößenverteilung und eine Zunahme des Agglomerationsgrads festzustellen. Die Kristallinität ist im Vergleich zu den undotierten Proben kleiner und fällt immer kleiner als in einem mikrokristallinen Standard aus. Außerdem skaliert die Kristallinität mit dem Dotiergehalt und nimmt ab, wenn dieser erhöht wird.

Tabelle 3-3: Ergebnisse der Pulvercharakterisierung der dotierten ZnO-Proben

Probe/Zusammensetzung	JB96	JB86	JB84	JB101	JB98	JB104	JB92
geplant [at%]	1% In	2% In	5% In	2% Ga	3% Ga	2% Al	5% Al
exp. Dotierung [at%]		1.9% In	4.8% In	2.1% Ga	2.8% Ga	1.8% Al	4.9% Al
spez. Oberfläche [m²/g]	33	40	39	36	34		56
Partikelgröße aus BET [nm]	32.5	26.7	27.4	30.0	31.8		19.0
Kristallitgröße aus XRD [nm]	21.2	18.4	14.9	19.3	17.8	13.3	11.1
Korngröße aus TEM [nm]	22.8	20.9	18.4	22.6	21.1	18.4	13.9
geom. Std.-Abweichung	1.20	1.21	1.31	1.42	1.31	1.30	1.37
Agglomerationsgrad	3.6	3.1	6.2	3.8	5.7		5.0
Kristallinität	0.9762	0.8339	0.7176	0.9441	0.7785	0.8814	0.6808

4 Struktur und Eigenschaften

4.1 Struktur: Röntgenbeugung, EXAFS und NMR

Während bisher nur die Ergebnisse der Korngrößen aus den Rietveldverfeinerungen der Röntgenbeugungsaufnahmen präsentiert wurden, wird nun auf andere Parameter der Verfeinerung eingegangen, die detaillierte Aussagen über die Struktur der nanokristallinen Proben erlauben. (Eingabedateien der Rietveldverfeinerung siehe Anhang.) Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen wurden zudem für die Startmodelle der RMC-Analyse der EXAFS-Daten genutzt. Das RMCXAS-Programm zur Analyse der EXAFS-Daten wurde mit einer Konfiguration von 784 Atomen und geeigneten Einschränkungen für die minimal möglichen Atomabstände ausgeführt. Die Größe des Simulationskastens war durch Vielfache der Gitterparameter vorgegeben ($4 \cdot c$ und $7 \cdot a, b$), die aus den Rietveldverfeinerungen der jeweiligen Proben erhalten wurden. Die Paarverteilungsfunktionen der Proben wurden mit einer Momentenanalyse untersucht, um Koordinationszahlen, Abstände der Nachbarn, zweite Momente (Entsprechung des Debye-Waller-Faktors) und die zugehörigen Fehler zu bestimmen.

Zum Vergleich mit den undotierten ZnO-Proben wurde zusätzlich ein mikrokristallines Pulver der Firma Fluka ($\geq 99,0\%$, Prod.-Nr.: 96484) sowohl mit der Methode der Röntgenbeugung als auch mit EXAFS vermessen.

4.1.1 Undotierte ZnO-Proben

Neben den Parametern X und Y der Lorentzanteile (diese werden zur Trennung von Reflexverbreiterungen durch Korngrößen- und lokale Dehnungseffekte benutzt) wurden während der Rietveldverfeinerung Parameter zur Beschreibung des experimentellen Untergrunds, der Gitterkonstanten, der relativen Lage der Sauerstoffatome und des Debye-Waller-Faktors verfeinert. Wie im vorangehenden Kapitel geschildert, läßt sich für Korngrößen, die aus XRD gewonnen wurden, eine Zunahme der Korngröße mit höheren Synthesetemperaturen erkennen. Dies ist qualitativ an schmaler werdenden Reflexen mit höheren Synthesetemperaturen zu erkennen. Weiterhin tragen auch die lokalen Gitterstörungen oder Mikrospannungen zur Verbreiterung von Reflexen bei, für diese ist ein zunehmender Verlauf mit abnehmender Korngröße zu beobachten (Abbildung 4-1).

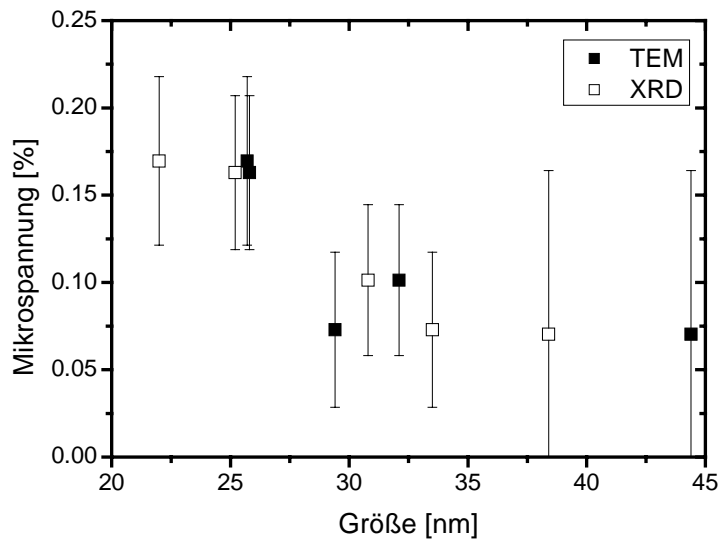


Abbildung 4-1: Mikrospannungen aus XRD als Funktion von zwei alternativen Verfahren zur Bestimmung der Korngröße

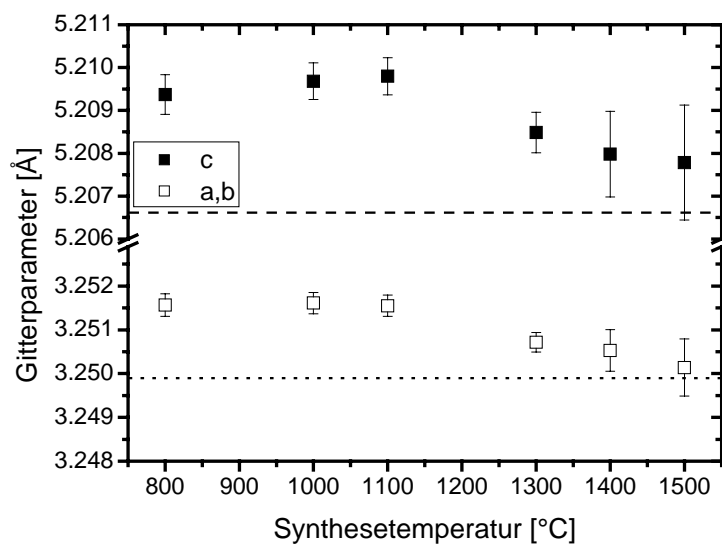


Abbildung 4-2: Gitterparameter aus XRD als Funktion der Synthesetemperatur. Die gestrichelten Linien zeigen die Werte aus [Alb1989].

In Abbildung 4-2 sind die Gitterparameter a, b und c gegen die Synthesetemperatur aufgetragen, die Linien repräsentieren die Literaturwerte aus der Datenbank ICSD Nr. 65120,

veröffentlicht in [Alb1989]. Es ist erkennbar, daß für beide Gitterparameter mit abnehmender Synthesetemperatur ein höherer Wert als in der Literatur angegeben beobachtet wird. Die größeren Fehlerbalken bei den Werten für hohe Synthesetemperaturen sind durch die breite Korngrößenverteilung und die dadurch schlechtere Anpassung bei der Rietveldverfeinerung zu begründen. Die generell größeren Werte der Gitterparameter sind jedoch nicht direkt durch die niedrigere Synthesetemperatur begründet, sondern wahrscheinlich auf die dadurch erreichten kleineren Korngrößen der Nanokristallite zurückzuführen. Ein ähnliches Verhalten der Gitterparameter für nanokristallines ZnO wurde bereits in [Gar1993] für naßchemisch hergestellte Proben berichtet. Allerdings zeigten dort unterschiedlich präparierte Proben mit ähnlichen Korngrößen nicht den gleichen Effekt, dies kann durch die Verwendung unterschiedlicher Precursoren begründet sein. Eine mögliche Erklärung des Verhaltens wird in [Per2002] für CeO₂ gegeben, hier wird eine Abnahme der Effektivität von langreichweitigen Coulombwechselwirkungen durch Abnahme der Korngröße und somit eine stärkere Gewichtung der abstoßenden Wechselwirkungen mit kürzerer Reichweite angenommen. Dieses Verhalten kann zusätzlich unterstützend zur Erklärung der Zersetzung von Nanopartikeln angenommen werden, da dieser Effekt den Dampfdruck der Partikel erhöht. Alternative Erklärungen dieses Verhaltens nennen z.B. einen Gradienten der Gitterparameter in CeO₂ mit starker Aufweitung zur Kristallitoberfläche hin, hervorgerufen durch Oberflächenrelaxation [Sca2002] oder auch den Einbau interstitieller Kationen ebenfalls in CeO₂ [Zho2001].

Die beiden letztgenannten Erklärungsansätze konnten in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden und werden nicht näher betrachtet. Die Gitterparameter zeigen generell für Verbindungen mit kovalent-ionischem Charakter eine Zunahme mit abnehmender Korngröße, im Gegensatz zu Metallen wie z.B. für Au in [May1968] oder auch reinen Halbleitern wie Ge in [Piz2002] gezeigt wurde. Bei Auftragung der Gitterparameter gegen die TEM-Korngröße (siehe Abbildung 4-3) ist der Abfall mit zunehmender Korngröße offensichtlich. Da die Gitterparameter größere Werte aufweisen, folgt für das Volumen der Einheitszelle ebenfalls eine Vergrößerung der Werte mit abnehmender Korngröße. Siehe dazu Abbildung 4-4 für die Ergebnisse und [Ayu1995] für ähnliche Beobachtungen in der Literatur. Die Autoren berichten dort auch von einer Zunahme des ionischen Charakters bei abnehmender Korngröße. Die Zahl der Atome pro Einheitszelle bleibt konstant, so daß aus der Änderung des Volumens der Einheitszelle eine tendenzielle Abnahme der Dichte mit

abnehmender Korngröße folgt, diese Effekte sind jedoch so gering, daß sie nicht bei der Berechnung der BET-Partikelgröße betrachtet wurden.

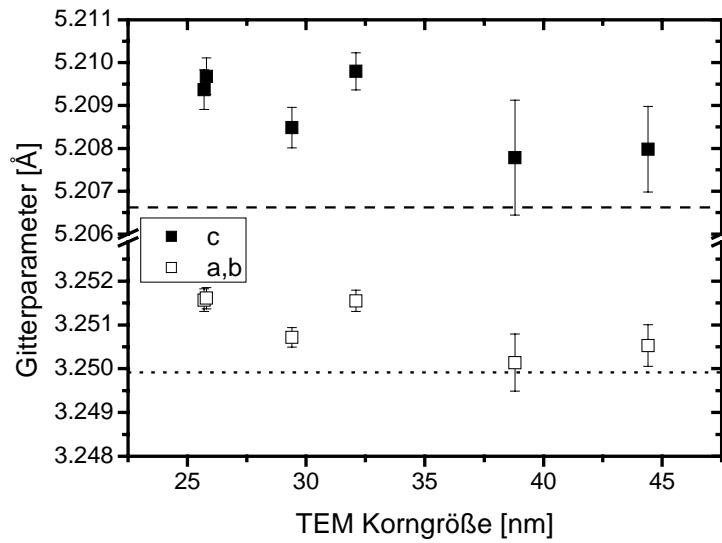


Abbildung 4-3: Gitterparameter der ZnO-Proben aus XRD als Funktion der TEM-Korngröße. Die gestrichelten Linien zeigen die Werte aus [Alb1989].

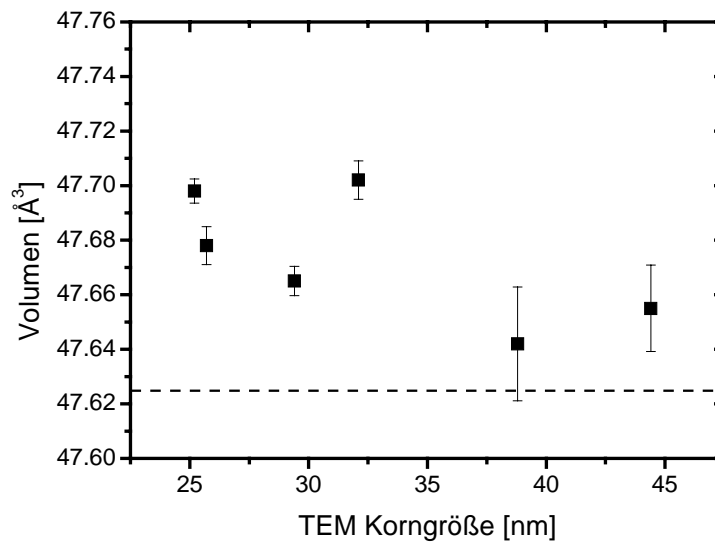


Abbildung 4-4: Volumen der Einheitszelle aus XRD als Funktion der TEM-Korngröße. Die gestrichelte Linie zeigt den Wert aus [Alb1989].

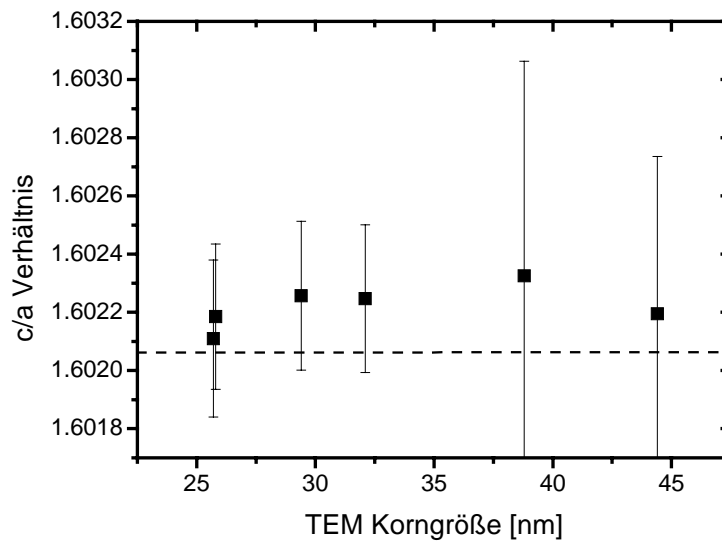


Abbildung 4-5: Achsenverhältnis c/a als Funktion der aus TEM bestimmten Korngröße. Die gestrichelte Linie zeigt den Wert aus [Alb1989].

Im Rahmen der auswertebedingten Fehler ist die Änderung der Gitterparameter als isotrop anzusehen, wie die Auftragung des Achsenverhältnisses c/a in Abbildung 4-5 deutlich zeigt. Weitere Abweichungen von den Literaturwerten können für die Werte der unterschiedlichen Bindungslängen von Zn-O gezeigt werden. Zn ist vierfach von O als nächstem Nachbarn umgeben. Es existieren zwei Arten von Bindungslängen im Wurtzitgitter des ZnO. Es sind dies die Bindung entlang der c -Achse (im weiteren apikal genannt) und die drei Bindungen parallel der Basalebene. Die apikale Bindungslänge kann durch $u \cdot c$ berechnet werden, die basalen Bindungslängen sind ebenfalls aus strukturellen Parametern berechenbar. Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\left[\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 c^2 \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

mit a und c als Gitterparametern und u als Verschiebung des Anionengitters [Bra1915] gegenüber dem Kationengitter entlang der c -Achse. Zur Verdeutlichung der Begriffe siehe Abbildung 4-6, eine Darstellung der Kristallstruktur des ZnO befindet sich im Anhang.

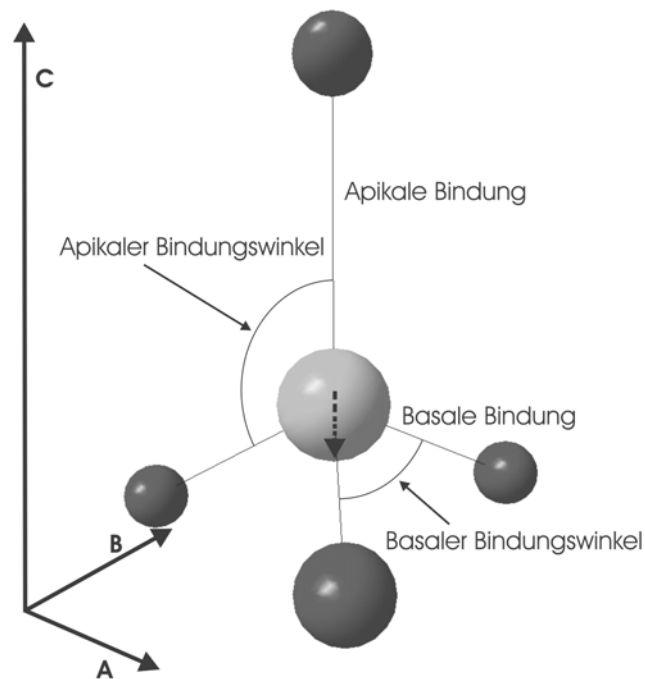


Abbildung 4-6: Graphische Darstellung eines Zn-Ions mit umliegenden O-Ionen und Kennzeichnung der entsprechenden Bindungen und Bindungswinkel, der gestrichelte Pfeil im Zn-Ion zeigt die Richtung der Lagenänderung des Zn-Atoms bei zunehmender Aufspaltung der Bindungslängen

Die Zn-Atome besetzen die spezielle Lage $1/3, 2/3, 0$ und die O-Atome die spezielle Lage $1/3, 2/3, u$. In Abbildung 4-7 werden Verläufe der Bindungslängen dargestellt, die ein scheinbar widersprüchliches Verhalten zeigen. Während in Abbildung 4-2 deutlich eine stärkere Abweichung der Gitterparameter für kleinere Korngrößen (somit niedrigere Synthesetemperaturen) ersichtlich war, ist hier mit abnehmender Korngröße bzw. Synthesetemperatur eine Annäherung an die Werte aus der Literatur festzustellen. Es ist nicht verständlich, daß die Literaturwerte, die an mikrokristallinen Proben bestimmt wurden, mit zunehmender Synthesetemperatur von den in dieser Arbeit hergestellten Proben entfernt liegen. Es ist ersichtlich, daß die Fehler zu groß sind, um eine verlässliche Aussage über die Unterschiede der Bindungslängen machen zu können. Deutlich erkennbar ist die stärkere Änderung gegenüber den Literaturwerten in absoluten Werten der apikalen Bindung. Dies deutet auf ein „Aufweichen“ dieser Bindung hin, während die basalen Bindungen gegen-

über den Literaturwerten kürzer werden und somit als stärker gebunden betrachtet werden können.

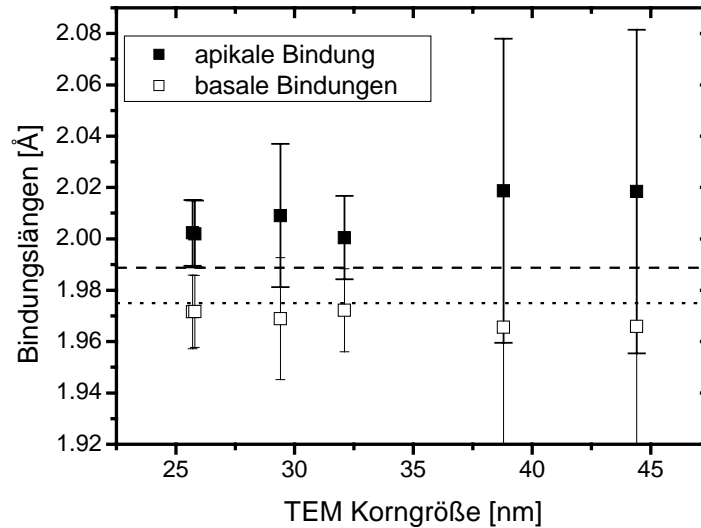


Abbildung 4-7: Apikale und basale Bindungslängen aus XRD als Funktion der TEM-Korngröße. Die gestrichelte Linie und die gepunktete Linie zeigen Werte aus [Alb1989].

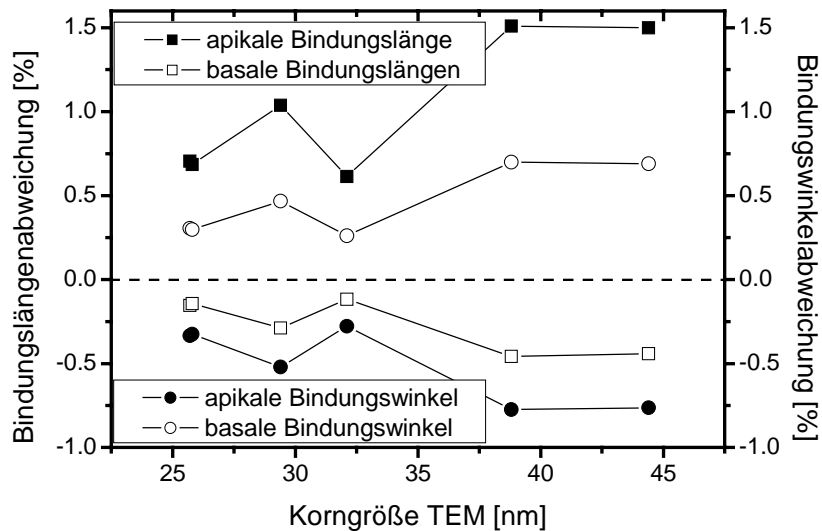


Abbildung 4-8: Bindungswinkel- und Bindungslängenabweichungen von den Literaturwerten als Funktion der TEM-Korngröße.

Betrachtet man den prozentualen Verlauf der Bindungslängenabweichungen von den Literaturwerten in Abbildung 4-8 im Vergleich mit den Bindungswinkeln der Zn-O-Bindungen, so kann man eine Korrelation der miteinander in Beziehung stehenden Winkel und Längen erkennen. Apikale Bindungswinkel und basale Bindungslängen zeigen eine starke Korrelation, während basale Bindungswinkel und apikale Bindungslängen unterschiedlich zu skalieren scheinen, aber qualitativ den gleichen Verlauf aufweisen. Dieses Verhalten ist durch die bereits erwähnte Vergrößerung des Volumens der Einheitszelle erklärbar. Die Gitterparameter sind vergrößert, die basale Ebene wird dadurch gestreckt. Somit findet eine Verlagerung der zentralen Zn-Atome zu kleineren Werten in *c*-Richtung statt (siehe Abbildung 4-6, gestrichelter Pfeil). Diese Verlagerung ruft tendenziell größere Bindungswinkel der basalen Bindungen hervor und kleinere Winkel der apikalen Bindungen. Weiterhin zeigt dieses Verhalten die Verknüpfung der Bindungswinkel zu den Aufspaltungen der Bindungslängen in den unterschiedlichen Richtungen auf. Um die Werte der Bindungslängen zu überprüfen, wurden EXAFS-Messungen mit RMCXAS ausgewertet. Einleitend dazu wird zunächst auf die Gewinnung dieser Daten eingegangen.

Mit den verwendeten Parametern für die Gitterparameter und Atomlagen aus den Rietveldverfeinerungen konnte ein Startmodell kreiert werden, das bereits eine ähnliche Struktur im Vergleich zur Messung wiedergibt (siehe Abbildung 4-9). Anhand der ähnlichen Positionen der Extrema und Nulldurchgänge der Oszillationen wird deutlich, daß ein geeignetes Startmodell vorliegt. Durch die im Kapitel 2 beschriebene Anpassung konnte eine Konfiguration erhalten werden, die das gemessene Spektrum gut wiedergibt (siehe Abbildung 4-10). Die verbleibende Abweichung betrug in diesem Falle $R = 19\%$.

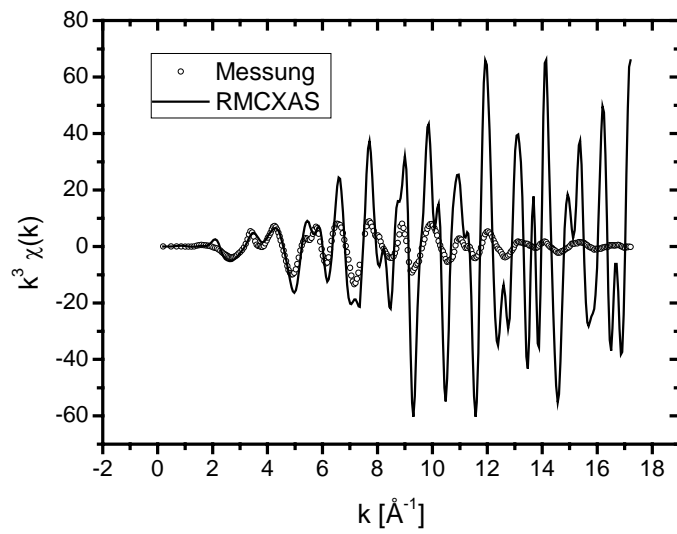


Abbildung 4-9: Vergleich der gemessenen Daten mit einem nicht angepassten Startmodell aus RMCXAS

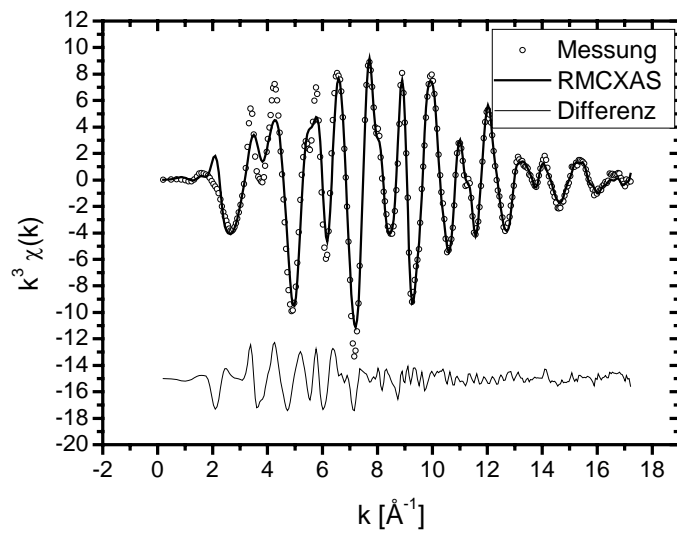


Abbildung 4-10: Darstellung der mit RMCXAS angepassten Messung (JB80)

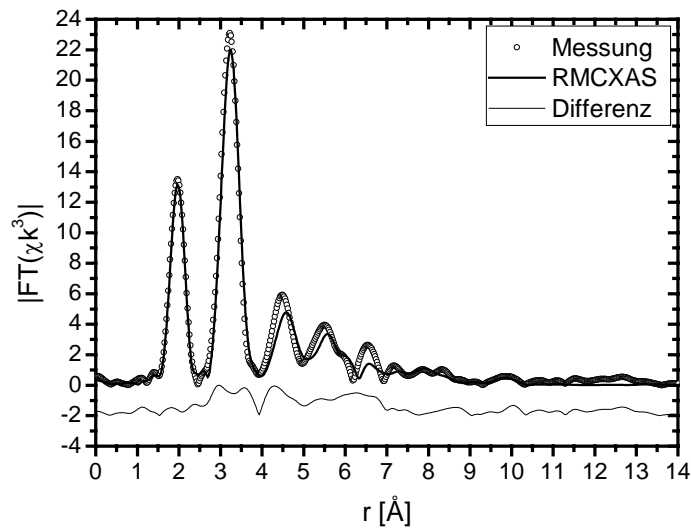


Abbildung 4-11: Optische Fouriertransformierte der ungefilterten EXAFS-Daten von Abbildung 4-10 (JB80)

Die Unterschiede zwischen Messung und Anpassung sind größtenteils durch unterschiedliche Amplituden der Signale begründet, die Lagen der Maxima und die Nulldurchgänge werden sehr gut wiedergegeben. Zum anschaulichen Vergleich stellt man die phasenkorrigierte Fouriertransformierte der gewichteten EXAFS-Funktion dar (siehe Abbildung 4-11). Man kann an den hohen Werten der Differenz aus Messung und Anpassung deutlich die Ursachen der Abweichungen von Messung und Simulation erkennen. Die Abweichungen resultieren aus Mehrfachstreuungen. Zur Korrektur wurden die Daten bis zu einem Wert von 4 Å im EXAFS-Spektrum gefiltert, die Anpassung dieser Daten führte zu einem verbesserten R-Wert von 14 %. Die in Abbildung 4-12 gezeigte Anpassung konnte so erreicht werden, die Differenz konnte im Vergleich zu Abbildung 4-10 verringert werden. Die verbleibenden Unterschiede sind in Abbildung 4-13 dargestellt, die große Abweichung bei 4 Å ist ein Artefakt des Filterns der Daten. Das Filtern verbessert die Anpassung und Qualität der gewonnenen Informationen im Bereich bis 4 Å. Daher wurde für alle weiteren Messungen so verfahren und die gefilterten Daten untersucht.

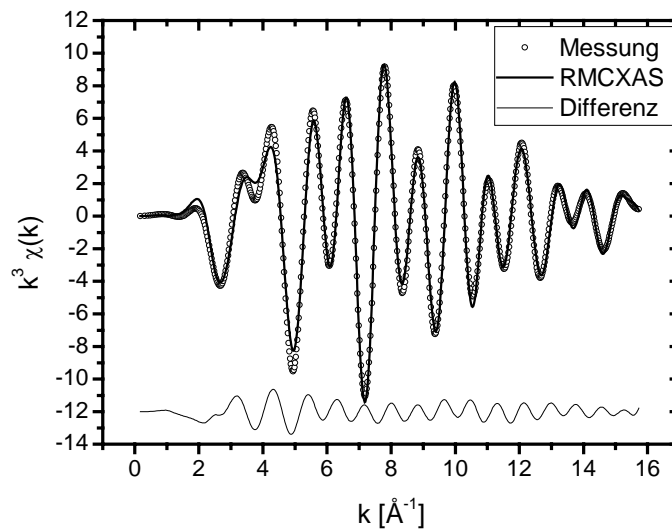


Abbildung 4-12: Darstellung der mit RMCXAS angepassten gefilterten Messung

Die Paarverteilungsfunktionen wurden üblicherweise mit einer Auflösung von 0.05 \AA angepasst, für die Untersuchung der Aufspaltung der Bindungslängen war es allerdings notwendig, die Auflösung der Paarverteilungsfunktion auf den niedrigen Wert von 0.01 \AA zu setzen, um eine hohe Empfindlichkeit für die Bindungsaufspaltung zu gewährleisten. Die Paarverteilungsfunktionen der Zn-O-Bindungen als nächste Nachbarn wurden aus den angepassten Daten extrahiert und mit zwei Gaußfunktionen angepasst. Diese waren über die Einschränkung verknüpft, daß die Peakflächen der Gaußfunktion der apikalen Bindungen nur ein Drittel der Fläche der Gaußfunktion der basalen Bindungen einnehmen konnten. Diese Einschränkung ergibt sich aus der Zahl der Sauerstoffnachbarn des Zinkatoms als basaler und apikaler Bindungspartner. Am Beispiel der bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ synthetisierten Probe ist eine Anpassung in Abbildung 4-14 dargestellt. Man kann hier deutlich die Schulter in der Anpassung der Rohdaten erkennen, die aus der Aufspaltung der Bindungslängen resultiert.

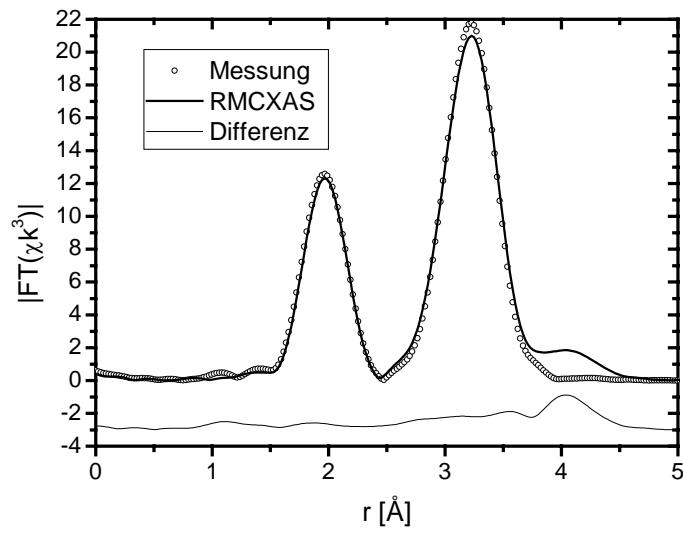


Abbildung 4-13: Optische Fouriertransformierte der gefilterten Daten

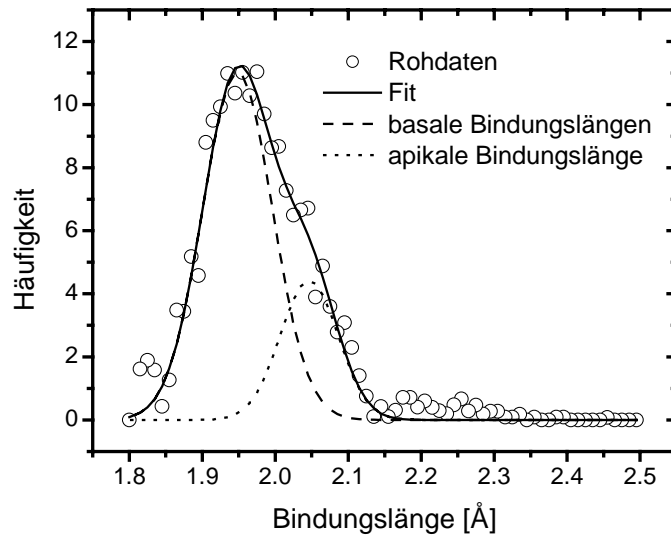


Abbildung 4-14: Anpassung der Bindungslängen der Paarverteilungsfunktion von Zn-O-Bindungen (JB80) mit einer Auflösung von 0.01 \AA

Tabelle 4-1: Resultate der Momentenanalyse und Bindungsabstände (die aufgespaltenen Zn-O-Abstände wurden getrennt mit einer Auflösung von 0.01 Å bestimmt)

Synthese- temperatur	Absorber- Rückstreuer	Koordinati- onszahl N	Abstand r [Å]	zweites Moment σ^2 [Å ²]	Bindungsabstände basal/apikal [Å]	R-Wert [%]
800 °C	Zn-O	3.9 (5)	1.98 (1)	0.008 (2)	1.948 2.047	10.5
	Zn-Zn	12.0 (11)	3.23 (1)	0.018 (4)		
1100 °C	Zn-O	4.0 (5)	1.98 (1)	0.007 (2)	1.955 2.017	16.7
	Zn-Zn	12.0 (12)	3.23 (1)	0.011 (2)		
1300 °C	Zn-O	4.0 (5)	1.98 (1)	0.008 (2)	1.957 2.009	27.2
	Zn-Zn	12.0 (12)	3.23 (1)	0.015 (3)		
1500 °C	Zn-O	4.0 (5)	1.98 (1)	0.008 (2)	1.962 2.002	27.5
	Zn-Zn	12.0 (12)	3.23 (1)	0.011 (4)		
Fluka	Zn-O	4.0 (8)	1.98 (3)	0.014 (8)		13.0
	Zn-Zn	11.9 (21)	3.22 (4)	0.026 (13)		

Die Ergebnisse der Momentenanalyse der undotierten ZnO-Proben sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt. Ebenfalls aufgelistet sind die Bindungslängen der unterschiedlichen Zn-O-Bindungen (siehe unten Abbildung 4-15). Es wird deutlich, daß die Bindungslängenergebnisse aus der Momentenanalyse bei einer Auflösung von 0.05 Å nicht die Aufspaltung wiedergibt, wie sie bei einer Analyse mit einer Auflösung von 0.01 Å erhalten wird. Zudem wurde bei der Momentenanalyse komplett von 1.8 bis 2.5 Å integriert, so daß die zwei unterschiedlichen Bindungslängen als eine „mittlere“ Bindungslänge wiedergegeben werden. Der Unterschied in den erreichten R-Werten kann durch verschiedene Faktoren begründet sein; zum einen könnte die breite Korngrößenverteilung der bei hohen Synthesetemperaturen hergestellten Proben die Ursache sein, zum anderen könnten die Startmodelle dieser Proben schlechtere Qualität haben (man beachte hierzu die größeren Fehler der Gitterparameter dieser Proben, die aus Rietveldverfeinerungen bestimmt wurden). Für die Fehler der Rietveldverfeinerungen siehe unten, Tabelle 4-2. Hier sind die zunehmenden R-Werte bei den Proben mit hohen Verteilungsbreiten vergleichend dargestellt. Der sprunghafte Anstieg ab Synthesetemperaturen von 1300 °C fällt in diesem Zusammenhang auf. Weitere Abweichungen können durch das Filtern der Daten auftreten und zusätzlich für

weniger gute R-Werte verantwortlich sein. Die Werte der Anpassung der EXAFS-Daten mit RMCXAS zeigen eine stärkere Aufspaltung als die mit XRD bestimmten Bindungslängen und weichen somit auch stärker von den Literaturwerten ab. Auch hier ist die unterschiedlich starke Abweichung der Werte der zwei unterschiedlichen Bindungstypen, die bereits oben diskutiert wurde, erkennbar. Ein Vergleich der Werte in Abbildung 4-15 zeigt, daß sich die Werte aus der RMC-Analyse der EXAFS-Daten, im Gegensatz zu den Werten

Tabelle 4-2: Resultate der Rietveldverfeinerungen der undotierten ZnO-Proben

Temperatur [°C]	Phase	Gitterparameter [Å]		Mikro- Spannung	R_B [%]	R_{wp} [%]
		a,b	c			
800	hexagonal, P 6_3 m c	3.2515(3)	5.2093(5)	0.16(5)	1.46	8.50
1000	hexagonal, P 6_3 m c	3.2516(2)	5.2096(4)	0.16(4)	1.64	9.37
1100	hexagonal, P 6_3 m c	3.2515(2)	5.2098(4)	0.10(4)	2.07	10.20
1300	hexagonal, P 6_3 m c	3.2507(2)	5.2084(5)	0.07(4)	11.90	17.70
1400	hexagonal, P 6_3 m c	3.2505(5)	5.208(1)	0.07(9)	14.60	25.50
1500	hexagonal, P 6_3 m c	3.2501(7)	5.208(1)	0.04(9)	14.50	25.00

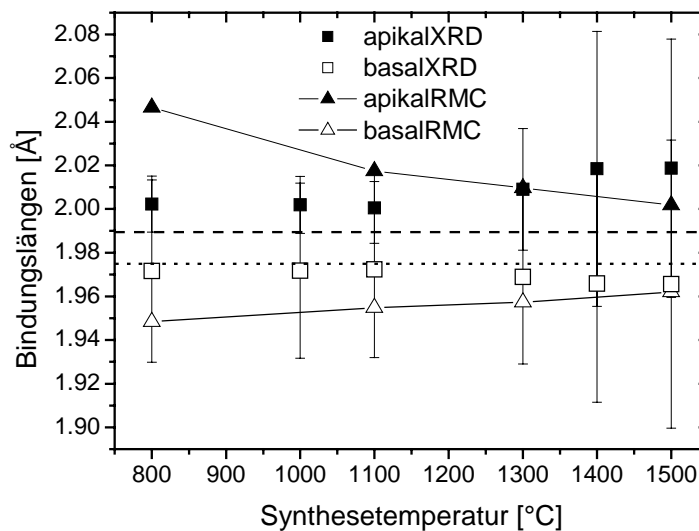


Abbildung 4-15: Vergleich der Werte der Bindungslängen, die mit unterschiedlichen Methoden bestimmt wurden, als Funktion der Synthesetemperatur. Gestrichelte bzw. gepunktete Linien markieren die Lage der Literaturwerte aus [Alb1989].

aus XRD, tendenziell dem Verlauf der Gitterparameter entsprechend verhalten. Somit ist erkennbar, daß die Analyse von EXAFS-Daten mittels RMCXAS die empfindlichere Methode zur Untersuchung der Bindungslängenaufspaltung im ZnO ist. Der widersprüchliche Verlauf der XRD-Werte ist auf den größeren Fehler bzw. die weniger gute Anpassung der Proben mit höheren Synthesetemperaturen zurückzuführen. Die zunehmende Aufspaltung mit abnehmender Korngröße führt zu einer stärkeren Verzerrung des Sauerstofftetraeders um die Zn-Atome, diese Anisotropie kann nach [Law1972] wiederum einer Zunahme des ionischen Charakters der Verbindung gleichgesetzt werden. Eine mit einer Auflösung von 0.05 erhaltene Paarverteilungsfunktion ist in Abbildung 4-16 dargestellt. Als zusätzliche Information geht daraus hervor, daß sich keine Zn-Atome bei Ermöglichung von interstitiellen Abständen auf solche Positionen bewegen. Ebenso konnten keine Sauerstoffatome beobachtet werden, die eventuell die Gitterplätze verlassen. Diese beiden Eigendefekte werden als Ursprung von intrinsisch n-dotiertem ZnO in der Literatur seit geraumer Zeit kontrovers diskutiert, siehe z.B. [Zha2001], [Koh2000] und weitere Verweise darin oder auch [Bau1933]. Somit kann dieses Ergebnis als weiterer Hinweis auf die hohe Kristallinität der Proben betrachtet werden. Abschließend kann man festhalten, daß die Veränderung der Gitterparameter und Bindungslängen mit abnehmender Korngröße phänomenologisch als negativer hydrostatischer Druck beschrieben werden kann und durch eine Verschiebung der Energiebilanz langreichweitiger attraktiver Wechselwirkungen und kurzreichweitigen repulsiver Wechselwirkungen erklärt wird.

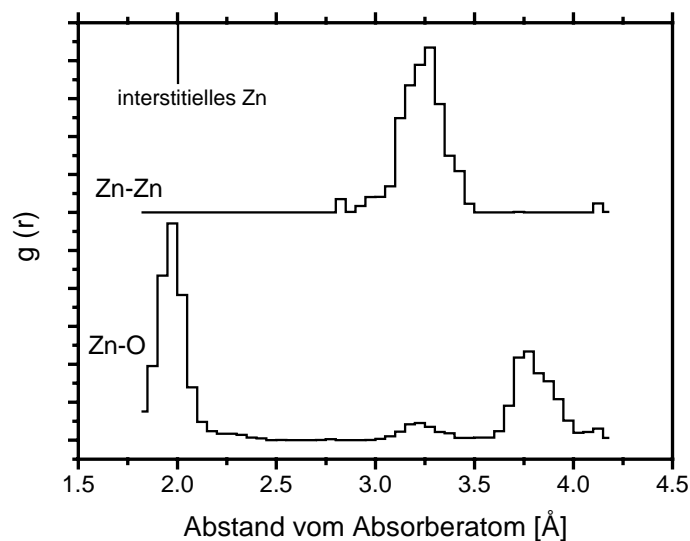


Abbildung 4-16: Paarverteilungsfunktion einer bei 800 °C hergestellten ZnO Probe

4.1.2 Dotierte ZnO-Proben

Da sich bei den undotierten Proben für viele strukturelle Eigenschaften eine Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt hat, wurden die dotierten Proben auch in dieser Hinsicht untersucht, da sie eine weitere Reduzierung der Korngröße zeigen. Weiterhin wurden die strukturellen Parameter in Abhängigkeit von der Dotierelementkonzentration untersucht. Für die Mikrospannungen wurde eine näherungsweise lineare Zunahme von der Konzentration der Dotierelemente beobachtet, allerdings sind deren Steigungen von den Dotierelementen abhängig. Siehe dazu Abbildung 4-17. Für In- und Ga-dotierte Proben ist die Steigung ähnlich groß (~ 0.1 %/at%), für Al-dotierte Proben ist die Steigung ungefähr doppelt so groß. Dies kann man durch den Unterschied der Ionenradien der unterschiedlichen Dotierelemente erklären, Al sollte somit den größten Effekt auf die Mikrospannungen haben. Allgemein sind die Werte im Vergleich zu den undotierten Proben stark erhöht. Betrachtet man die Abhängigkeit der Mikrospannungen von der Korngröße, kann man eine zu kleinen Werten hin zunehmend ansteigende Mikrospannung erkennen. Es ist nicht abschließend zu klären, ob die Mikrospannungen in diesem Bereich allein durch Korngrößeneffekte diese starke Änderung zeigen. Dagegen spricht allerdings der mit * gekennzeichnete Wert, der der 5 %-In-dotierten Probe entspricht. Dieser zeigt bei größerer Korngröße einen höheren Wert der Mikrospannung als der mit # gekennzeichnete Wert der 2 %-Al-dotierten Probe.

Die unterschiedlichen Einflüsse der Dotierungen auf die Lage der Reflexe in den gemessenen Diffraktogrammen sind beispielhaft in Abbildung 4-18 dargestellt. Man beachte die Unterschiede in der Verschiebung von In- und Al-Dotierungen. Wenn man die Gitterparameter a , b und c der hexagonalen Wurtzit-Struktur des ZnO gegen die Konzentration der Dotierelemente aufträgt (siehe Abbildung 4-19) erkennt man somit unterschiedliche Abhängigkeiten.

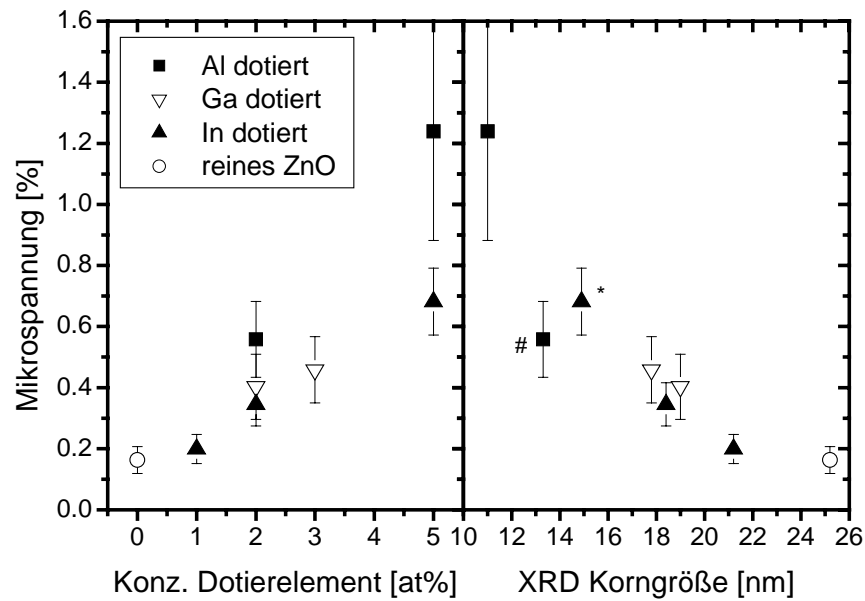


Abbildung 4-17: Mikrospannungen aus XRD als Funktion der Dotierelementkonzentration (links). Mikrospannungen aus XRD als Funktion der XRD-Korngröße (rechts).

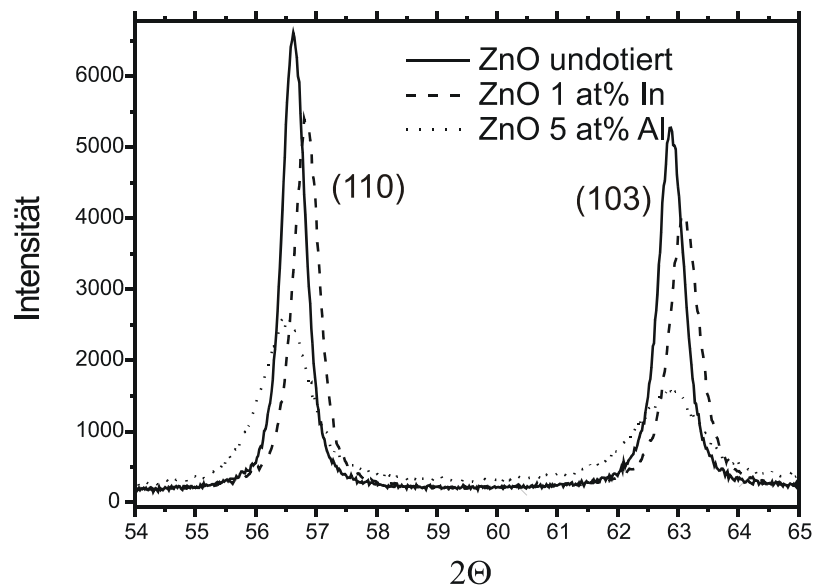


Abbildung 4-18: Vergleichende Darstellung zweier Reflexe von verschiedenen ZnO Proben (undotiert: JB95, 1 at% In: JB96, 5 at% Al: JB92)

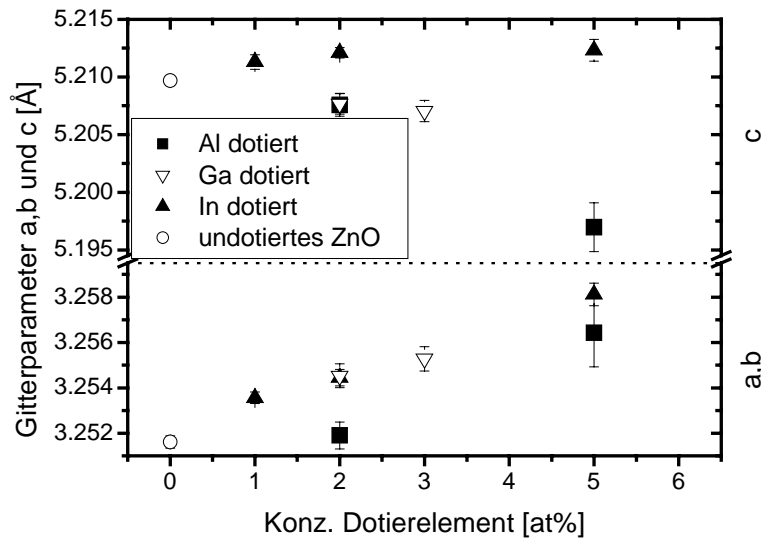


Abbildung 4-19: Gitterparameter der dotierten Proben als Funktion der Dotierelementkonzentration. Die gestrichelte Hilfslinie markiert die Achsenunterbrechung.

Der Verlauf des Gitterparameters c zeigt für Ga- und In-dotierte Proben eine nahezu lineare Abhängigkeit, die unterschiedlichen Steigungen kann man, unter Annahme substitutionellen Einbaus der Dotieratome, mit dem Größeneinfluß der Ionenradien der unterschiedlichen Atome erklären. Danach würden nur die In-Atome einen vergrößernden Einfluß haben und für Al- und Ga-dotierte Proben kleinere Werte von c hervorrufen. Für Al-dotierte Proben scheint der Wert bei 2 % vom linearen Verhalten abzuweichen, dieser sollte aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien deutlich unter dem Wert der 2 %-Ga-dotierten Probe liegen, die einen ähnlichen Wert zeigt. Für die Parameter a , b zeigen sich überraschende Resultate. Alle Dotierungen bewirken einen Anstieg der Parameter, dieses Verhalten kann nicht mit dem substitutionellen Einbau von Dotieratomen auf Zn-Plätzen erklärt werden, da Al und Ga kleinere Ionenradien als Zn haben. Eine Überlagerung der Effekte durch die Abnahme der Korngröße und die damit verbundene Zunahme der Gitterparameter ist anzunehmen. Nach [Per2002] können solche Effekte auch durch Punktdefekte im Gitter erklärt werden. Zur Klärung dieses Sachverhalts wurden die Daten der undotierten ZnO-Proben aufgetragen und durch eine Funktion zur Beschreibung eines exponentiellen Abfalls angepaßt und zu kleinen Werten hin extrapoliert, um eine Trendlinie zu erhalten. Die Werte werden in Abbildung 4-20 mit den experimentell ermittelten Werten der dotierten Proben verglichen. Man erkennt für die Gitterparameter a , b höher liegende Werte der dotierten Proben im Vergleich zu den extrapolierten Werten des reinen ZnO.

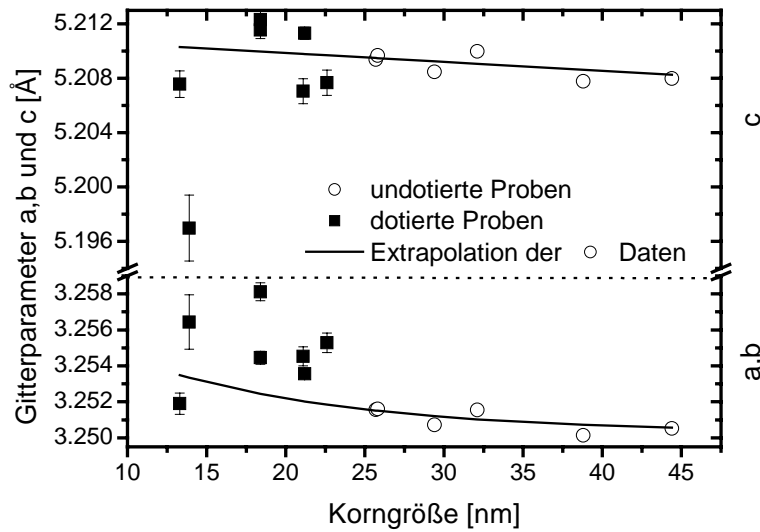


Abbildung 4-20: Vergleich der gemessenen Gitterparameter der dotierten Proben mit der Trendlinie aus den Daten der undotierten Proben

Eine Ausnahme ist der Wert der 2 %-Al-dotierten Probe. Die Werte des Gitterparameters c verhalten sich entsprechend den Ionenradien, die Werte, die über der Trendlinie liegen, sind die mit In dotierten Proben. Die unter der Trendlinie liegenden Werte sind die der Al- und Ga-Dotierung. Im Unterschied zu Werten in [Wan1996] für Ga-dotierte Proben nimmt der Wert von c in unseren Proben nicht mit zunehmender Dotierung zu. Die dort untersuchten Proben sind allerdings nicht nanokristallin, der Unterschied kann durch die bereits gezeigten Korngrößeneffekte erklärt werden. Bei Betrachtung der resultierenden Werte des Achsenverhältnisses c/a fällt die starke Abnahme im Vergleich zu undotierten Proben der Werte mit höherer Dotierung bzw. sinkender Korngröße auf (vergleiche Abbildung 4-21 und Abbildung 4-5). Während für die Werte mit zunehmender Konzentration, mit Ausnahme der Al-dotierten Proben, näherungsweise eine lineare Abnahme zu beobachten ist, scheint mit zunehmender Korngröße eine Zunahme hin zu dem Literaturwert vorzuliegen. Mit zunehmender Dotierung zeigt sich auch für die Verschiebung des Anionengitters (Parameter u) eine lineare Abhängigkeit (Abbildung 4-22). Generell zeigen die dotierten Proben einen Verlauf, der ähnlich in Untersuchungen an ZnO-Proben in Hochdruckexperimenten beobachtet werden kann [Des1998]. Dabei wurde eine Abnahme von c/a und eine Zunahme von u in Abhängigkeit des äußeren Drucks festgestellt. In Mischkristallen in oxidischen Systemen werden die auftretenden Variationen im strukturellen Bereich manchmal als „chemischer“ Druck beschrieben (siehe z.B. [Fer1991]).

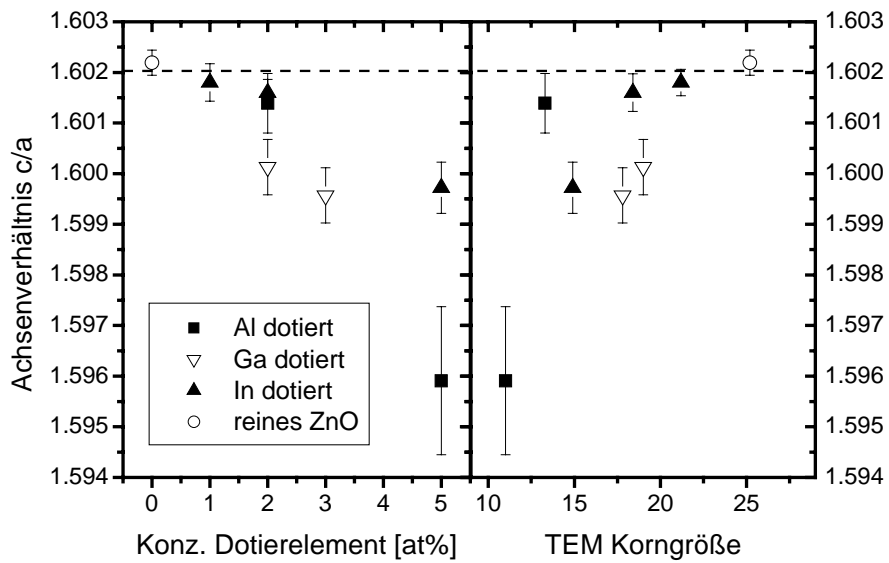


Abbildung 4-21: Achsenverhältnis c/a als Funktion des Dotiergehalts (links). Achsenverhältnis c/a als Funktion der Korngröße aus TEM (rechts). Die gestrichelte Linie markiert die Lage des Literaturwerts aus [Alb1989].

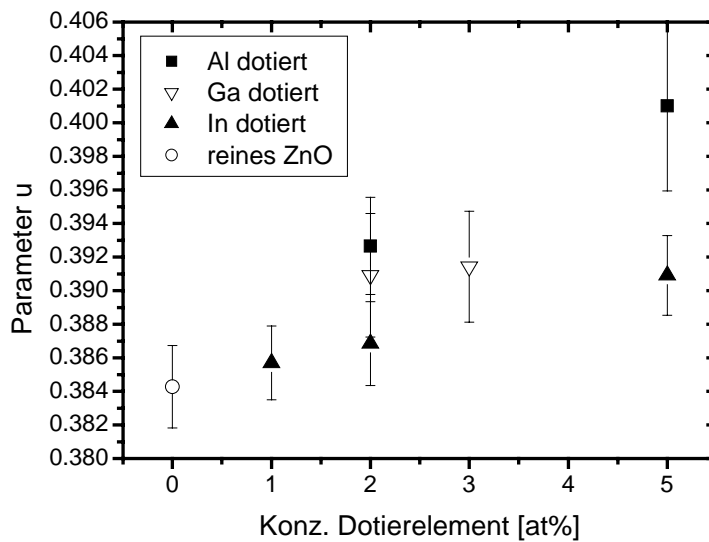


Abbildung 4-22: Verschiebung des Anionengitters in z -Richtung (Parameter u) als Funktion des Dotiergehalts.

Um diesen Druck zu quantifizieren, wurden die Daten durch lineare Anpassung des c/a -Verhältnisses angepaßt. So wurden Werte von -0.00045 für ZnO:In, -0.00086 für ZnO:Ga und -0.00092 für ZnO:Al pro 1% Dotierelementgehalt festgestellt. Die Werte liegen im gleichen Größenbereich, der von Desgreniers [Des1998] für die Abnahme von c/a unter äußerem Druck bestimmt wurde. Dieses Resultat unterstützt die Modellvorstellung des chemischen Druckes in dotierten Nanomaterialien. Eine Dotierung von 1 at% entspricht demnach ~ 1 GPa. Auffallend ist hierbei die Ähnlichkeit der Werte von Al- und Ga-dotierten Proben, diese sollten aufgrund Ihrer Ionenradienunterschiede zum Zn weiter voneinander entfernt liegen. Dieses Verhalten kann eventuell durch unterschiedliche Positionen der Al- und Ga-Atome im Vergleich zu In-Atomen im ZnO Wirtsgitter erklärt werden. Auf den Punkt der lokalen Struktur wird weiter unten eingegangen. Zunächst wird weiter die Kristallstruktur näher betrachtet.

Das Verhalten von u zu c/a ist in Wurtzit-Strukturen im idealen Fall einer dichten hexagonalen Kugelpackung über die folgende Gleichung verknüpft:

$$u \cdot \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{3}{8}} \quad (4.2)$$

Dieses Verhalten wurde für ZnO und ZnS in [Kis1989] empirisch dokumentiert. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben ergeben sich deutliche Abweichungen von dieser Beziehung, eine graphische Darstellung erfolgt in Abbildung 4-23. Die Werte von Kisi et al. sind größtenteils aus der Literatur gesammelte Werte, nur zwei Werte sind von den Autoren selbst gemessen worden. Deren Wert für ZnO liegt bei einem Wert des Parameters u von 0.3817. Betrachtet man diesen Wert und die Punkte mit höheren Werten von u getrennt von den anderen aus [Kis1989], kann man zusammen mit den Werten dieser Arbeit eine lineare Abhängigkeit mit sehr viel geringerer Neigung für ZnO annehmen. Ein zusätzlicher Meßwert für mikrokristallines ZnO der Firma Fluka ($\geq 99\%$, Prod.-nr. 96484) unterstützt diese Aussage bei niedrigen Werten von u . Weitere Literaturwerte aus der Veröffentlichung von Garcia et al. [Gar1993] von nanokristallinen Proben von ZnO untermauern diese Annahme. Für das beobachtete Verhalten kann nicht die Erklärung des chemischen Drucks herangezogen werden, nach Desgreniers [Des1998] werden für die Korrelation von c/a und u keine Abweichungen bei Hochdruckexperimenten beobachtet.

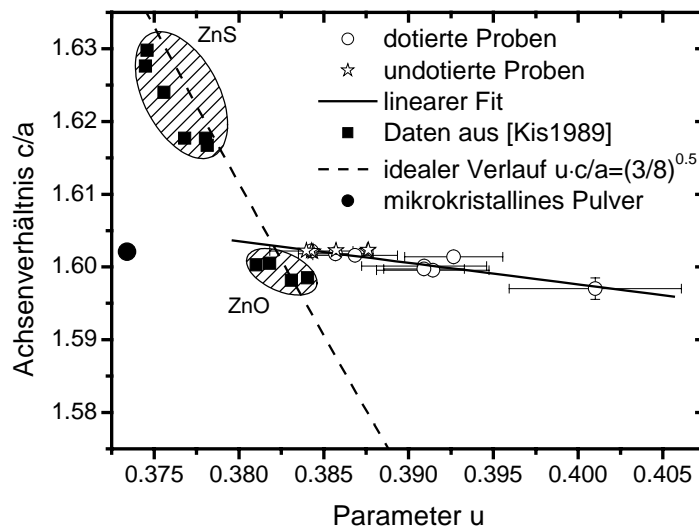


Abbildung 4-23: Achsenverhältnis c/a als Funktion des Parameters u , Vergleich der experimentellen Daten von ZnO mit Literaturwerten für Wurtzit-Strukturen. In den schraffierten Bereichen sind die Literaturwerte für ZnS und ZnO dargestellt.

Allerdings sind die dort berichteten Daten von keiner hohen Qualität. Es ist festzuhalten, daß die untersuchten ZnO Proben nicht die Korrelation idealer Wurtzitstrukturen nach (1.3) erfüllen, offensichtlich ist sie nicht für ZnO gültig. Die in [Kis1989] betrachteten Werte lagen unter zu engen Grenzen von u vor, um die Abweichung erkennen zu lassen. Es sind in der Literatur durchaus auch Werte außerhalb der von den Autoren in [Kis1989] betrachteten Bereiche bekannt (z.B. [Nit1964] oder [Sab1968]), diese wurden jedoch in der Studie von Kisi et al. außer acht gelassen. Der lineare Verlauf der Werte von c/a gegen u (diese Arbeit) steht im Widerspruch der Aussagen von [Dec2003], die Autoren nehmen ein nichtlineares Verhalten an, wenn u gegen 0.5 geht. Für nitridische Systeme von III-V Halbleitern mit Wurtzit-Struktur sind theoretische Studien von Hochdruckexperimenten bekannt (z.B. [Ser2000] und [Lim2001]), die, zumindest im Bereich der u -Werte unserer Proben, einen ähnlichen Verlauf vorhersagen. Ein Wert von 0.5 ist dort erst ab einer ~20 prozentigen Volumenabnahme durch Kompression möglich, bei einem Erreichen von einem Wert von 0.5 würde die Struktur zu einer der Schichtstruktur des hexagonalen BN verwandten umwandeln. Eine Abnahme des Volumens der Einheitszelle ist in unseren Proben durch die Überlagerung des Effekts aus Korngrößen nicht feststellbar.

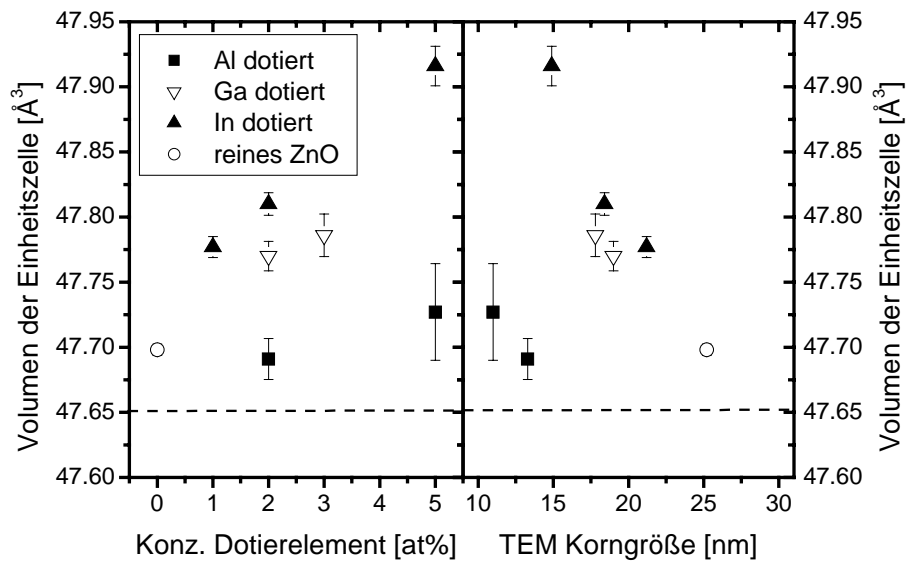


Abbildung 4-24: Volumen der Einheitszelle als Funktion des Dotiergehalts (links). Volumen der Einheitszelle als Funktion der TEM-Korngröße (rechts).

Bei Betrachtung des Volumens der Einheitszelle (siehe Abbildung 4-24) kann man in beiden Auftragungen erkennen, daß die Volumenzunahme mit den Ionenradien der Dotierelemente zu korrelieren scheint, die Zunahme ist für In stärker als für Ga und Al. Das Ausmaß der Vergrößerung der Einheitszelle der Ga-dotierten Proben zeigt gute Übereinstimmung mit den Werten in [Wan1996]. Auch hier ist die aus der Änderung der Korngröße hervorgerufene Einheitszellenvergrößerung wiederum als überlappend anzunehmen, so daß für Dotierelemente, die kleiner als Zn sind, keine Abnahme des Zellvolumens beobachtet wird. Bei der Untersuchung der Bindungslängen mittels XRD (siehe Abbildung 4-25, Berechnung der Werte siehe 4.1.1) erkennt man ähnliche Verläufe der Daten wie bei dem Achsenverhältnis c/a . Mit zunehmender Konzentration des Dotierelements spalten die unterschiedlichen Bindungslängen stärker auf und mit zunehmender Korngröße nähert sich die Aufspaltung zunehmend den Literaturwerten. Dies widerspricht den in 4.1.1 gemachten Beobachtungen in undotierten Proben zu Werten der Bindungslängen aus XRD und bestätigt den Trend der dort mittels EXAFS erhaltenen Daten. Für die Daten der Bindungswinkel (siehe Abbildung 4-26) ergeben sich wiederum ähnliche Korrelationen analog zu den zugehörigen Bindungslängen. Die zunehmende Abweichung der Bindungslängen und -winkel korreliert mit einer zunehmenden Abweichung der Meßpunkte vom Verhalten nach Kisi et al. in Abbildung 4-23.

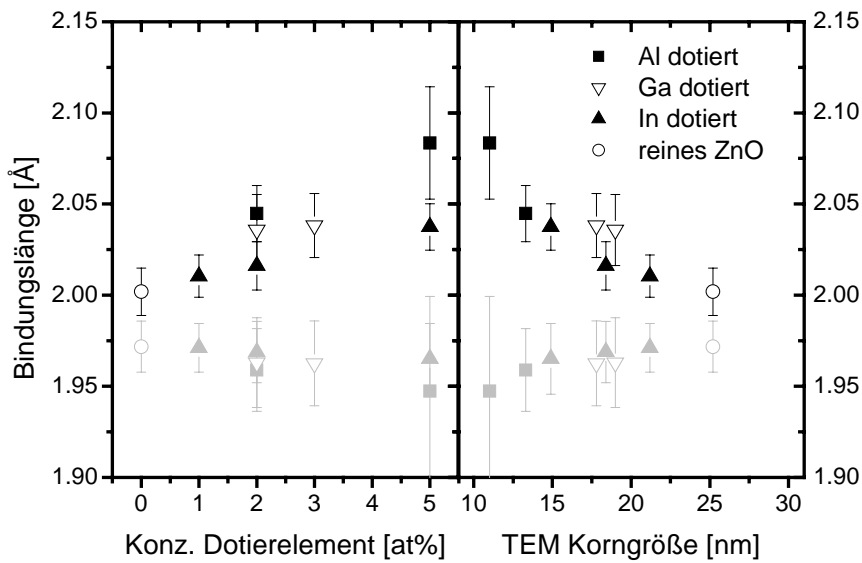


Abbildung 4-25: Verlauf der aus XRD bestimmten Bindungslängen als Funktion des Dotiergehalts (links). Bindungslängen aus XRD als Funktion der TEM bestimmten Korngröße (rechts). Die Werte der apikalen Bindung, in Schwarz, die Werte der basalen Bindungen, in Grau.

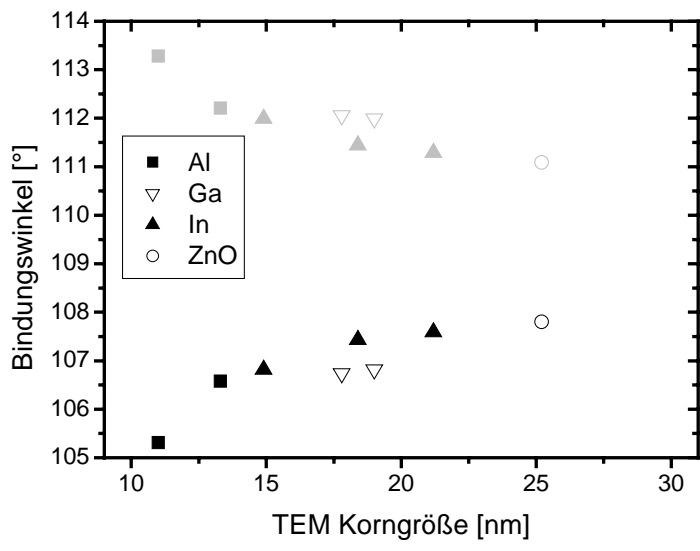


Abbildung 4-26: Aus XRD bestimmte Bindungswinkel als Funktion der aus TEM bestimmten Korngröße. Apikale Bindungswinkel in schwarz, basale Bindungswinkel in Grau (zur Verdeutlichung sei hier nochmals auf Abbildung 4-6 verwiesen)

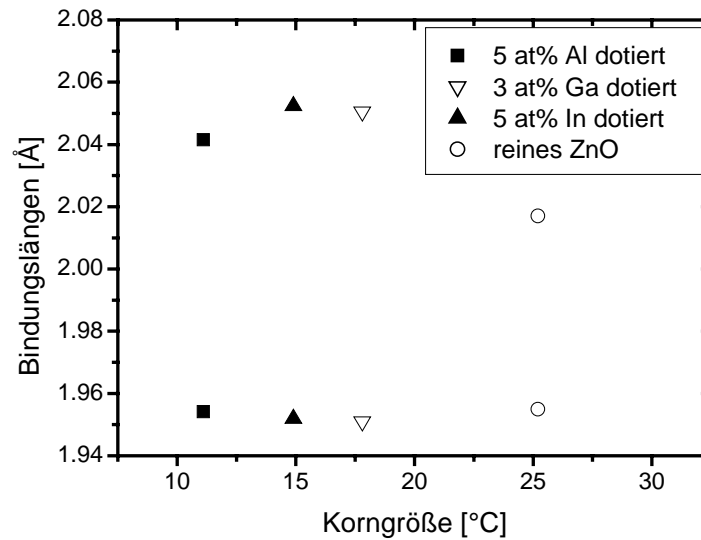


Abbildung 4-27: Werte der unterschiedlichen Zn-O-Bindungslängen aus der Analyse der EXAFS-Daten als Funktion der TEM-Korngröße

Nach [Abr1969] sind die Bindungslängen nur beim idealen Verhalten von c/a und u identisch, identische Bindungslängen sind für ZnO jedoch unbekannt. Für Bindungslängen, die aus der RMC-Analyse der EXFAS-Messungen der dotierten Proben resultieren, wurden die Werte aus Abbildung 4-27 gewonnen (Fehler und R-Werte siehe unten). Die Werte der dotierten Proben zeigen im Gegensatz zu den XRD-Werten eher kleinere Werte der Bindungslängen. Hier sind wieder Effekte der Aufspaltung aus Gründen der geringen Korngröße und dem unterschiedlichen Verhalten der Gitterparameter aufgrund der verschiedenen Ionenradien der Dotierelemente und des chemischen Drucks überlagert. Wiederum wird ersichtlich, daß die RMC-Analyse der EXAFS-Daten empfindlicher für die real vorliegenden Bindungsabstände sind.

Man kann festhalten, daß zum einen für die dotierten Proben eine Überlagerung der Effekte des größenabhängigen negativen Druckes und des chemischen positiven Druckes festgestellt wurde und zum anderen die Annahme des c/a gegen u Verhaltens aus der Literatur für ZnO nicht gültig ist, da wahrscheinlich die ideale Kugelpackung nicht vorliegt.

Tabelle 4-3: Fehler der Rietveldverfeinerungen der verschiedenen dotierten ZnO-Proben

Probendotierung [at.%]	Phase	Gitterparameter [Å]		Mikro- spannung	R _B [%]	R _{wp} [%]
		a,b	c			
ZnO:In 1 %	hexagonal, P 6 ₃ m c	3.2536(3)	5.2112(6)	0.20	1.74	9.09
ZnO:In 2 %	hexagonal, P 6 ₃ m c	3.2545(4)	5.2121(5)	0.34(7)	1.99	9.58
ZnO:In 5 %	hexagonal, P 6 ₃ m c	3.2581(5)	5.2123(9)	0.68(11)	2.82	8.48
ZnO:Ga 2 %	hexagonal, P 6 ₃ m c	3.2545(5)	5.2077(9)	0.40(11)	2.23	10.00
ZnO:Ga 3 %	hexagonal, P 6 ₃ m c	3.2552(5)	5.2071(9)	0.46(11)	2.43	11.40
ZnO:Al 2 %	hexagonal, P 6 ₃ m c	3.2519(6)	5.208(1)	0.56(12)	2.38	9.87
ZnO:Al 5 %	hexagonal, P 6 ₃ m c	3.256(2)	5.197(2)	1.24(36)	3.84	13.60

4.1.2.1 Lokale Struktur

Die lokale Struktur wurde spektroskopisch mit EXAFS und NMR untersucht, da die Lage der Dotierelemente unterschiedlichen Einfluß auf die Ladungsträgerkonzentration hat. Die unterschiedlichen Möglichkeiten sind: substitutioneller Einbau der Dotieratome im Kationengitter, interstitieller Einbau, wobei hierfür verschiedene Möglichkeiten in Erwägung gezogen werden können, oder ein Vorliegen getrennter Phasen. Als Möglichkeiten des interstitiellen Einbaus sind nach [Kin1975] im Wurtzitgitter prinzipiell zwei Lagen vorhanden: Tetraeder- und Oktaederlücken. Die Möglichkeit getrennt vorliegender Phasen hat sich in den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalysen nicht angedeutet, allerdings liegt die Erfassungsgrenze der Röntgenbeugung bei wenigen Prozent, so daß man, für die in dieser Arbeit vorliegenden Dotierelementkonzentrationen, diese Möglichkeit nicht vollständig ausschließen kann. Allerdings konnte auch in den TEM-Aufnahmen der dotierten Proben kein Nachweis für unterschiedliche Phasen erbracht werden. Für die RMC-Analyse der Modelle, die von einem substitutionellen Einbau der Dotierelemente ausgehen, wurde zufällig eine entsprechende Anzahl Zn-Atome entfernt und durch Dotierelementatome ersetzt.

In-dotierte ZnO-Proben

Für die mit 5 at% dotierte Probe konnte eine simultane Anpassung der Messungen an den In- und Zn-K-Kanten für ein gemeinsames Modell durchgeführt werden. Für dieses Modell, bei dem In substitutionell eingebaut wurde, konnten R-Werte von 14.4 % (Zn-K-Kante) und 20.0 % (In-K-Kante) erreicht werden. Siehe Abbildung 4-28, Abbildung 4-29, Abbildung 4-30 und Abbildung 4-31. Die Abweichung bei 4 Å ist wiederum das bereits erwähnte Artefakt, das aus der Anpassung der Paarverteilungsfunktion an den Bereich der Fourierfilterung resultiert. Die bei niedrigeren Werten auftretende Abweichung kann durch ungenügenden Abzug des Untergrunds bei der Extraktion der Daten erklärt werden. Für RMCXAS-Analysen mit einem Modell bei dem In auf interstitiellen Oktaederlücken eingebaut wurde, ergaben sich R-Werte von 15.0 % (Zn-K-Kante) und 49.3 % (In-K-Kante) (siehe Abbildung 4-32, der Unterschied ist deutlich zu erkennen), für den Einbau auf interstitiellen Tetraederlücken ergaben sich R-Werte von 47.0 % (Zn-K-Kante) und >1000 % (In-K-Kante). Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß ein interstitieller Einbau unwahrscheinlich ist.

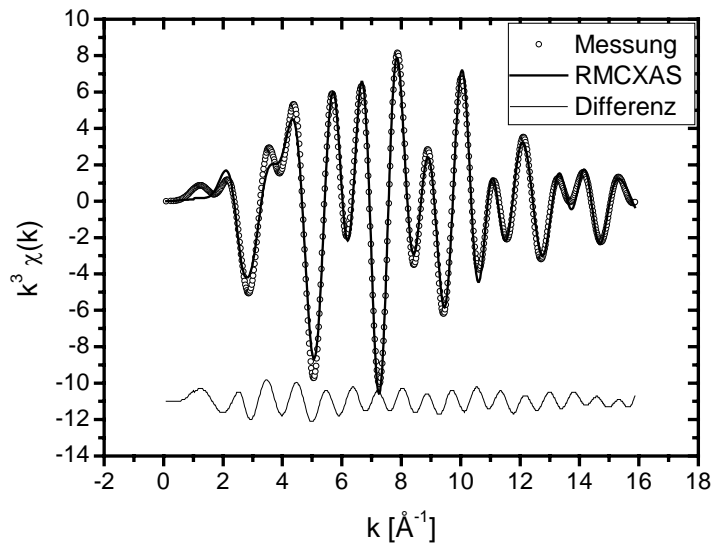


Abbildung 4-28: RMCXAS-Analyse der In-dotierten (5 at%) ZnO-Probe, Zn-K-Kante (gefilterte Daten), Modell mit substitutioniellem In

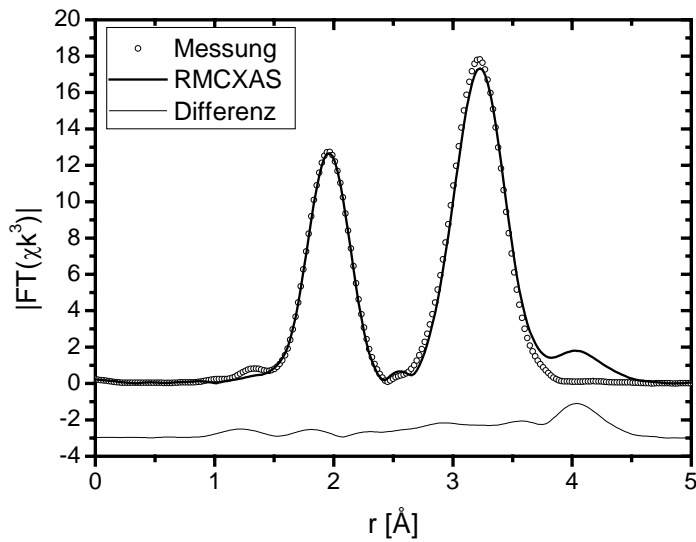


Abbildung 4-29: Optische Fouriertransformierte der In-dotierten (5 at%) ZnO-Probe, Zn-K-Kante (gefilterte Daten), Modell mit substitutioniellem In

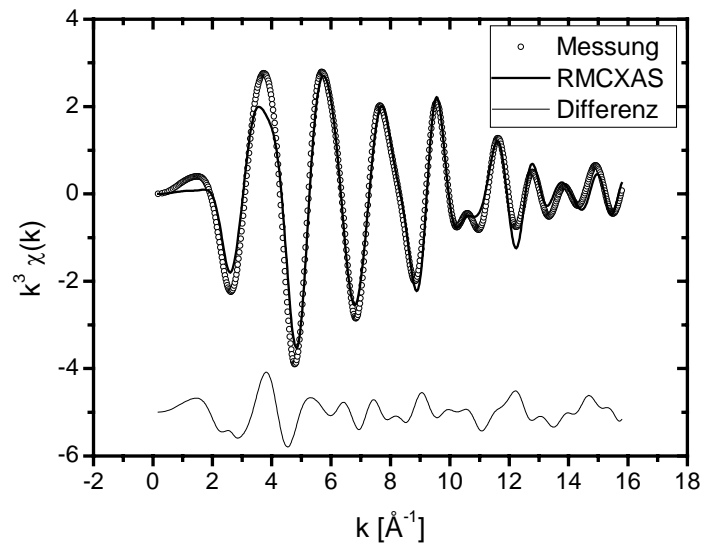


Abbildung 4-30: RMCXAS Analyse der In-dotierten (5 at%) ZnO-Probe, In-K-Kante (gefilterte Daten), Modell mit substitutionellem In

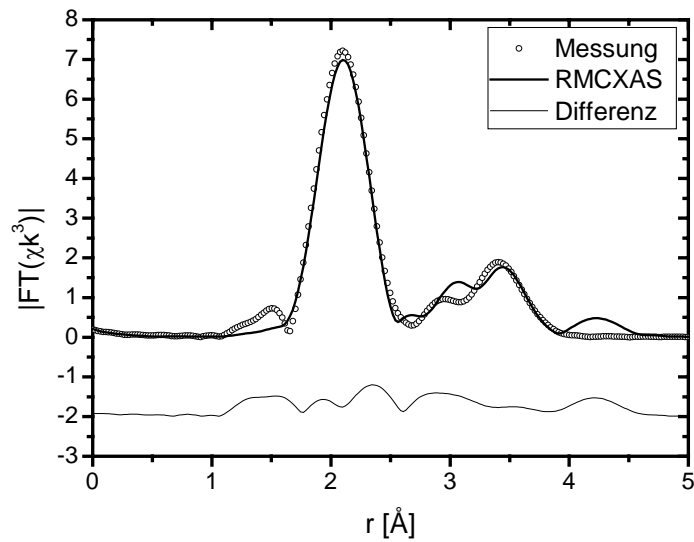


Abbildung 4-31: Optische Fouriertransformierte der In-dotierten (5 at%) ZnO-Probe, In-K-Kante (gefilterte Daten), Modell mit substitutionellem In

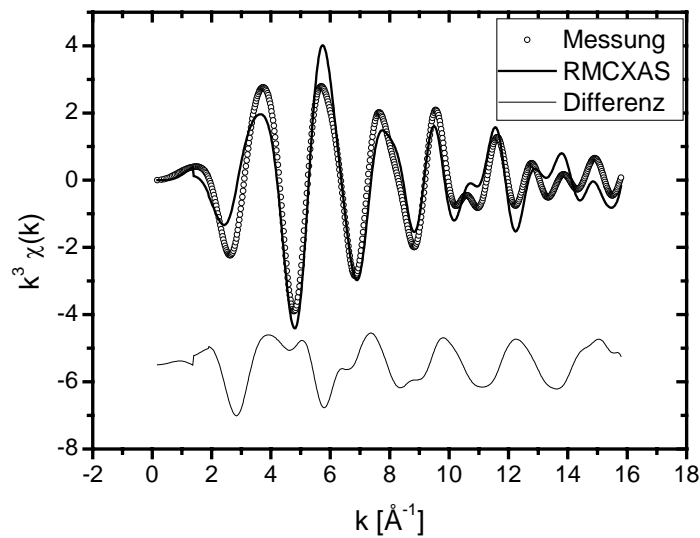


Abbildung 4-32: RMCXAS-Analyse der In-dotierten (5 at%) ZnO-Probe, In-K-Kante (gefilterte Daten), Modell mit interstitiellem In (Oktaederlücken)

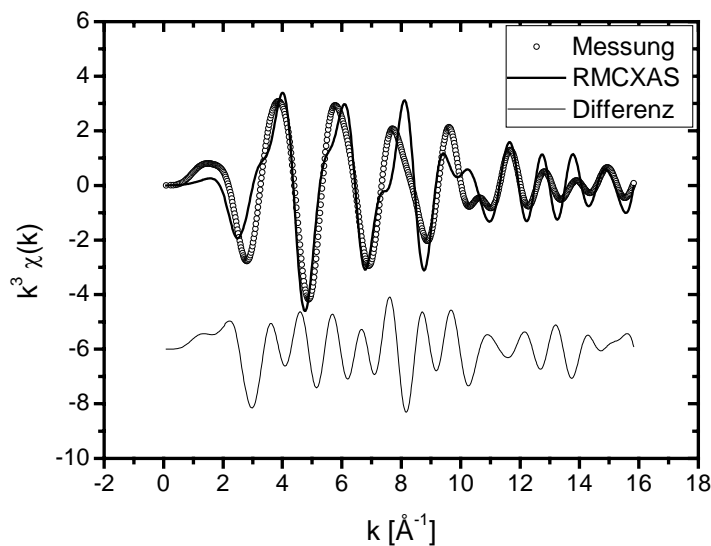


Abbildung 4-33: RMCXAS-Analyse der In-dotierten (5 at%) ZnO-Probe, In-K-Kante (gefilterte Daten), Modell mit separater In_2O_3 -Phase

Als weiteres alternatives Modell wurde das Vorliegen von zwei Phasen (kub. In_2O_3 neben ZnO) überprüft. Für das verwendete Startmodell des In_2O_3 wurden die entsprechenden Parameter aus der Rietveldverfeinerung der mit PA-CVS hergestellten Proben benutzt. Es

ergaben sich R-Werte von 16.0 % (Zn-K-Kante) und 59.6 % (In-K-Kante) (siehe Abbildung 4-33). Anhand der erreichten R-Werte kann man somit schließen, daß In tatsächlich substitutionell auf Zn-Plätzen eingebaut wird. Weitere Argumente für dieses Modell können aus der Momentenanalyse der aus den RMCXAS erhaltenen Paarverteilungsfunktionen (siehe Abbildung 4-34) erhalten werden. In den Paarverteilungsfunktionen kann man erkennen, daß die Abstände In-In identische Werte im Vergleich zu Zn-Zn aufweisen. Dies zeigt deutlich, daß Zn von In substituiert wird. Die In-O-Abstände sind dagegen im Vergleich zu Zn-O größer, was durch den größeren Ionenradius des In begründet ist. Diese Information ist durch die Rietveldverfeinerung in dieser Arbeit nicht zugänglich gewesen. Ein solches Verhalten könnte die bei der Rietveldverfeinerung beobachteten Werte der Mikrospannung zusätzlich zu den Effekten durch abnehmende Korngröße erklären. Für die In-O-Abstände kann andeutungsweise die Aufspaltung in apikale und basale Bindungen erkannt werden.

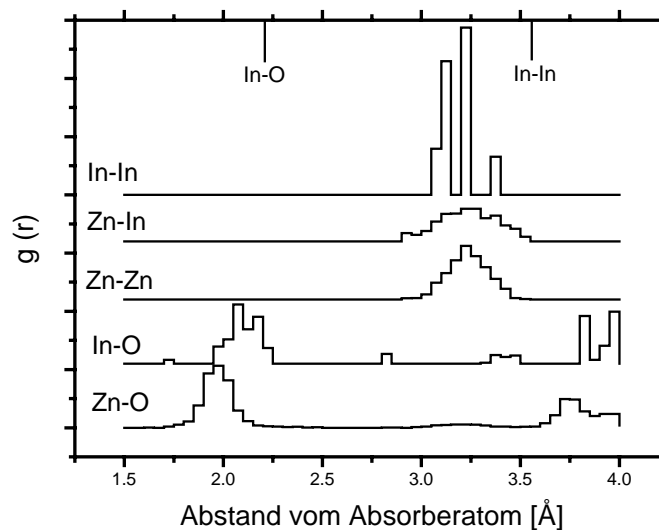


Abbildung 4-34: Paarverteilungsfunktion der In-dotierten (5 at%) ZnO-Probe (gefilterte Daten), Modell mit substitutionellem In, oben die Positionen der jeweiligen Abstände im reinen In_2O_3

Tabelle 4-4: Resultate der Momentenanalyse der In-dotierten Probe

Probe	Absorber- Rückstreuer	Koordinationszahl N	Abstand r [Å]	zweites Moment σ^2 [Å ²]	Gemessene Kanten
ZnO:In 5%	Zn-O	3.9 (5)	1.98 (2)	0.007 (2)	Zn-K + In-K
ZnO:In 5%	In-O	4.0 (4)	2.11 (1)	0.005 (2)	Zn-K + In-K
ZnO:In 5%	Zn-Zn	10.9 (10)	3.23 (1)	0.012 (2)	Zn-K + In-K
ZnO:In 5%	Zn-In	1.1 (17)	3.24 (1)	0.023 (2)	Zn-K + In-K
ZnO:In 5%	In-In	0.9 (6)	3.21 (5)	0.004 (3)	Zn-K + In-K

Man kann in Tabelle 4-4 klar erkennen, daß sowohl Zn als auch In 4-fach von O koordiniert sind. Für In ist dieser Wert besonders signifikant, da es in den Modellen mit oktaedrischen Zwischengitterplätzen und als separate In₂O₃-Phase jeweils 6-fach koordiniert wäre. In der Literatur ist für einen höheren In-Gehalt als in den Proben dieser Arbeit eine 6-fache Koordination publiziert [Mor2001], die auf eine separate In₂O₃-Phase hindeutet. Für vergleichbare Dotiergrade mit In ist in der Literatur eine 4-fache Koordination bekannt [Tok2000], allerdings kann durch einen geringeren Fehler in den Auswertungen mit RMC eine 6-fache Koordination ausgeschlossen werden. Zusätzlich bleibt die 12-fache Koordination der übernächsten Zn-Kationen-Nachbarn erhalten, wenn man den Beitrag der Zn-In-Abstände berücksichtigt. Für die Zn-In-Abstände wird ein erhöhtes zweites Moment gefunden, was durch die breitere Verteilung im Vergleich zu den Zn-Zn-Abständen in Abbildung 4-34 hervorgerufen wird.

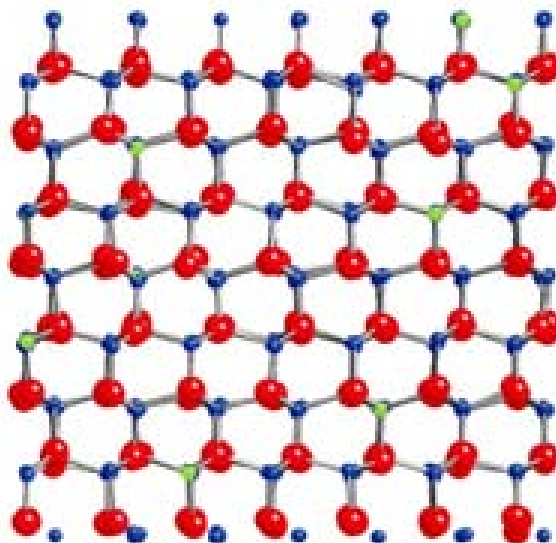


Abbildung 4-35: Simulierte Atombox (rot: O, blau: Zn, grün: In)

Eine grafische Darstellung der Simulationsbox nach Ende der Anpassung ist in Abbildung 4-35 dargestellt. Die Blickrichtung ist hier entlang der b-Achse der Einheitszelle. Man kann erkennen, daß die Atome sich von Ihrer idealen Lage nur wenig entfernt haben, die Struktur bleibt erhalten. Die Lage der In-Atome im Gitter ist substitutionell, es ist keine Bewegung der In-Atome zu interstitiellen Gitterplätzen hin zu erkennen. Die Bindungslänge In-O von 2.11 Å untermauert das substitutionelle Verhalten des In zusätzlich, in reinem PA-CVS In_2O_3 beträgt sie 2.17 Å, in der Literatur [Par1991] ist ein Wert von 2.18 Å bekannt. Ein zusätzliches Argument für den substitutionellen Einbau von In im ZnO-Gitter läßt sich aus der „Valence Bond Theory“ erhalten. Diese gibt ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen Atomen basierend auf dem Oxidationszustand und der beobachteten Bindungslänge der betrachteten Atome (siehe z.B. [Bro1992]). Die Berechnung erfolgte mit dem Programm „Bond Valence Calculator“ [Hor1993]. Für die Bindungslängen des reinen In_2O_3 beträgt der Wert 0.47, für die beobachteten Werte der Bindungslänge In-O im ZnO-Gitter beträgt der Wert 0.57, In ist somit im ZnO stärker gebunden als im reinen In_2O_3 .

Im Folgenden sollen die ZnO-Proben mit anderen Verbindungen aus der Gruppe der II-VI-Halbleitermaterialien verglichen werden. Ein Modell zur Vorhersage von Abständen im Ionengitter ist die sogenannte „virtual crystal approximation“ (VCA). Diese besagt, daß bei

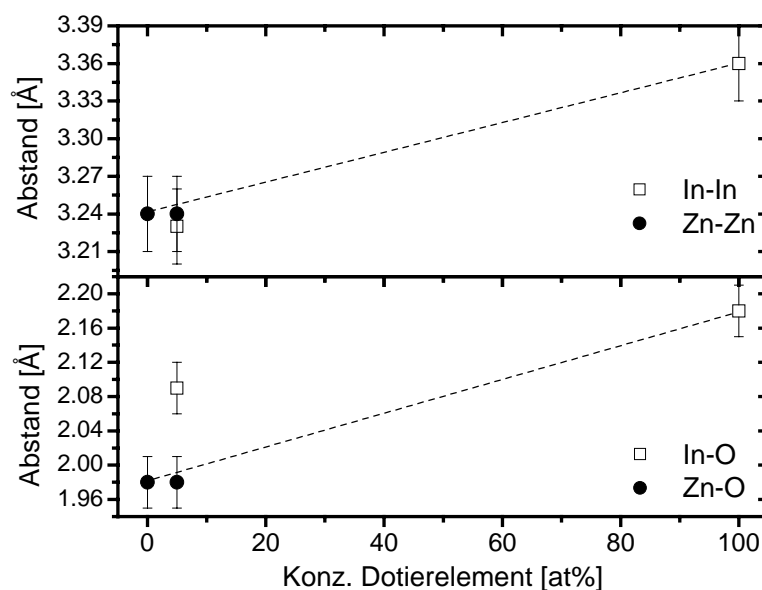


Abbildung 4-36: Vergleich der gemessenen Bindungslängen mit den Vorhersagen der VCA (gestrichelte Linien)

linearer Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergehalts (siehe Abbildung 4-19) eine lineare Änderung der interatomaren Abstände auftritt. Beim Vergleich der Kation-Kation- und Kation-Anion-Abstände (siehe Abbildung 4-36) kann man erkennen, daß die Zn-O-Abstände im Rahmen der Fehler den Vorhersagen der VCA entsprechen, während die In-O-Abstände einen deutlich erhöhten Wert zeigen. Somit scheinen die In-O-Abstände weniger stark von der Zusammensetzung abzuhängen als von der VCA vorhergesagt wird. Im Gegensatz dazu verhalten sich bei den Abständen der Kationen zueinander die gemessenen Werte den Vorhersagen entsprechend. Eine Erklärungsmöglichkeit dieses Verhaltens ist eine Deformation der Umgebung in der Schale der nächsten Nachbarn, die sich nicht auf die Schale der übernächsten Nachbarn erstreckt. Da die In-O-Abstände nicht der Vorhersage der VCA folgen, muß eine Relaxation der Umgebung erfolgen, z.B. durch Änderung der Bindungswinkel anstatt der Bindungsabstände. An anderen II-VI-Halbleitern als ZnO wurden in der Literatur abweichende Ergebnisse berichtet [Pon1990]. Dort wurden für Materialien $Zn_{1-x}Mn_xSe$ und $Cd_{1-x}Mn_xTe$ nahezu konstante Kation-Anion- und Kation-Kation-Abstände gefunden. Somit liegt das Verhalten von In^{3+} in ZnO zwischen den Vorhersagen der VCA und den Meßwerten von anderen II-VI-Halbleitern. Das unterschiedliche Verhalten von In^{3+} in ZnO hängt mit der viel höheren Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zu höheren Chalcogeniden zusammen. Weiterhin ist die Ladungsdichte des Mn^{2+} niedriger als im In^{3+} . Aus diesen Gründen ändern sich die Kation-Anion-Abstände in ZnO stärker.

Ga-dotierte ZnO-Proben

Für Proben, die mit Ga-dotiert wurden, erschwert die Nachbarschaft der Absorptionskanten der Elemente Zn und Ga die Analyse der EXAFS-Daten. Die K-Kanten der beiden Elemente sind nur ca. 700 eV voneinander entfernt (9659 eV für Zn, 10367 eV für Ga), die Oszillationen der Zn-K-Kante erstrecken sich allerdings bis ca. 1000 eV hinter der Kante. Somit findet eine Überlagerung der Oszillationen der Zn-K-Kante mit denen der Ga-K-Kante statt, deutlich erkennbar an den vor der Ga-K-Kante vorhandenen Oszillationen in Abbildung 4-37. Um diese störenden Einflüsse der Zn-K-Kanten-Oszillationen zu vermindern, wurde das Spektrum der Zn-K-Kante bis 10300 eV mit RMCXAS angepaßt. Anschließend wurden die Oszillationen für dieses Modell bis zu Energiewerten über denen der Ga-K-Kanten berechnet und von den Meßdaten der Ga-K-Kante abgezogen.

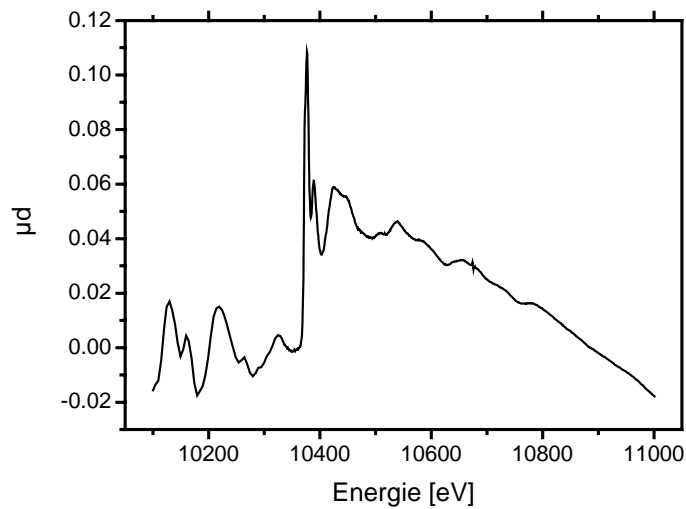


Abbildung 4-37: Gemessenes EXAFS-Spektrum einer Ga-dotierten Probe an der Ga-K-Kante

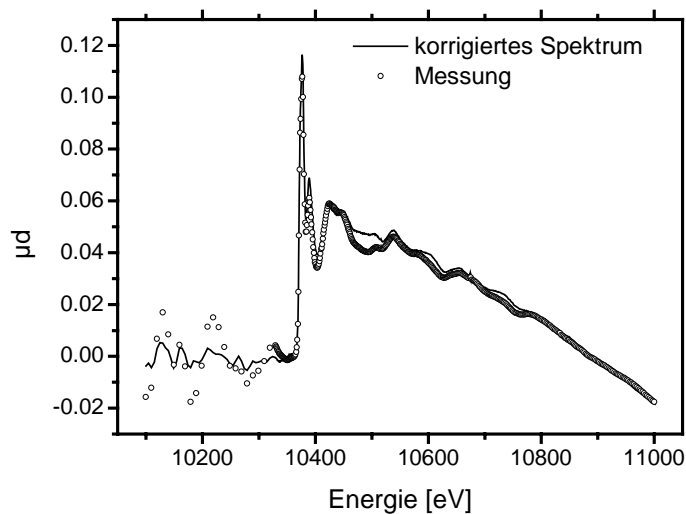


Abbildung 4-38: Vergleich des gemessenen und korrigierten Spektrums der Ga-K-Kante

Ein Vergleich der gemessenen und korrigierten Daten ist in Abbildung 4-38 dargestellt. An den Daten vor der Kante ist deutlich die Verbesserung durch die Korrektur zu erkennen, ebenso sind deutliche Unterschiede der Oszillationen nach der Kante sichtbar. Die beschriebenen Korrekturen ermöglichen jedoch eine nur ungenügende Anpassung (siehe Abbildung 4-39) mit einem substitutionellen Modell.

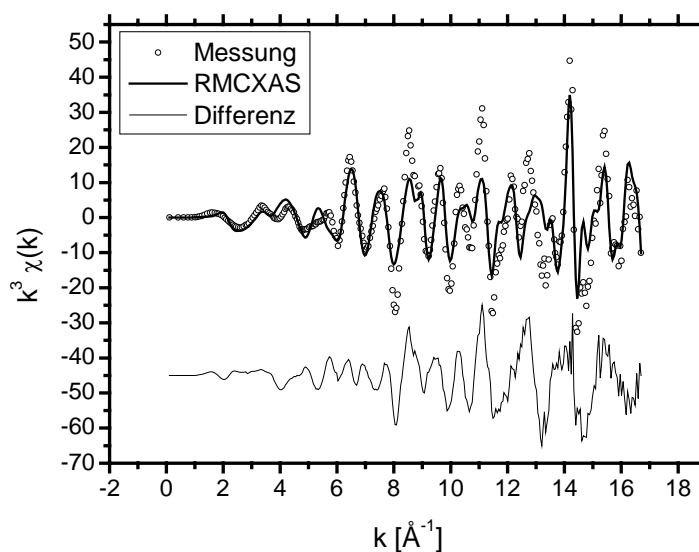


Abbildung 4-39: RMCXAS-Analyse des korrigierten Spektrums der Ga-dotierten (3 at%) ZnO-Probe, Ga-K-Kante (gefilterte Daten)

Ein R-Wert von 62.8 % wurde für die Anpassung der Ga-K-Kante erhalten. Für ein Modell mit interstitiellem Ga kann ein leicht besserer R-Wert von 59.9 % erreicht werden. Zunächst erscheinen so die gewählten Modelle als nicht plausibel, Hauptursache für die hohen R-Werte ist jedoch eine nicht ausreichende Korrektur der überlappenden Signale. Daher konnten zur Untersuchung der Ga-dotierten Proben nur die verkürzten Daten an der Zn-K-Kante benutzt werden. In diesen sind nur die Informationen der Ga-Atome als Rückstreuer enthalten. Für substitutionelles Ga wurde ein R-Wert von 11.9 % erhalten, für interstitielles Ga konnten 10.0 % erreicht werden. Für ein Modell ohne Ga wurden 12.9 % erzielt. Aufgrund der kleinsten erreichten R-Werte bei der Analyse beider K-Kanten erscheint somit eine interstitielle Lage des Ga am wahrscheinlichsten. Zur Überprüfung wurde eine Simulation mit RMCXAS durchgeführt, bei der die interstitiellen Ga-Atome durch Zn ersetzt wurden, hier wurde ein R-Wert von 9.8 % erzielt. Hierbei wird wiederum klar, daß Zn und Ga als Rückstreuer nicht unterscheidbar sind, dennoch kann man festhalten, daß eine interstitielle Lage des Ga im ZnO-Gitter wahrscheinlich ist. Das unterschiedliche Verhalten der Rückstreuung unterschiedlicher Atome ist auch im Hinblick auf die Al-dotierten Proben interessant und wird kurz dargestellt.

Die Beiträge zur Phase und Amplitude des Signals der Rückstreuer wird für die verschiedenen Atome in Abbildung 4-40 und Abbildung 4-41 verglichen (Daten berechnet mit „feff8“ [Zab1995]), auf die Darstellung der Kurven von Sauerstoff als Rückstreuer wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Für den Verlauf der Amplitudenfunktion kann man klar erkennen, daß Ga und Zn sich im Verlauf stark ähneln und aus diesem Grund eine Unterscheidung nicht möglich ist. Für die anderen Elemente ist ein stark unterschiedlicher Verlauf erkennbar, der in separierbaren Signalen als Rückstreuer resultiert. Die Phasenfunktion zeigt wiederum große Ähnlichkeit der Elemente Zn und Ga als Rückstreuer. Für den Verlauf der Phasenfunktion zeigt sich für das Element Al eine geringe Überlappung, für In ist eine große Ähnlichkeit für Werte ab ca. 5 Å festzustellen. Somit ist Al gut von Zn im Falle substitutionellen Verhaltens zu unterscheiden. Daraus ergibt sich die Frage nach den unterschiedlichen Positionen der Dotierelemente, da diese andere Verläufe der Funktionen zeigen. Auch hier ist eine große Ähnlichkeit der unterschiedlichen Ga-Plätze mit der Kurve für Zn zu erkennen, während die Al-Plätze deutliche Unterschiede aufweisen. (Siehe Abbildung 4-41) In allen Anordnungen ist somit Al deutlich unterscheidbar, während für Ga keine verlässlichen Aussagen möglich sind.

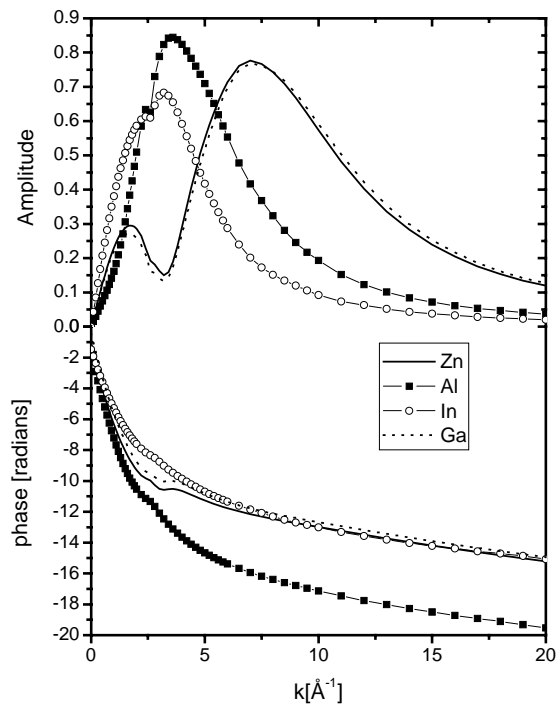


Abbildung 4-40: Verlauf der Amplituden- und Phasenfunktion der unterschiedlichen Elemente

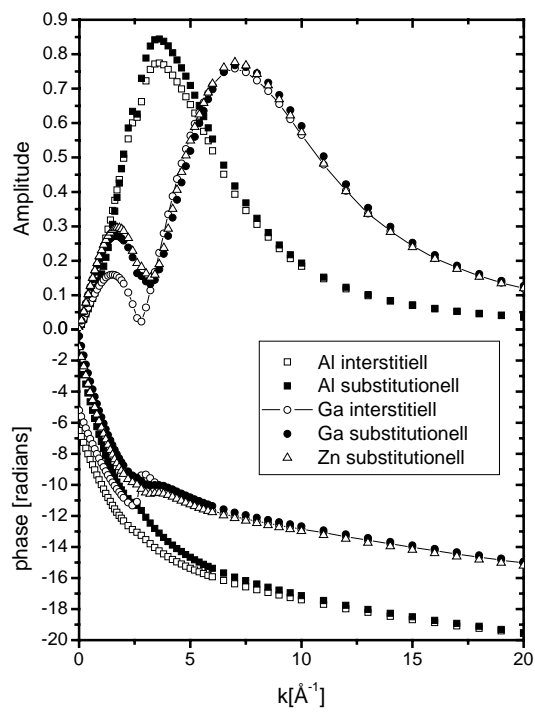


Abbildung 4-41: Vergleich der Amplituden- und Phasenfunktionen für unterschiedliche Dotierelementlagen

Al-dotierte ZnO-Proben

Für die Al-dotierten Proben mußte auch auf die Informationen der Al-Atome als Rückstreuer zurückgegriffen werden, da die K-Absorptionskante von Al bei Energiewerten liegt (1570 eV), die geringer als die erreichbaren Werte am HASYLAB sind. Es konnte eine gute Anpassung für ein Startmodell mit Al auf substitutionellen Plätzen (10.1 %) erreicht werden. In der Paarverteilungsfunktion des Modells mit substitutionellem Al wird eine Aufspaltung des Zn-Al-Abstands beobachtet, dies ist ein Hinweis auf zwei verschiedene Al-Positionen im Gitter, siehe Abbildung 4-42. Für Modelle mit interstitiellen Al-Atomen auf 6- und 4-fach koordinierten Zwischengitterplätzen konnten ebenfalls gute Anpassungen erzielt werden. Das beste Ergebnis (9.6 %) wurde mit dem Modell der oktaedrischen Zwischengitterplätze erhalten. Aus diesen Ergebnissen deutet sich eine interstitielle Lage des Al im ZnO Gitter an, jedoch sind die Unterschiede zu der Analyse des substitutionellen Modells sehr gering, so daß eine eindeutige Aussage nicht getroffen werden kann. Diese Ungenauigkeit resultiert aus der fehlenden Information für Al als Absorber. Aus diesem Grund wurden die Proben mit der Festkörper- ^{27}Al -Kernspinresonanz (NMR) in einer „Magic Angle Spinning“ (MAS) Geometrie untersucht, um die Koordination des Al mit Sauerstoff zu bestimmen. Die Messung ist in Abbildung 4-43 dargestellt. Anhand der zwei vorhandenen unterschiedlichen Signale bei 13.5 ppm und 50–75 ppm kann auf ein Vorliegen von 4- und 6-facher Koordination von Sauerstoff um Al-Atome herum geschlossen werden.

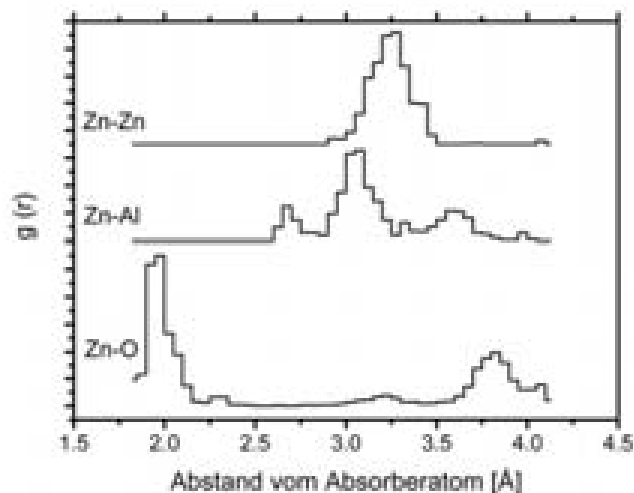


Abbildung 4-42: Paarverteilungsfunktion einer Al-dotierten ZnO Probe (JB92)

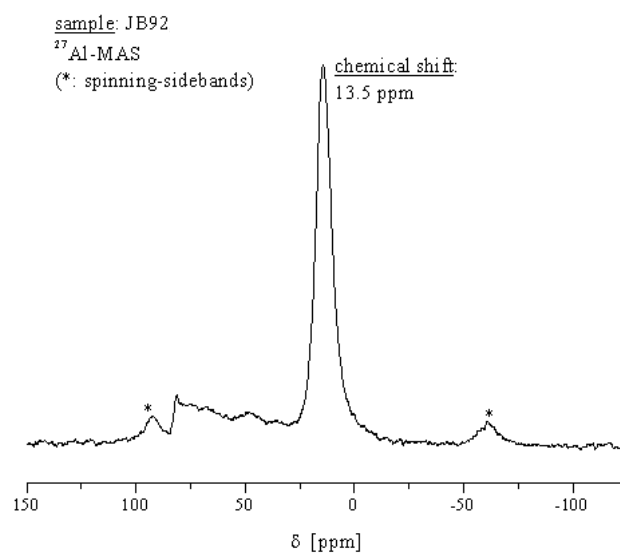


Abbildung 4-43: ^{27}Al -NMR-Messung in MAS-Geometrie einer 5 at%-Al-dotierten ZnO-Probe

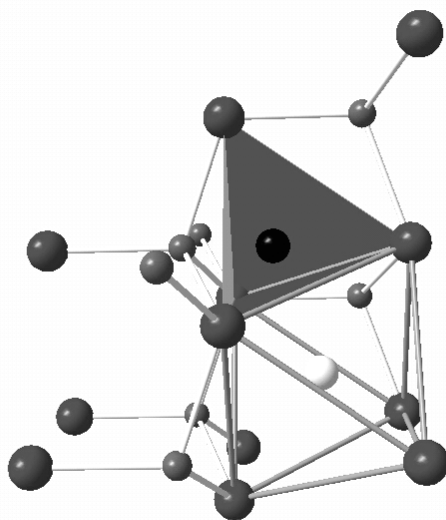


Abbildung 4-44: ZnO-Gitter mit 4-fach koordinierten Zwischengitteratomen (schwarz) und 6-fach koordinierten Zwischengitteratomen (weiß), die großen Atome entsprechen Sauerstoff, die kleineren hellgrauen Atome stellen Zn dar.

Daraus folgt, daß ein beträchtlicher Anteil der Al-Atome interstitiell oder als separate Phase vorliegt, jedoch ist durch den großen Einfluß der relativ niedrigen Al-Dotierungen auf die Struktur des ZnO-Gitters zu schließen, daß die Bildung einer separaten Phase unwahrscheinlich ist. Zusätzlich ist kein Anzeichen einer Al_2O_3 -Phase in den Diffraktogrammen zu finden. Die EXAFS-Resultate der Al-dotierten ZnO-Proben unterstützen ein Vorliegen einer interstitiellen Dotierung, die Aufspaltung der Zn-Al-Abstände in der Paarverteilungsfunktion ist als Hinweis zweier unterschiedlicher Lagen des Al zu interpretieren. Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen interstitiellen Positionen sei noch auf Abbildung 4-44 verwiesen. Die hier nachgewiesene interstitielle Lage der Al-Atome steht im Widerspruch zu Ergebnissen in [Rob1998] bzw. [War1997], in diesen Arbeiten wurde, ebenfalls auf NMR-Messungen basierend, eine 4-fache Koordination für Al und für Ga vorgeschlagen. Für In-dotierte Proben aus der CVS-Herstellung bei Atmosphärendruck kann zusammenfassend gezeigt werden, daß der Einbau der In-Atome im ZnO-Wirtsgitter substitutionell erfolgt. Die In-Atome sind stärker gebunden als im reinen In_2O_3 . Die Bindungslängen der In-O-Bindungen folgen aufgrund der großen Elektronegativitätsdifferenz und der höheren Ladungsdichte des In im Vergleich zu Zn nicht den Vorhersagen der VCA und unterscheiden sich andererseits von dem Verhalten in anderen II-VI-Halbleitern. Die Ga-dotierten Proben sind an der Ga-K-Kante durch das Überlappen der EXAFS-Signale trotz Korrektur nicht auswertbar. Für Ga als Rückstreuer sind die Auswertungen nicht eindeutig. Dies ist durch die Nachbarschaft der Elemente Zn und Ga und daraus resultierende fast identische Verläufe der Phasen- und Amplitudenfunktion zu begründen. Bei den Al-dotierten Proben konnte eine Aufspaltung der Paarverteilungsfunktion Zn-Al erkennen. Modelle mit interstitiellen Al-Atomen lieferten eine bessere Anpassung. Die NMR-Messungen bestätigten die Existenz von 4- und 6-fach koordiniertem Al, die 6-fache Koordination liegt häufiger vor. Nach der 1. Pauling'schen Regel zu den Ionenstrukturen, die auf den Verhältnissen der Ionenradien beruht, (siehe z.B. [Wes1999]) sind alle beobachteten Gitterplätze der Kationen erlaubt. Trotz der erläuterten Unsicherheiten kann man beobachten, daß für die wahrscheinlichsten Einbaumöglichkeiten aller Dotierelemente auch der R-Wert der Zn-K-Kantenanpassung ein Minimum erreicht. Es ist möglich, daß kleine Unterschiede des erreichten R-Werts aussagekräftig sind. Zum Beispiel zeigten Änderungen der Zahl der Sauerstoffatome gemäß der Gleichungen (1.4) und (1.5) gegenüber Modellen ohne Zinkleerstellen immer bessere Werte, die Verbesserung lag im Bereich ~ 0.5 % des R-Werts.

4.1.3 In₂O₃ und ITO

Für die auf Indiumoxid basierenden Proben wurden ähnliche Verhaltensweisen der strukturellen Parameter festgestellt. Das Gitter zeigt eine zunehmende Aufweitung mit Abnahme der Korngröße bzw. Zunahme der Dotierung. Es ergaben sich für die Gitterparameter und die Mikrospannungen die Resultate in Tabelle 4-5. Hier fallen im Vergleich zu der Probe eines mikrokristallinen (Chempur, Karlsruhe) In₂O₃ Pulvers die höheren Werte der Mikrospannung auf, diese sind durch die geringere Korngröße der mit PA-CVS hergestellten Proben zu begründen. Weiterhin ist der Gitterparameter der nanokristallinen kommerziellen ITO-Probe um 0.005 Å gegenüber der ITO-Probe aus PA-CVS erhöht. Der Unterschied ist nur durch eine stärkere Dotierung des kommerziellen Pulvers zu erklären, tatsächlich wird eine Dotierung von 10 at% für das Pulver angegeben, während die PA-CVS ITO Probe nur mit ca. 5 at% Sn dotiert wurde.

Tabelle 4-5: Ergebnisse der Röntgenbeugungsaufnahmen an In₂O₃-basierten Proben

Probe	Dotierung [at%]	Korngröße [nm]	Gitterparameter a [Å]	Mikrospannung [%]	R _B [%]	R _{wp} [%]
Chempur In ₂ O ₃	-	-	10.1198(1)	0.009(4)	2.50	14.5
PA-CVS In ₂ O ₃	-	6.8	10.1210(10)	0.216(17)	1.39	9.16
PA-CVS ITO	~ 5	3.6	10.1240(20)	1.695(345)	7.18	19.0
Nanophase ITO	~ 10	14.9	10.1291(2)	0.114(20)	3.13	16.3

4.2 UV-Vis und IR-Spektroskopie

4.2.1 UV-Vis Resultate

Die Untersuchung der optisch-elektrischen Eigenschaften der dotierten Proben und der reinen ZnO-Probe (Synthesetemperaturen aller Proben 1000 °C) wurde mit den bereits beschriebenen Methoden der optischen Spektroskopie durchgeführt. Die an ZnO-Proben aufgenommenen UV-Vis-Spektren zeigten für alle Proben hohe Transparenz im sichtbaren Bereich. Diese ist am Beispiel einer undotierten ZnO-Probe in Abbildung 4-45 gezeigt. Zum UV-Bereich hin ist eine starke Abnahme an Transparenz zu beobachten. Dieser ist mit Anregung von Valenzelektronen in höhere Zustände knapp unter oder über dem Leitungsband zu erklären. Das auffällige Signal bei Werten der Wellenlänge von ca. 350 nm ist durch Anregung eines Exzitons zu erklären. Ein Exziton ist ein gebundener Zustand eines angeregten Elektrons mit einem Elektronenloch. Es ist frei im Kristall beweglich und

durch einen Energiewert und einen Existenzradius definiert. Diese sind in der Literatur [Mad1988] mit 0.059 eV und 1.9 nm für ZnO angegeben. Nach Auftragung und Umrechnung der nach (2.18) bestimmten Absorptionswerte kann man den Wert der Bandlücke durch Anpassung des linearen Bereichs der Kurve und Extrapolation auf die Energieachse erhalten, siehe Abbildung 4-46.

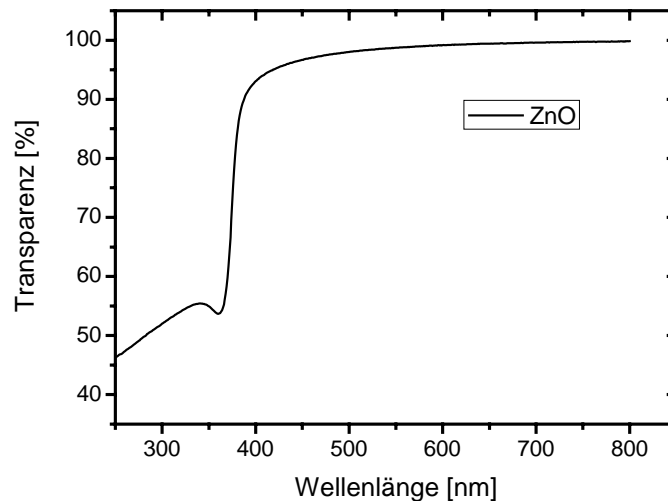


Abbildung 4-45: UV-Vis-Spektrum einer undotierten ZnO-Probe

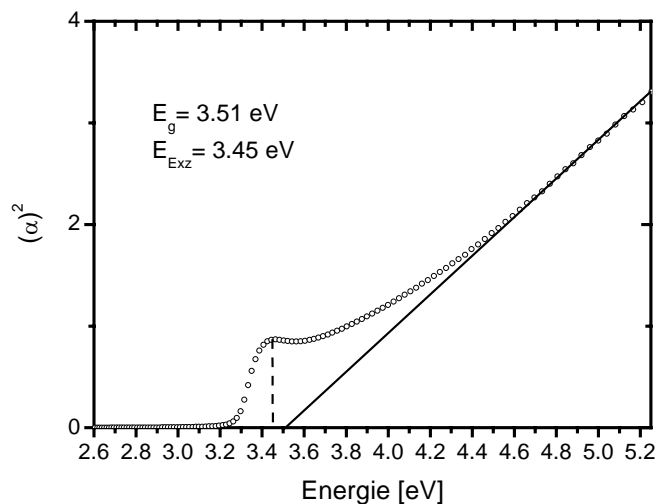


Abbildung 4-46: Ermittlung der Bandlücke durch Anpassung des linearen Bereichs am Beispiel einer undotierten Probe. Die gestrichelte Linie gibt die Lage der Exzitonenenergie an. Messung bei Raumtemperatur.

Die Methode der Auftragung der quadratischen Daten der Absorption gegen die Energie gilt nur für direkte Bandübergänge (siehe z.B. [Tow1973]) wie in ZnO (Bandstruktur siehe Anhang). Weiterhin kann in dieser Darstellung die energetische Lage des Exzitons bestimmt werden. Der Fehler wird durch die spektrale Auflösung (± 0.5 nm) und die Qualität der linearen Anpassung bestimmt und auf insgesamt 0.05 eV geschätzt. Der ermittelte Energiewert des Exzitons von 60 meV Abstand zum Leitungsband stimmt sehr gut mit Literaturwerten überein, während der Wert der Bandlücke einen deutlich erhöhten Wert im Vergleich zu Literaturwerten (3.31 eV aus [Hum2000]) aufweist. Bei Betrachtung der Werte der Bandlücke, aufgetragen gegen die Korngröße aller Proben, kann man einen Anstieg mit abnehmender Korngröße feststellen. Siehe Abbildung 4-47. Der höhere Abstand des Valenzbandes zum Leitungsband kann durch ein teilweises Füllen des Leitungsbandes aufgrund der durch höhere Dotiergrade verursachten Burstein-Moss-Verschiebung (siehe [Bur1954] und [Mos1954]) erklärt werden. Diese beschreibt den Effekt der Vergrößerung der Bandlücke durch eine hohe Anzahl an Ladungsträgern, die die niedrigen Zustände im Leitungsband besetzen und somit blockieren. In Abbildung 4-47 sind zusätzlich theoretisch berechnete [Bru1984] und experimentell bestimmte [Wel1993] Literaturwerte für undotiertes ZnO dargestellt. Diese illustrieren den Einfluß größenabhängiger Quantisierungseffekte, wie sie in der Literatur bekannt sind und nach [Bru1986] auch für ZnO in den Größenbereichen der Proben dieser Arbeit möglich sind. Man kann deutlich erkennen, daß diese bei den Werten der Korngröße dieser Arbeit deutlich kleineren Einfluß als die Effekte der Dotierung aufweisen. Die Werte der Exzitonenergie zeigen hingegen ein konstantes Verhalten im Rahmen der Meßfehler. Man kann über einen Anstieg der energetischen Lage des Exzitons zu geringen Korngrößen hin spekulieren, jedoch sind dafür zu wenige Werte der Exzitonenergie vorhanden. Diese sind für Proben mit höheren Dotierelementkonzentrationen durch eine zunehmende Korngrößenverteilungsbreite zunehmend schwieriger zu bestimmen ist, da die Verteilungsbreite zu einem Verschmieren des Signals der Exzitonen beiträgt. Dies ist auch in Abbildung 4-48 an der Blauverschiebung der Kurven mit abnehmender Korngröße zu erkennen. Hier kann das Verschwinden des Exzitonsignals erkannt werden. Diese ist mit den breiteren Korngrößenverteilungen zu erklären, die für hochdotierte Proben vorliegt. Alternativ könnte man auch vermuten, daß die Exzitonen durch zu kleine Korngrößen nicht mehr existieren können, doch ist dieser Erklärungsansatz auszuschließen, da die Exzitonen im ZnO außergewöhnlich klein sind. Somit ist die Schärfe des Exzitonensignals als Indiz für die Breite der Korngrößenverteilung interpretierbar.

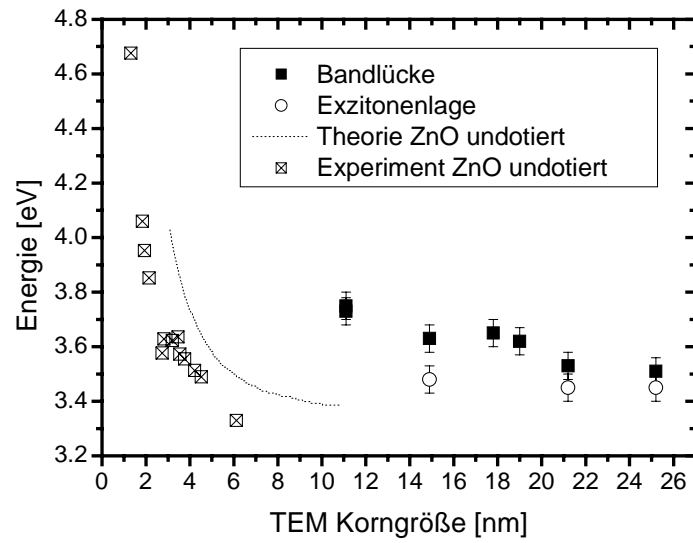


Abbildung 4-47: Bandlücke und Exzitonenergie zum Valenzband der Proben dieser Arbeit als Funktion der Korngröße im Vergleich mit theoretischen und experimentellen Literaturwerten von undotiertem ZnO

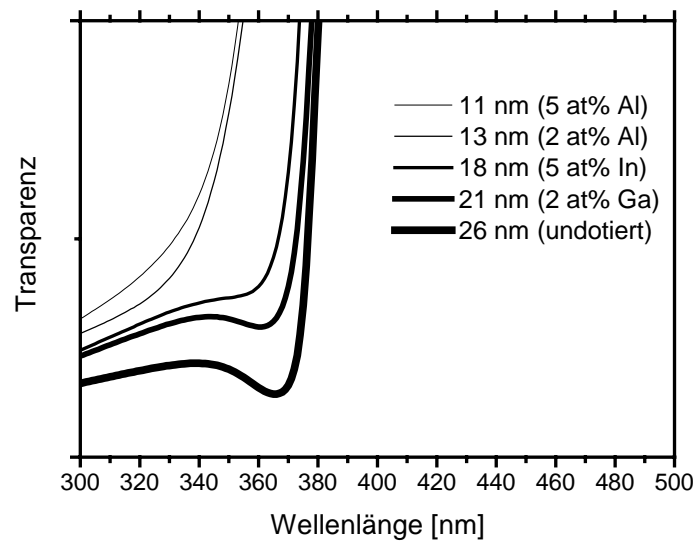


Abbildung 4-48: Vergleich der Transparenzkurven in der Nähe der Bandkanten- bzw. Exzitonenergien, abnehmende Strichstärke symbolisiert hier abnehmende Korngröße

4.2.2 Resultate der IR-Spektroskopie

Während im kurzwelligeren Bereich die Bandübergänge angeregt wurden, können im IR-Bereich die freien Elektronen in Schwingung gebracht werden. Im Transmissionsspektrum bildet sich bei der Resonanzfrequenz und somit maximaler Dämpfung ein Minimum aus und wird Plasmafrequenz oder Plasmakante benannt. Die Bestimmung der Plasmakante ist ein Mittel, um die Ladungsträgerkonzentration zu bestimmen. Der Verlauf unterschiedlicher Proben ist in Abbildung 4-49 dargestellt. Die Elektronenkonzentration der Proben (durch die Elemente Al, Ga oder In als Dotierung bereits erhöht) wurde an einigen Proben durch Anlassen der Proben in einer Formiergasatmosphäre bei 500 °C verstärkt. Man kann deutlich die Verschiebung des Minimums zu niedrigeren Wellenlängen für die hochdotierte Probe erkennen. Die Bestimmung des Minimums für die ZnO:Al 2%-Probe ist durch überlappende Signale erschwert und für undotiertes ZnO nicht möglich. Die starke Bande bei ungefähr 2900 nm Wellenlänge stellt eine O-H-Bande dar, die entweder von adsorbiertem Wasser oder verbrückten OH-Gruppen stammt. Die Annahme von adsorbiertem Wasser erscheint wahrscheinlich, da die angelassene Probe einen geringeren relativen Abfall zeigt. ZnO ist als stark hygroskopisch bekannt, so daß zur Entfernung dieser Bande nur die Messung ohne Luftkontakt in Frage kommen würde. Die Banden bei ~6340 nm und 7050 nm sind auf C-H-Deformationsschwingungen zurückzuführen und rühren von Resten

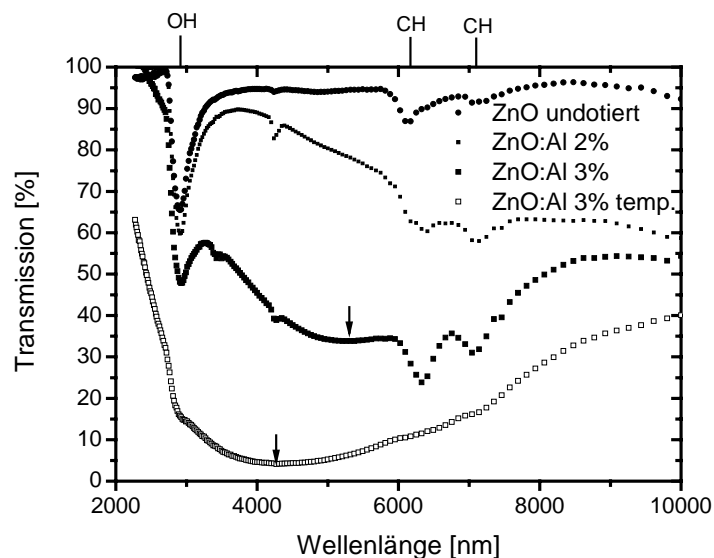


Abbildung 4-49: Verlauf unterschiedlicher Proben im infraroten Wellenlängenbereich, die Minima der Kurven sind markiert und entsprechen der Plasmakante.

des Precursors auf der Oberfläche der Partikel, in der angelassenen Probe sind sie kaum feststellbar. Diese Schwingungen sind erstaunlicherweise stärker als die zugehörigen C-H-Valenzschwingungen bei ~3400 nm. Das Signal mit geringer Intensität bei 4200 nm konnte nicht zugeordnet werden, auch hier ist eine Abnahme durch das Anlassen der Probe zu beobachten, so daß es sich wohl um ein Adsorbat oder Precursorrest handeln muß. Ein Vergleich der so bestimmbaren Werte der Ladungsträgerkonzentration ist in Abbildung 4-50 dargestellt. Die Erhöhung der Dotierelementkonzentration vergrößert erwartungsgemäß die Konzentration der Ladungsträger. Zusätzlich kann sie durch Anlassen in einer Formiergasatmosphäre weiter erhöht werden. Dies geschieht durch Erzeugung zusätzlicher Ladungsträger durch Sauerstoffleerstellen. Die theoretisch berechnete Donatoreigenschaft [Wal2001] von ins Gitter eingelagertem H kann eine zusätzliche Steigerung hervorrufen. Weiterhin kann man erkennen, daß die Werte der Dotierungen Ga und Al größere Elektronenkonzentrationen zeigen als die der In-dotierten Proben. Es sind somit, in Kombination mit der Annahme des interstitiellen Einbaus von Al und Ga, andere, effektivere Einbaumöglichkeiten von Al und Ga gegenüber In gefunden worden. Die unterschiedlichen Mechanismen können in der Kröger-Vink-Notation [Krö1956] wie folgt dargestellt werden:

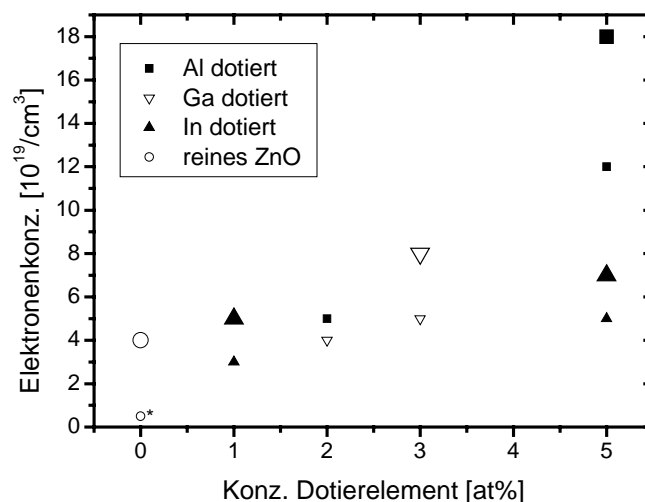
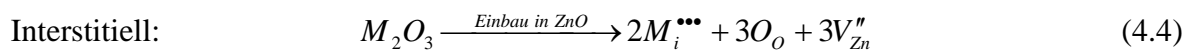
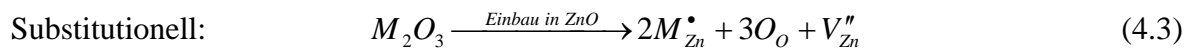


Abbildung 4-50: Elektronenkonzentrationen der Proben aus den IR-Untersuchungen, die größeren Symbole repräsentieren Proben, die bei gleicher Konzentration in einer Formiergasatmosphäre thermisch behandelt wurden.

So kann anschaulich die effektivere Bildung von Ladungsträgern durch interstitiellen Einbau erläutert werden. Anhand der 5% In- und 5% Al-dotierten Proben kann man anhand der gleichen Dotierelementkonzentrationen Ladungsträgerkonzentrationen trotz unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentrationen eine Abschätzung über das Verhältnis der substitutionellen zu interstitiellen Al-Atome vornehmen. Diese liegt einen ungefähr einen Faktor von ca. 2,5 höher als in der In-dotierten Probe. Somit kann man auf ein annäherndes Verhältnis von 1:4 des substitutionellen zu interstitiellem Al schließen, dies zeigt sich auch qualitativ in der NMR-Messung aus Abbildung 4-43.

Abbildung 4-51 zeigt den Verlauf der IR-Kurven, die mit der DRIFTS-Zelle während des Anlassens untersucht wurden. Die Probe JB95 wurde bei den angegebenen Temperaturen unter einem Durchfluß von 300 ml/min von Formiergas (95/5 Ar/H) angelassen. Zwischen der Messung bei Raumtemperatur und 150 °C ist kein wesentlicher Unterschied erkennbar. Für 250 und 350 °C sind deutliche Abnahmen der Transparenz generell und der OH-Bande bei 2900 nm feststellbar. Die OH-Bande nimmt ab, da vorhandene Adsorbate thermisch desorbiert werden; zusätzlich erfolgt eine starke Reduktion der Probe durch die Formiergasatmosphäre. Hierdurch nimmt die Transparenz ab, da zusätzliche Ladungsträger thermisch ins Leitungsband angeregt werden. Wie man an der nach der Behandlung vorliegenden Kurve bei Raumtemperatur erkennen kann, sind zusätzlich auch neue permanente Ladungsträger generiert worden, entweder durch Fehlstellen von Sauerstoff oder Inkorporation von Wasserstoff.

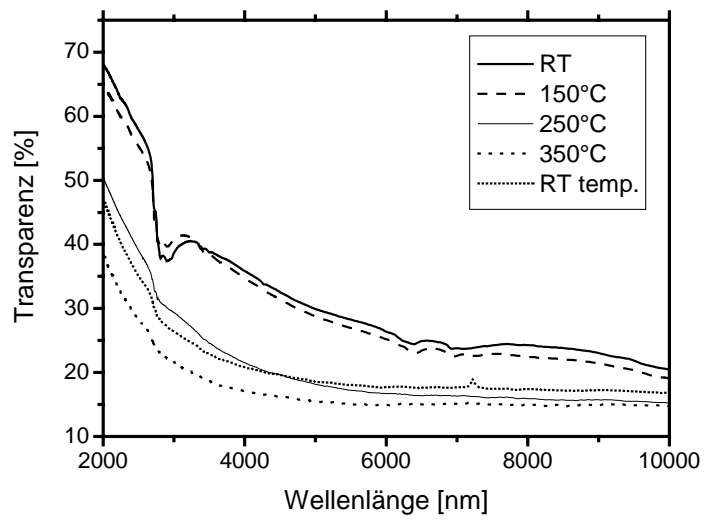


Abbildung 4-51: Verlauf der Transparenz im IR-Bereich während der Auslagerung einer undotierten ZnO-Probe (JB95) in Formiergasatmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten erfolgreich die transparenten Halbleiteroxide ITO und dotiertes ZnO durch die Pyrolyse metallorganischer Precursoren als nanoskalige Pulver hergestellt werden. ITO wurde, mit Hilfe einer erstmals zur Herstellung oxidischer Materialien genutzten, plasmaunterstützten Variante des CVS-Prozesses, als extrem kleine und schmal verteilte Partikel hergestellt. Auf der Suche nach kostengünstigen Alternativen zu ITO wurden dotierte ZnO-Pulver durch einen bei Atmosphärendruck ablaufenden CVS-Prozess hergestellt. Die Prozeßführung bei Atmosphärendruck wurde erstmals im Fachgebiet Dünne Schichten durchgeführt. Zusätzlich konnte die für Anwendungen interessante Option der Dispergierung der Partikel direkt während der Synthese realisiert werden. Auch für ZnO-Pulver wurden schmale Verteilungen der Korngröße bei mittleren Werten von 10–30 nm erzielt. Synthesetemperaturabhängig wurden die Größe, die Verteilungsbreite und die Zersetzung von undotierten nanokristallinen ZnO-Proben untersucht und charakterisiert. Temperaturen von 1300 °C und höher hatten zunehmende negative Auswirkungen auf die Verteilungsbreite und die Ausbeute. Diese Resultate stellen neue Erkenntnisse in Hinsicht auf die in der Literatur bekannte Zersetzungstemperatur von 1800 °C von ZnO dar. Die Größe der Körner zeigt generell eine leichte Abnahme mit abnehmender Synthesetemperatur. Es wurden Einflüsse der Dotierelemente Al, Ga und In auf die Eigenschaften in ZnO Proben untersucht. Eine Abnahme der Korngröße mit zunehmender Dotierung und zunehmender Abweichung der Ionenradien der Dotierelemente wurde festgestellt. Weiterhin wurde eine leichte Zunahme der Verteilungsbreite der Körner mit zunehmender Dotierelementkonzentration beobachtet.

Durch Rietveldverfeinerungen von Röntgenbeugungsmessungen und die Analyse von EXAFS-Messungen mit dem Programm RMCXAS konnten weiterführende strukturelle Aussagen über die hergestellten Materialien gewonnen werden. Generell zeigen die Werte der Gitterparameter und der Mikrospannungen eine Zunahme mit abnehmenden Werten der Korngröße für aus CVS hergestellte Proben. Dabei konnte auch eine Zunahme der Aufspaltung der unterschiedlichen Zn-O Bindungslängen beobachtet werden. Der Effekt der geringeren Korngröße auf die Kristallstruktur kann als negativer Druck beschrieben werden. Bei dotiertem ZnO ist diese Aufspaltung nicht nur von der Korngröße abhängig. Die interstitielle Lage und die Ionenradien der Dotierelemente Ga und Al haben einen ab-

schwächenden Einfluß auf die Aufspaltung, so daß in Auftragungen gegenüber der Korngröße In-dotierte Proben die größten Aufspaltungen zeigen. Dieser Unterschied zum undotierten ZnO wird auch daran deutlich, daß sich das Achsenverhältnis c/a in den dotierten Proben sehr stark ändert, somit ist die Änderung der Gitterparameter in den dotierten Proben nicht isotrop.

In der Literatur wird für Materialien mit Wurtzit-Struktur die Korrelation der Verschiebung des Anionengitters gegen das Kationengitter (Parameter u) zum Achsenverhältnis der Gitterparameter (c/a) gemäß einer dichtesten hexagonalen Kugelpackung der Atome angenommen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß dieser postulierte Verlauf für die untersuchten ZnO Proben nicht gültig ist. Die Annahme einer dichten Kugelpackung ist für ZnO als ungenau anzunehmen. Einige der Eigenschaften der dotierten Proben kann man mit dem Konzept des „chemischen Drucks“ erklären, wie die ähnlichen Verläufe von ZnO Proben in Hochdruckexperimenten in der Literatur zeigen.

Eine RMC-Analyse der EXAFS-Daten konnte für In-dotierte Proben an zwei gemessenen Kanten simultan durchgeführt werden. Als Resultat konnte die vermutete Einnahme eines substitutionellen Zn-Gitterplatzes durch die In-Atome gesichert werden. Die Messungen der Ga-dotierten Proben an der Ga-K-Kante konnten trotz eines vielversprechenden Ansatzes zur Korrektur bzgl. der überlappenden Signale der Zn-K-Kante nicht ausgewertet werden. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit des Ga zum Zn sind die Informationen aus den Daten der Zn-K-Kante nicht verlässlich auswertbar, es deutet sich jedoch klar eine interstitielle Lage der Ga-Atome an. Für Al-dotierte Proben wurden ähnliche Resultate aus den EXAFS-Messungen erhalten, es deutete sich eine Existenz von substitutionellem und interstitiellem Al an, die mit NMR-Messungen nachgewiesen werden konnte. Die vorherrschende interstitielle Lage steht im Widerspruch zu Ergebnissen in der Literatur (siehe [War1997] oder [Yoo2002]) an mikrokristallinen Proben und kann eventuell durch die gefundene Aufweitung der Gitterparameter in den nanokristallinen Pulver erklärt werden. Die Aufklärung und Quantifizierung der unterschiedlichen Effekte Korngröße, Lage und Art der Dotierelemente ist durch Ihre Überlappung schwierig und noch nicht gelöst. Die undotierten Proben zeigen Verhalten eines negativen Drucks mit abnehmender Korngröße, während die Dotierung einen positiven „chemischen Druck“ ausübt, gleichzeitig aber die Korngröße, durch Hemmung des Kornwachstums, zusätzlich verringert.

Die Messungen der Transparenz von dispergierten ZnO-Proben zeigten sehr hohe Werte im Vis-Bereich. Für die Lage der Bandkante konnte eine größenabhängige Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen mit abnehmender Korngröße beobachtet werden. Mit zuneh-

mender Verteilungsbreite der Korngröße konnte eine Abnahme des Signals der Exzitonen beobachtet werden. Für die aus IR-Messungen bestimmte Ladungsträgerkonzentration konnten eine Zunahme mit der Dotierelementkonzentration und ein effektiveres Dotierverhalten der interstitiell koordinierten Dotierelemente nachgewiesen werden. Der höchste erreichte Wert beträgt $12 \cdot 10^{19}$ Ladungsträger/cm³. Somit konnte gezeigt werden, daß Werte im Bereich der in der Literatur bekannten Ladungsträgerkonzentrationen erzeugt werden konnten.

Fortführend wäre es von Interesse, die Mobilität der Ladungsträger bestimmen zu können, um aus den bekannten Werten die Leitfähigkeit berechnen zu können. Eine Alternative dazu wäre eine direkte Bestimmung nach der Methode von Vanmaekelbergh (siehe z.B. [Roe2002]). Für die Art der Messung sind jedoch selbst die schmalen Korngrößenverteilungen unserer Proben noch zu groß [Van2003]. Der eventuelle Einsatz von nanokristallinen Pulvern als TCO ist in Hinsicht auf die Leitfähigkeit kritisch zu bewerten. Der generell höhere Anteil an Oberfläche und somit Bereichen niedriger Symmetrie und hoher Fehlstellenkonzentration ist als negativer Einfluß auf die Mobilität der Ladungsträger anzusehen, siehe dazu [Jos2001]. Die in dieser Arbeit beobachteten interstitiellen Lagen der Dotierelemente Al und Ga sind somit nicht nur positiv zu bewerten. Die in den ZnO-Proben beobachtete Aufspaltung der Bindungslängen zwischen Zn und O ist vermutlich ebenfalls von Einfluß auf die Leitfähigkeit. Die aus den unterschiedlichen Bindungslängen resultierenden Unterschiede in der Überlappung der Orbitale ergibt für die Mobilität der Elektronen eine zunehmende Anisotropie. Positive Auswirkungen für die Leitfähigkeit werden von ZnO Pulvern mit der kubischen Hochtemperaturphase erwartet, da diese kleinere Werte der Bandlücke aufweisen [Jaf1991]. Diese konnten kürzlich nanokristallin hergestellt werden [Dec2002].

Speziell die ZnO-Proben sind als nanokristalline Materialien aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften auch für andere Anwendungen von großem Interesse. Insbesondere als UV-Schutzmittel, Katalysatoren, Varistoren und in Pkw-Reifen besteht ein großes Marktpotenzial. Aktuell sind in der Literatur [Kon2003] und [Zha2003] Berichte über nanokristalline TCO's mit unterschiedlicher geometrischer Form bekannt, die in Zukunft evtl. neue Anwendungsfelder, wie z.B. kontrollierbares Benetzungsverhalten [Fen2004], erschließen könnten.

6 Anhang

Tabelle 6-1: Wesentliche Parameter der durchgeführten CVS-Experimente

Versuch	Temp _{Ofen} [°C]	Precursor	Temp _{Prec} [°C]	Fluß _{Prec} [ccm]	Fluß _{O₂} [ccm]	Druck [mbar]	Ausbeute [%]
JB1	1000	Sn-t-butoxid	60	100	1000	10	0.55
JB4	1200	In-thd	150	100	1000	10	-
JB 5	1200	In-thd	150	100	1000	10	-
JB 6	1200	In-thd	150	100	1000	10	-
JB 7	1200	In-thd	150	100	1000	20	-
JB 8	1600	In-thd	150	100	1000	20	5
JB 10	1200	In-thd	150	100	1000	20	-
JB 11	1700	In-thd	150	100	1000	20	5
JB 12	1600	In-thd	150	100	1000	50	-
JB 13	1600	In-thd	150	100	1000	50	-
JB 14	1650	In-thd	150	100	2000	90	-
JB 15	1600	In-thd	150	100	1000	90	-
JB 16	1600	In-thd	150	100	1000	100	-
JB 17	650	In-thd	150	100	1000	50	-
JB 18	750	In-thd	150	100	1000	50	-
JB 19	750	In-thd	150	100	1000	1000	15
JB 20	750	In-thd	150	100	1000	1000	-
JB 22	750	In-thd	180	100	1000	1000	-
JB 25	800	In-thd	220	100	1000	1000	18
JB 27	800	In-thd	220	100	1000	1000	15
JB 28	800	In-thd	220	100	1000	1000	15
JB 29	800	Sn-t-butoxid	65	100	1000	1000	8
JB 30	800	In-thd	200	100	1000	1000	-
JB 33	1000	In-thd	230	100	1000	1000	8
JB 34	1000	In-thd	230	100	1000	1000	25
JB 35	1000	In-thd	240	100	125	1000	-
JB 36	1000	In-thd	240	100	1000	1000	-
JB 37	1000	In-thd	240	100	1000	1000	-
JB 38	1000	In-thd	230	100	1000	1000	-
JB 39	1000	In-thd	210	100	1000	1000	-
JB 40	1000	In-thd	230	100	1000	1000	-
JB 41	1000	In-thd	200	100	1000	1000	8
JB 42	1000	In-thd	210	100	1000	1000	-
JB 44	1300	In-thd	210	100	1000	1000	-
JB 46	1000	In-thd	210	100	200	1000	-
JB 47	230 (PA-CVS)	In-thd	210	200	200	15	-
JB 48	230 (PA-CVS)	In-thd	210	200	200	30	20
JB 49	230 (PA-CVS)	In-thd	210	300	300	30	-
JB 50	230 (PA-CVS)	In-thd	210	200	200	30	20
JB 51	230 (PA-CVS)	In-thd	210	200	200	30	20
JB 53	230 (PA-CVS)	In-thd	200	200	200	30	-
JB 54	220 (PA-CVS)	In-thd	200	200	200	30	25
JB 55	230 (PA-CVS)	In-thd	200	200	200	100	-
JB 56	230 (PA-CVS)	In-thd	190	200	200	30	20
JB 61	240 (PA-CVS)	Sn-t-butoxid	80	200	200	10	22
JB 62	240 (PA-CVS)	In-thd + Sn-t-butoxid	50/180	190/10	200	20	-
JB 63	250 (PA-CVS)	In-thd + Sn-t-butoxid	90/200	190/10	200	20	18
JB 64	230 (PA-CVS)	In-thd + Sn-t-butoxid	90/200	760/40	200	20	25

Versuch	Temp _{Ofen} [°C]	Precursor	Temp _{Prec} [°C]	Fluß _{Prec} [ccm]	Fluß _{O2} [ccm]	Druck [mbar]	Ausbeute [%]
JB 66	1000	Zn-thd	130	100	1000	20	-
JB 67	750	Zn-thd	130	100	1000	1000	-
JB 68	750	Zn-thd	220	100	1000	1000	1
JB 69	450-1200	Zn-thd	130	100	1000	20	-
JB 71	1200-1600	Zn-thd	210	400	5000	1000	30
JB 72	1300	Zn-thd	210	400	5000	1000	30
JB 74	1400	Zn-thd	210	400	5000	1000	-
JB 75	1400	Zn-thd	210	400	5000	1000	25
JB 76	1500	Zn-thd	210	400	5000	1000	7
JB 77	1100	Zn-thd	210	400	5000	1000	36
JB 78	1100	Zn-thd	210	400	5000	1000	38
JB 79	900	Zn-thd	210	400	5000	1000	38
JB 80	800	Zn-thd	210	400	5000	1000	38
JB 81	600	Zn-thd	210	400	5000	1000	-
JB 82	800	Zn-thd	210	400	5000	1000	36
JB 83	1000	Zn-thd	210	400	5000	1000	40
JB 84	1000	Zn-thd + In-thd	210	400	5000	1000	30
JB 85	1000	Zn-thd + In-thd	200	400	5000	1000	18
JB 86	1000	Zn-thd + In-thd	210	400	5000	1000	31
JB 87	1000	Zn-thd	210	400	5000	1000	38
JB 90	1000	Zn-thd	210	400	5000	1000	37
JB 91	1000	Al-thd	210	400	5000	1000	30
JB 92	1000	Zn-thd + Al-thd	210	400	5000	1000	30
JB 95	1000	Zn-thd	210	400	5000	1000	30
JB 96	1000	Zn-thd + In-thd	210	400	5000	1000	39
JB 97	1000	Ga-thd	210	400	5000	1000	33
JB 98	1000	Zn-thd + Ga-thd	210	400	5000	1000	38
JB 99	1000	Zn-thd	210	400	5000	1000	Dispersion
JB 100	1000	Zn-thd	210	400	5000	1000	Dispersion
JB 101	1000	Zn-thd + Ga-thd	210	400	5000	1000	39
JB 102	1000	Ga-thd	210	400	5000	1000	35
JB 103	800	Zn-thd + Al-thd	210	400	5000	1000	36
JB 104	1000	Zn-thd + Al-thd	210	400	5000	1000	30
JB 105	1000	Zn-thd + Al-thd	210	400	5000	100	35
JB 107	1000	Zn-thd + In-thd	210	400	5000	1000	40

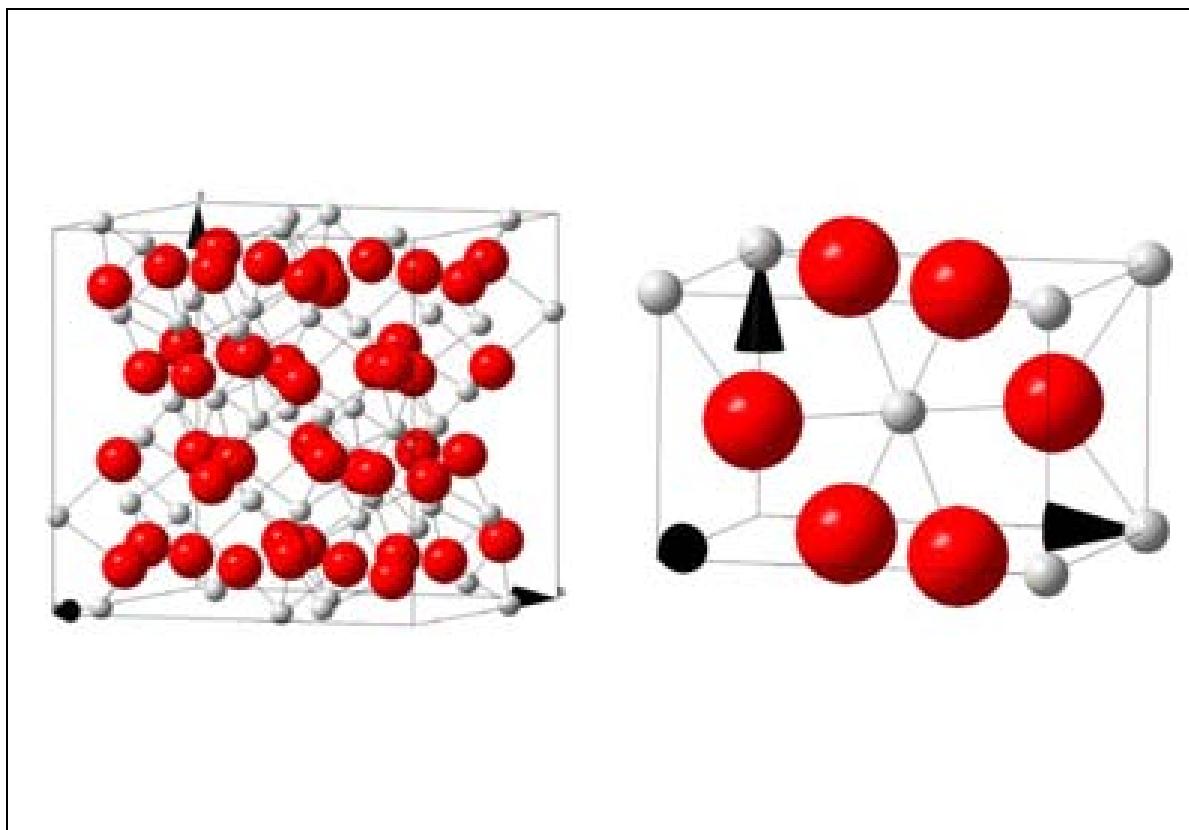


Abbildung 6-1: Einheitszellen des kub. In_2O_3 (links) und des tetragonalen SnO_2 (rechts)

Tabelle 6-2: Auszüge aus den ICSD Dateien für die Startmodelle der Rietveldverfeinerung

COL ICSD Collection Code 14387

NAME Indium oxide

FORM In_2O_3

CELL a=10.117(1) b=10.117(1) c=10.117(1) $\alpha=90.0$ $\beta=90.0$ $\gamma=90.0$

V=1035.5 Z=16

SGR I a -3 (206) - cubic

PARM Atom_No OxStat Wyck -----X-----Y-----Z----- -SOF-

In	1	3.000	8b	0.25	0.25	0.25
In	2	3.000	24d	0.4668(1)	0.	0.25
O	1	-2.000	48e	0.3905(13)	0.1529(11)	0.3832(13)

COL ICSD Collection Code 16635

NAME Tin(IV) oxide

MINR Cassiterite - from Cornwall England

FORM SnO_2

CELL a=4.737(1) b=4.737(1) c=3.185(1) $\alpha=90.0$ $\beta=90.0$ $\gamma=90.0$

V=71.5 D=7.00 Z=2

SGR P 42/m n m (136) - tetragonal

PARM Atom_No OxStat Wyck -----X-----Y-----Z----- -SOF-

Sn	1	4.000	2a	0.	0.	0.
O	1	-2.000	4f	0.307(1)	0.307(1)	0.

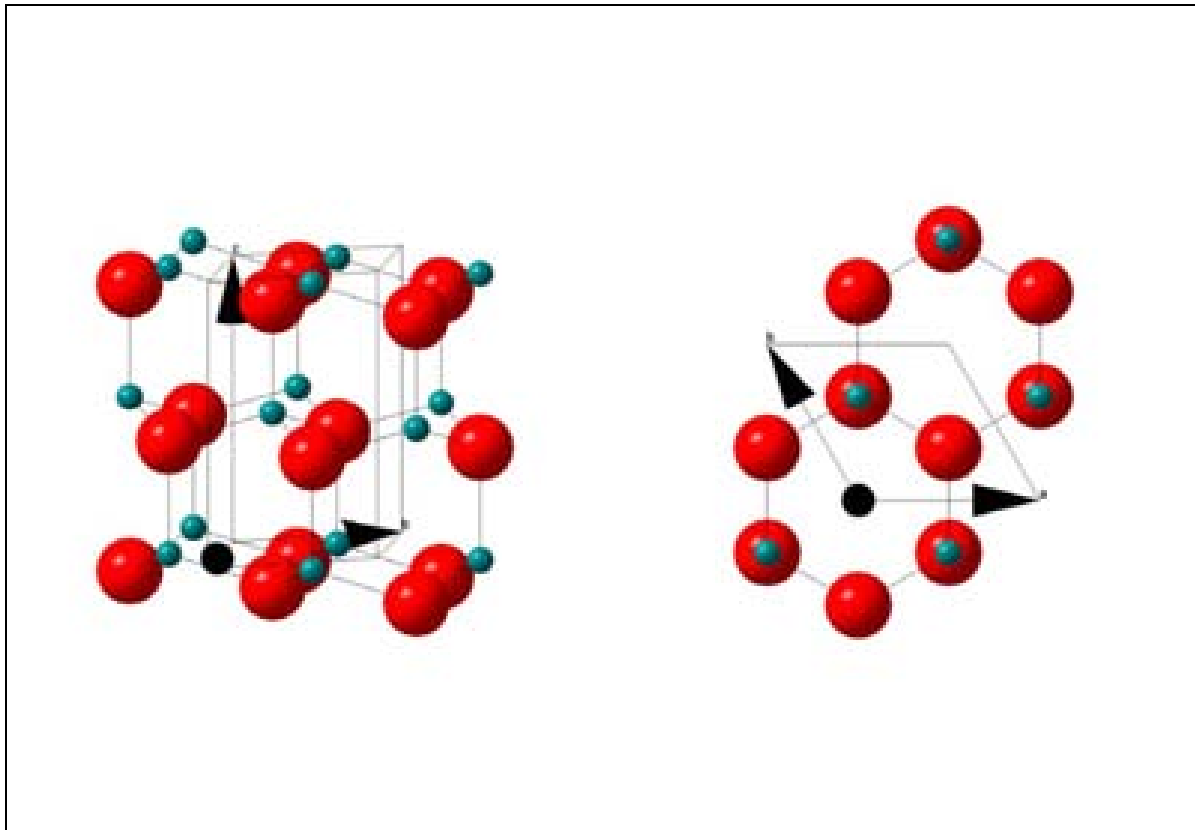


Abbildung 6-2: Einheitszelle des hexagonalen ZnO in räumlicher Darstellung (links) und als Projektion auf die x-y-Ebene (rechts)

Tabelle 6-3: Auszüge aus der ICSD Datei für das Startmodell der Rietveldverfeinerung

COL	ICSD Collection Code 65119						
NAME	Zinc oxide						
FORM	Zn O						
CELL	a=3.242(1) b=3.242(1) c=5.188(1) $\alpha=90.0$ $\beta=90.0$ $\gamma=120.0$						
	V=47.2 Z=2						
SGR	P 6 ₃ m c (186) - hexagonal						
PARM	Atom__No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	Zn	1	2.000	2b	0.3333	0.6667	0.
	O	1	-2.000	2b	0.3333	0.6667	0.3819(1)

Tabelle 6-4: Daten zum Ablauf der EXAFS Messungen

Zn-K-Kante			
Energie [eV]	Intervall [eV]	Meßzeit / Punkt [s]	Bemerkung
9400-9630	5	1	
9630-9810	0.5	1	
9810-10800	0.5-2.4	1-2.5	Meßintervall und -zeit mit k gewichtet

Ga-K-Kante			
Energie [eV]	Intervall [eV]	Meßzeit / Punkt [s]	Bemerkung
10100-10330	5	1	
10330-10460	0.5	1	
10460-11500	0.5-2.4	1-2.5	Meßintervall und -zeit mit k gewichtet

In-K-Kante			
Energie [eV]	Intervall [eV]	Meßzeit / Punkt [s]	Bemerkung
27700-27890	5	1	
27890-27970	0.5	1	
27970-29400	0.5-2.4	1-2.5	Meßintervall und -zeit mit k gewichtet

Tabelle 6-5: Beispiel einer Eingabedatei der RMC Analyse einer In-dotierten ZnO-Probe

```

In doped CVS ZnO 5% JB84 RT transmission data
1      nphas (number of phases <= 2)
2      nspec (number of spectra <= 2)
i      imode (input mode for coord.(g)enerate,(i)nput,input&(r)estart)
3.2582,3.600  alatt (lattice parameter in x) for phase 1, 2
3.2582,3.600  blatt (lattice parameter in y) for phase 1, 2
5.2121,5.183  clatt (lattice parameter in z) for phase 1, 2
7,6      hn (number of unit cells in x) for phase 1, 2
7,6      kn (number of unit cells in y) for phase 1, 2
4,4      ln (number of unit cells in z) for phase 1, 2
90.0,90.0  alpha (in degrees) for phase 1, 2
90.0,90.0  beta (in degrees) for phase 1, 2
120.0,90.0 gamma (in degrees) for phase 1, 2
1.0,0.0    volume fraction of phases for 1, 2
3         ntyp (number of different atom types)
0.01      deltar (bin width for radial distributions)
4.0       rmax (maximum radius for radial distribution)
2.9,2.9,1.8,2.9,1.8,2.9 close(i),i=1,(ntyp*ntyp+ntyp)/2 (clos appr of 2 atoms)
0.05,0.1  drmax (maximum movement by Monte Carlo) for phase 1, 2
.false.   switch for coordination number constraints(from "rmc.con")
784       ncyc (number of cycles to perform)
1         nout (number of cycles after which coordinates etc. are saved)
3         power (power of k-vector)
-9.0 -9.0  e0shift(j),j=1,nspec (e0-shift for feff, in eV)
1.0 1.0   s02(j),j=1,nspec (amplitude reduction factor for feff)
0.000 0.000 sig2(j),j=1,nspec (negative:in pdf,positive:in feff,0.0:none)
0.003 0.003 errmod(j),j=1,nspec (0.0: err(i)=1)
znojb84_znedge.ksp
znojb84_inedge.ksp

```

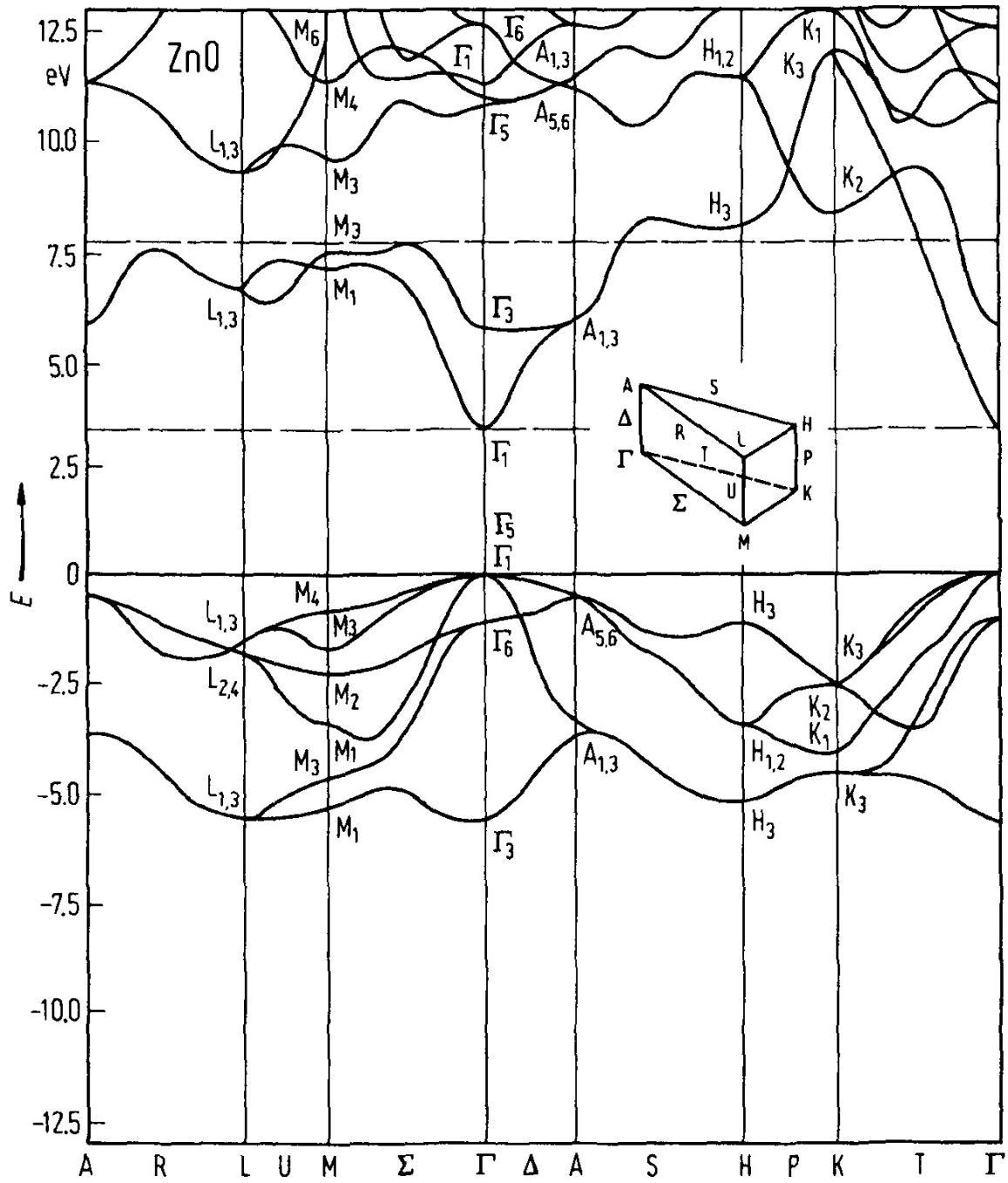


Abbildung 6-3: Bandstruktur des ZnO aus [Mad1988]

7 Literaturverzeichnis

- Abr1969 S. C. Abrahams und J. L. Bernstein, *Acta Cryst.*, B25, (1969), 1233
- Adv2003 www.advanced-nano.com, *Internetpräsenz der Degussa AG*, (2003)
- Alb1989 J. Albertsson, C. Abrahams und Å. Kvik, *Acta Cryst.*, B45, (1989), 34-40
- Ars2002 K. Arshak und K. Twomey, *Sensors*, 2(6), (2002), 205
- Asp1991 B. Aspacher, „EXAFS-, PAC-, Energieverschiebungs- und Lebensdauer-messungen an indiumdotiertem Nickel“, Promotion, MPI Stuttgart, 1991
- Ayu1995 P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay und M. Multani, *Phys. Rev. B*, 51(9), (1995), 6135
- Bad1907 K. Badeker, *Ann. Phys.*, 22, (1907), 749
- Bau1933 H. H. Baumbach und C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B22, (1933), 199
- Ben1999 A. Benker, „Gasphasensynthese von nanokristallinem, Yttriumstabilisiertem Zirkondioxid“, Diplomarbeit, FB11, TU Darmstadt, (1999)
- Ber1991 J. F. Berar und P. Lelann, *J. Appl. Cryst.*, 24, (1991), 1
- Bra1915 W. H. Bragg und W. L. Bragg, „X-ray and Crystal Structure“, London, (1915)
- Bre1953 L. Brewer, *Chem. Rev.*, 52, (1951), 1
- Bre2002 J. U. Brehm, M. Winterer, H. Hahn, G. Michael und A. Gutsch, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 704, (2002), W5.3.1
- Bro1992 I. D. Brown, *Acta Cryst.*, B48, (1992), 553
- Bru1938 S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, (1938), 309
- Bru1973 H.R. Brunner und B.J. Curtis, *J. Thermal Anal.*, 5, (1973), 111
- Brus1984 L. Brus, *J. Phys. Chem.*, 80, (1984), 4403
- Bru1986 L. Brus, *J. Phys. Chem.*, 90, (1986), 2555
- Bur1954 E. Burstein, *Phys. Rev.*, 93, (1954), 632
- Cho2001 M. Choi, *J. Nanoparticle Res.*, 3, (2001), 201
- Dec2002 F. Decremps, J. Pellicier-Porres, F. Datchi, J. P. Itié, A. Polian, F. Baudelet und J. Z. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, 81(25), (2002), 4820
- Dec2003 F. Decremps, F. Datchi, A. M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A. Di Cicco, J. P. Itié und F. Baudelet, *Phys. Rev. B*, 68, (2003), 104101
- Deg2000 A. Degen und M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, (2000), 667
- Des1998 S. Desgreniers, *Phys. Rev. B*, 58(21), (1998), 14102
- DIN66131 DIN-Norm 66131, „Bestimmung der spez. Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)“

- Dro2000 A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß und H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.*, 23, (2000), 4
- Dru1900 P. Drude, *Phys. Z.*, 1 (1900), 161
- Dur2002 P. Durán, F. Capel, J. Tartaj und C. Moure, *Adv. Mater.*, 14(2), (2002), 137
- Ell2001 K. Ellmer, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 34, (2001), 3097
- Fay1988 M.J. Fay, A. Proctor, D.P. Hoffmann und D.M. Hercules, *Anal. Chem.*, 60(21), (1988), 1225A
- Fen2004 X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang und D. Zu, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004), 62
- Fer1991 A.A.R. Fernandes, J. Santamaria, S.L. Bud'ko, O. Nakamura, J. Guimpel und I.K. Schuller, *Phys. Rev. B*, 44(14), (1991), 7601
- Fre2000 A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang und T. J. Marks, *MRS Bull.*, 25(8), (2000), 15
- Gar1993 O. García-Martínez, R.M. Rojas, E. Vila und J.L. Martín de Vidales, *Sol. State Ionics*, 63-65, (1993), 442-449
- Ger1986 H. Gerischer, M. Lübke und N. Sorg, *Z. Phys. Chem.*, 148, (1986), 11
- Gin2000 D. S. Ginley und C. Bright, *MRS Bull.*, 25(8), (2000), 15
- Gle1999 H. Gleiter, *Acta mater.*, 48, (2000), 1
- Göp1977 W. Göpel, *Surf. Sci.*, 41, (1977), 403
- Gre1982 S.J. Gregg, K.S.W. Sing, „*Adsorption, Surface Area and Porosity*“, Academic Press, (1982), II. Edition
- Gre1998 N. N. Greenwood und A. Earnshaw, „*Chemistry of the Elements*“, 2nd ed., Reed Publishing Ltd., 1998
- Gup1990 T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [7], (1990), 1817
- Gur1990 S.J. Gurman und R.L. McGreevy, *J. Phys. Cond. Matter*, 2, (1990), 9463
- Han1990 „*Handbook of Chemistry and Physics*“, CRC Press, Cleveland, (1990), 4-68
- Han2000 J. Han, P. Q. Mantas und A. M. R. Senos, *J. Mater. Res.*, 16(2), (2000), 459
- Har1995 H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain und C. Jagadish, „*Semiconducting Transparent Thin Films*“ IOP Publishing Ltd., London, (1995)
- Has2003 http://www-hasylab.desy.de/facility/experimental_stations/stations/X1.htm
- Hor1993 C. Hormillosa und I. D. Brown, „*Bond Valence Calculator*“, Software, McMaster University, (1993), Canada
- Hum2000 R.E. Hummel, „*Electronic Properties of Materials*“, 3. Edition, Springer New York, (2000)

- Hyo2003 T. Hyodo, Y. Shimizu und M. Egashira, *Electrochemistry*, 71(6), (2003), 387
- Ino2001 Inorgtech Ltd., Safety Data Sheet, *Tin(IV) Tertiary Butoxide*, (2001)
- Jaf1991 J. E. Jaffe, R. Pandey und A. B. Kunz, *Phys. Rev. B*, 43(17), (1991), 14030
- Jos2001 J. Jose und M. A. Khadar, *Mat. Sci. Eng. A*, 304, (2001), 810
- Kan2001 J. Kanters, U. Eisele, H. Böder und J. Rödel, *Adv. Eng. Mat.*, 3(3), (2001), 158
- Kin1975 W.D. Kingery, H.K. Bowen und D.R. Uhlmann, *“Introduction to Ceramics”*, Wiley, New York, (1975)
- Kis1989 E.H. Kisi und M.M. Elcombe, *Acta Cryst.*, C45, (1989), 1867
- Kle1998 S. Klein, M. Winterer und H. Hahn, *Chem. Vap. Deposition*, 4[4], (1998), 143
- Kle2002 H. Kleinwechter, C. Janzen, J. Knipping, H. Wiggers und P. Roth, *J. Mat. Sci.*, 37, (2002), 4349
- Kod1994 T. Kodas und M. Hampden-Smith, Kapitel 9, *„The Chemistry of Metal CVD“*, T. Kodas und M. Hampden-Smith (eds.), VCH, Weinheim 1994, 429
- Kod1999 T. Kodas und M. Hampden-Smith, *„Aerosol Processing of Materials“*, VCH, Weinheim 1999
- Koh2000 A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan und C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, 61, (2000), 15019
- Kol1999 N. Kollos, *Arch. Dermatol.*, 135, (1999), 209
- Kon2003 X. Y. Kong und Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 3(12), (2003), 1625
- Kor1990 E.H. Korte, *Anal.-Taschenbuch*, 9, (1990), 92
- Kri1994 H. Krischner und B. Koppelhuber-Bitschnau, *„Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode“*, Vieweg, Braunschweig 1994, 156
- Krö1956 F. A. Kröger und H. J. Fink, *Solid State Physics*, 3, (1956), 307
- Law1972 P. Lawaetz, *Phys. Rev. B*, 5(10), (1972), 4039
- Lee2002 I.-K. Lee, M. Winterer, H. Hahn, C. Janzen, D. Lindackers und P. Roth, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 703, (2002), V4.6.1
- Lew2000 B. G. Lewis und D. C. Paine, *MRS Bull.*, 25(8), (2000), 15
- Lim2001 S. Limpijumngong und W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. Lett.*, 86, (2001), 91
- Lit1993 K.A. Littau, P.J. Szajowski und L.E. Brus, *J. Phys. Chem.*, 97(6), (1993), 1224
- Luc1998 S. Lucato, *„Lince“*, Software, FB 11, FG NAW, TU Darmstadt, (1998)
- Lyo1992 S.W. Lyons, Y. Xiong, T.L. Ward, T.T. Kodas and S.E. Pratsinis, *J. Mater. Res.*, 7(12), (1992), 3333-3341
- Mad1988 O. Madelung (Ed.), Landolt-Börnstein, *„Numerical data and functional relationships in science and technology“*, Springer-Verlag, Berlin, (1988)

- Mah2003 S. Mahapatra und S. A. Shivashankar, *Chem. Vap. Dep.*, 9(5), (2003), 238
- May1968 C.W. Mays, J.S. Vermaak und D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Surf. Sci.*, 12, (1968), 134
- Mey2002 Prof. B. K. Meyer, Gießen, persönliche Mitteilung
- Min2000 T. Minami, *MRS Bull.*, 25(8), (2000), 38
- Mor2001 T. Moriga, A. Fukushima, Y. Tominari, S. Hosokawa, I. Nakabayashi und K. Tominaga, *J. Synchrotron Rad.*, 8, (2001), 785-787
- Mos1954 T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc.*, B67, (1954), 775
- Nai2001 J. J. Nainaparampil und J. S. Zabinski, *J. Mater. Res.*, 16(12), (2001), 3423
- Nit1964 V. V. Nitts, E. G. Papulova, I. Sosnovskaya und E. Sosnovskij, *Fiz. Tverd. Tela*, 6, (1964), 1369
- Nit1995 R. Nitsche, M. Winterer und H. Hahn, *Nanostruct. Mat.*, 5 (6), (1995), 679
- Ove1975 S.H. Overbury, P.A. Bertrand und G.A. Somorjai, *Chem. Rev.*, 75, (1975), 547
- Pan2001 Z.W. Pan, Z.R. Dai und Z.L. Wang, *Science*, 291, (2001), 1947
- Par1991 P. Parent, H. Dexpert, G. Tourillon, J. M. Grimal und H. Harnand, in „*X-Ray Absorption Fine Structure*“, Ellis Horwood Verlag, New York, (1991)
- Par1999 F. Paraguay, M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis und W. Estrada, *Superficies y Vacio*, 9, (1999), 245
- Per2002 V. Perebeinos, S.-W. Chan und F. Zhang, *Sol. State Comm.* 123, (2002), 295-297
- Piz 2002 L. Pizzagalli und G. Galli, *Mat. Sci. Eng.*, B96, (2002), 86
- Pon1990 W. F. Pong, R. A., Mayanovic, B. A. Bunker, J. K. Furdyna und U. Debska, *Phys. Rev. B*, 41(12) (1990), 8440-8448
- Ram1986 J.D.F. Ramsay und R.G. Avery, *Brit. Ceram. Proc.*, 38, (1986), 275
- Rie1967 H.M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 22, (1967), 151
- Rob1998 N. Roberts, R.-P. Wang, A. W. Sleight und W. W. Warren Jr., *Phys. Rev. B*, 57(10), (1998), 5734
- Roe2002 A. L. Roest, J. J. Kelly, D. A. M. Vanmaekelbergh und E. A. Meulenkamp, *Phys. Rev. Lett.*, 89(3), (2002), 036801-1
- Rös2001 Rössler, G. Skillas und S. E. Pratsinis, *Chemie in unserer Zeit*, 35(1), (2001), 32
- Sab1968 T. M. Sabine und S. Hogg, *Acta Cryst.*, B25, (1969), 2254
- Säu2000 F. Säuberlich, „*Synthese und Charakterisierung von nanokristallinem Strontiumtitanat*“, Diplomarbeit, FB 11, TU Darmstadt, (2000)

- Saw1996 J. Sawai, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan und M. Shimizu, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 29(2), (1996), 251
- Say1971 D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, 27 (18), (1971), 1204
- Say1988 D.E. Sayers und B.A. Bunker, Kapitel 6, „*X-Ray Absorption – Principles, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*“, D.C. Koningsberger und R.J. Prins (ads.), Wiley & Sons, New York, (1988), 211
- Sca2002 P. Scardi und M. Leoni, *Int. Union of Crystallography Online Newsletter*, 28, (2002), 21
- Sch1961 S.J. Schneider, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A*, 65(5), (1961), 429
- Sch2001 R. Schmechel, H. Winkler, L. Xiaomao, M. Kennedy, M. Kolbe, A. Benker, M. Winterer, R.A. Fischer, H. Hahn und H. von Seggern, *Scripta Mater*, 44, (2001), 2165
- Sch2003 M. Schallehn, M. Winterer, T.E. Weirich, U. Keiderling und H. Hahn, *Chem. Vap. Deposition*, 9(1), (2003), 40
- Sei2002 S. Seifried, „*Chemische Gasphasensynthese und Charakterisierung von nanokristallinen Gradientenschichten*“, Dissertation, FB 11, TU Darmstadt, (2002)
- Ser2000 J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Munos und A. Mujica, *Phys. Rev. B*, 62, (2000), 16612
- Sie2003 H. Sieger, M. Winterer, H. Mühlenweg, G. Michael und H. Hahn, *Chem. Vap. Deposition*, *accepted*
- Smi1997 J. W. Smith, M. D. Tokach, R. D. Goodband, J. L. Nelssen und B. T. Richert, *J. Anim. Sci.*, 75(7), (1997), 1861
- Srd2001 V.V. Srdic, M. Winterer und H. Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(4), (2001), 729
- Ste1988 E. A. Stern, Kapitel 1, „*X-Ray Absorption – Principles, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*“, D.C. Koningsberger und R.J. Prins (ads.), Wiley & Sons, New York, (1988), 45
- Tho1987 P. Thompson, D. E. Cox und J. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.*, 20, (1987), 79
- Tok2000 M. S. Tokumoto, A. Smith, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, E. Elkaim und V. Briois, *J. Non-Cryst. Solids*, 273 (2000), 302-306
- Tow1973 P.D. Townsend und J.C. Kelly, „*Colour Centers and Imperfections in Insulators and Semiconductors*“, Butler & Tanner Ltd., London, (1973)
- Van2003 D. A. M. Vanmaekelbergh, persönliche Mitteilung, (2003)
- Vic1948 J.A. Victoreen, *J. Appl. Phys.*, 19, (1948), 855

- Wal2001 C.G. van de Walle, *Physica B*, 308-310, (2001), 899
- Wan1996 R. Wang, A. W. Sleight, D. Cleary, *Chem. Mater.*, 8, (1996), 433
- War1997 W. W. Warren Jr., N. Roberts, R.-P. Wang und A. W. Sleight, *Mat. Sci. Forum*, 258-263, (1997), 1365
- Wdk1999 „Vom Rohstoff Kautschuk zum Werkstoff Gummi“, wdk-Report, (1999)
- Web2003 www.webelements.com
- Weir2000 T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn und H. Fuess, *Ultramicroscopy*, 81 (2000), 263
- Wel1993 H. Weller, *Adv. Mater.*, 5 (1993), 88
- Win1997 M. Winterer, *J. Phys. IV*, 7, C2 (1997), 243
- Win1997 M. Winterer, *HASYLAB Ann. Rep.*, (1997), 825
- Win2000 M. Winterer, *J. Appl. Phys.*, 88, (2000), 5635
- Win2002 M. Winterer, „*Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and Structure*“, Springer-Verlag, Berlin, (2002)
- Yoo2002 M. H. Yoon, S. H. Lee, H. L. Park, H. K. Kim und M. S. Jang, *J. Mat. Sci. Lett.*, 21, (2002), 1703
- Yos2004 H. Yoshida, H. Nagayama und T. Sakuma, *J. Jap. Inst. Metals*, 68 (7), 2004, 427
- Zab1995 S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers und M.J. Eller, *Phys.Rev. B*, 52, (1995), 2995
- Zha2001 S. B. Zhang, S.-H. Wei und A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 63, (2001), 075205-1
- Zha2003 Y. Zhang, H. Jia, D. Yu, X. Luo, Z. Zhang, X. Chen und C. Lee, *J. Mater. Res.*, 18(12), (2003), 2793
- Zho2001 X.-D. Zhou und W. Huebner, *Appl. Phys. Lett.*, 79(21), (2001), 3512

