

1. Einleitung und Motivation

Nanokristalline Materialien sind polykristalline Festkörper mit Korngrößen im Bereich von einigen Nanometern. Durch das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei nanoskopischen Partikeln ist der Anteil von Atomen in Grenzflächen sehr hoch. Physikalische und chemische Eigenschaften unterscheiden sich von Eigenschaften im makroskopischen Bereich. Solche Größeneffekte werden in der Regel dann beobachtet, wenn strukturelle Längen charakteristische Größen physikalischer oder chemischer Eigenschaften erreichen. Es gibt eine Fülle von Beispielen für neue, interessante und vielversprechende technologische Anwendungen auf der Basis von Nanostrukturen. Beispielsweise ist die Sinteraktivität ultrafeiner Pulver deutlich erhöht. So können dichte keramische Bauteile bei deutlich niedrigeren Temperaturen hergestellt werden. Für funktionelle Anwendungen ist die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit abnehmender Teilchengröße interessant. Die elektrische Leitfähigkeit von Indium verringert sich um mehrere Größenordnungen mit abnehmender Teilchengröße [Kodas, 1999].

Die Realisierung von Nanostrukturen in technologischen Anwendungen erfordert als erstes die kontrollierte Herstellung von Materialien in dieser Größenskala. Eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung von Bauteilen aus nanokristallinen Materialien sind schwach agglomerierte Pulver mit schmaler Größenverteilung und mittleren Teilchengrößen unterhalb von 10 nm bei gleichzeitig hoher Reinheit. Kommerziell werden pulverförmige Materialien (Ruß, SiO₂, TiO₂) durch Gasphasenprozesse im Maßstab von Millionen Tonnen pro Jahr hergestellt.

Die im Fachgebiet „Dünne Schichten“ weiterentwickelte Chemische-Gasphasensynthese (CVS-Verfahren) ist ein Verfahren, hochdisperse Pulver mit sehr schmaler Größenverteilung im Nanometerbereich in relativ großen Mengen (g/h) herzustellen. Das CVS-Verfahren ist ein modifiziertes CVD-Verfahren (Chemisches-Gasphasendeposition). Im Gegensatz zur CVD werden die Prozessparameter so gewählt, daß die Teilchenbildung gegenüber der Schichtbildung bevorzugt wird. Der CVS Prozeß wird bei Drücken von etwa 1 bis 100 mbar und Temperaturen von ungefähr 500 °C bis 1700 °C durchgeführt. Es entsteht ein Aerosol, das aus ultrafeinen Teilchen im Größenbereich von 10 nm oder kleiner und einem inerten Trägergas sowie gasförmigen Reaktionsprodukten besteht. Die typischen Partikelanzahldichten liegen typischerweise bei 10¹⁷ Teilchen pro m³ am Ausgang des Reaktors.

Der Zusammenhang von beeinflussbaren Prozessparametern wie Synthesetemperatur, Prozessdruck, Precursorkonzentration und weiteren auf die Größenverteilung der Pulver ist eine grundsätzliche Voraussetzung, hochdisperse Pulver in großen Mengen herstellen zu können. Umfangreiche Arbeiten an Gasphasenprozessen in Heißwandreaktoren, die im Niederdruckbereich betrieben werden, sind für das System Siliziumkarbid durch thermische Zersetzung von TMS vorhanden [Klein, 1999]. Jedoch sind die in der Arbeit von Klein durchgeführten Größenuntersuchungen auf ex-situ Methoden beschränkt, die durch einen

hohen zeitlichen und experimentellen Aufwand gekennzeichnet sind und nicht zur Prozeßkontrolle herangezogen werden können.

Ziel dieser Arbeit ist es Größenverteilungen der festen, ultrafeinen Anteile und der gasförmigen molekularen Reaktionsprodukte im CVS Prozess, online und in-situ messen zu können. Für Untersuchungen von Gasphasenprozessen bei hohen Temperaturen, niedrigen Prozessdrücken und hohen Partikelanzahlkonzentrationen mit Partikelgrößen im Bereich von 10 nm oder kleiner stehen Meßmethoden wie Lichtstreuung oder Bestimmung der elektrischen Mobilität nicht zur Verfügung.

Zur Bestimmung von Partikelgrößen wird eine physikalische Eigenschaft gemessen, die in einen äquivalenten Durchmesser umgerechnet werden kann. Je nach Größe der Partikel ist die gemessene physikalische Eigenschaft mehr oder weniger empfindlich auf die gewählte Messmethode. Einen detaillierten Überblick über Aerosolmessmethoden gibt zum Beispiel Baron [Baron, 2001].

Für in-situ Messungen an atmosphärischen Aerosolen mit Partikelgrößen von einigen Mikrometern bis zu wenigen Nanometern werden Differentielle Mobilitätsanalytoren (engl.: Differential Mobility Analyzer, kurz DMA) verwendet. Bei einem DMA werden gasgetragene, elektrisch geladene Partikel in einem elektrischen Feld mit veränderbarer Feldstärke abgelenkt und mit einem Kondensations-Partikelzähler (engl.: Condensation Particle Counter, kurz CPC) gezählt. Mit einem DMA können Partikelgrößen von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern gemessen werden. DMA sind in der Aerosolmesstechnik sehr etabliert. Sie können jedoch nur bei relativ niedrigen Partikelanzahlkonzentrationen bis etwa 10^{13} Teilchen pro Kubikmeter arbeiten. Bei Gasphasenprozessen zur Herstellung von Pulvern, d.h. bei hohen Partikelanzahlkonzentrationen und hohen Temperaturen muss ein entsprechendes Probenahmesystem vorhanden sein, das das Aerosol verdünnt und abkühlt. Eine in-situ Analyse von Gasphasenprozessen bei hohen Temperaturen ist daher nicht möglich. Ein weiteres Problem existiert für Messungen bei niedrigen Drücken.

Eine geeignete Methode, Partikelgrößenverteilungen in der Gasphase bei hohen Temperaturen durchzuführen, ist die kontaktfreie laserinduzierte Glühtechnik (engl.: Laser Induced Incandescence, kurz LII) [Winnacker, 2004]. Hierbei wird die thermische Strahlung eines durch einen Nanosekunden-Laserpuls aufgeheizten Partikels gemessen [Roth, 1996]. Partikelgrößen bis zu wenigen Nanometern lassen sich mit dieser Methode bestimmen. Lasermessmethoden wie die laserinduzierte Glühtechnik lassen sich jedoch auch nur bei relativ niedrigen Partikelanzahlkonzentrationen bis etwa 10^{13} Teilchen pro Kubikmeter anwenden.

Eine quasi in-situ Probennahme bei hohen Temperaturen und hohen Partikelanzahldichten aus der Gasphase bietet die von Dobbins entwickelte thermophoretische Abscheidung [Dobbins, 1987]. Bei dieser Methode wird ein Probenträger für die Transmissions-Elektronenmikroskopie für eine kurze Zeit von wenigen Millisekunden in die Gasphase

eingebraucht. Durch den Temperaturgradienten diffundieren die Partikel aus der heißen Gasphase auf den kalten Probenträger. Für Partikel bis 100 nm ist die Probennahme größenunabhängig und stellt damit eine repräsentative Probe aus dem Gasphasenprozess dar. Die Probe kann ohne eine zusätzliche Präparation im Transmissionselektronenmikroskop ausgewertet werden. Die Analyseverfahren ist jedoch relativ aufwendig. Für jede Probe werden nur relativ wenig Partikel deponiert, so daß für eine statistisch repräsentative Aussage die Analyse und Auswertung sehr zeitintensiv sind.

Um sowohl die molekularen Reaktionsprodukte als auch die festen nanopartikularen Anteile unter den genannten Prozeßbedingungen messen zu können, gibt es zur Zeit nur ein Meßprinzip, mit dem die online in-situ Prozeßanalyse durchgeführt werden kann, die Massenspektrometrie mit Molekularstrahl - Probennahme.

Die Bildung von nanoskaligen Rußpartikeln wurde mit Hilfe eines Partikelmassenspektrometers in vorgemischten Niederdruckflammen untersucht [Homann, 1987 und Roth, 1994]. Der entscheidende Vorteil bei diesem Messprinzip liegt in der Probennahme durch die Erzeugung eines Molekularstrahls. Durch die starke Expansion wird die Probe (das Aerosol) an der Probennahmestelle stark abgekühlt und verdünnt. Partikelwachstum und chemische Reaktionen sind praktisch eingefroren. Der Unterschied zwischen der von Homann und Roth verwendeten Massenspektrometer liegt in ihrem Trennprinzip. Das von Homann verwendete Spektrometer arbeitet mit elektrischen und magnetischen Feldern (Wien Filter). Das von Roth entwickelte Massenspektrometer arbeitet ausschließlich mit elektrischen Feldern.

Das in dieser Arbeit aufgebaute und zur Messung verwendete Aerosolmassenspektrometer (AMS) ist eine Kombination aus dem von Roth entwickelten Partikelmassenspektrometer (PMS) und einem kommerziellen Quadrupolmassenspektrometer (QMS) der Fa. Balzers. Das QMS beinhaltet auch das Probenahmesystem mit der Molekularstrahltechnik und einer Cross-Beam-Ionenquelle zur Ionisierung des Aerosols [Höglund, 1984]. Durch die Kombination eines Quadrupolmassenspektrometers mit einem Partikelmassenspektrometer ist es möglich, Information über molekulare und gleichzeitig partikulare Reaktionsprodukte aus der Gasphase zu erhalten.

Der experimentelle Aufbau von Heisswandreaktor und Probennahmesystem des Aerosolmassenspektrometers erlaubt eine direkte Probennahme am Reaktorausgang bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken. So ist eine repräsentative Aussage über vorhandene Reaktionsprodukte und Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der Reaktorcoordinate möglich.

2. Grundlagen

2.0 Siliziumkarbid (SiC)

Keramiken aus Siliziumkarbid werden als Konstruktionswerkstoffe aufgrund ihrer hohen Härte, hohen Festigkeit und chemischen Beständigkeit bei hohen Temperaturen für thermisch und chemisch hochbelastete Bauteile eingesetzt. Beispielsweise als Pumpenwerkstoff in hochaggressiven und gleichzeitig extrem verschleißend wirkenden Fördermedien [Rheinhütte, 2003], als Hezelement in oxidierender Atmosphäre, als Thermoelementschutzrohre in korrosiven Medien oder als Konstruktionsbestandteil in Gasturbinen, Raketentriebwerken und Kernfusionsreaktoren.

Industriell wird Siliziumkarbid seit 1891 durch das Acheson-Verfahren hergestellt. Dabei wird Siliziumkarbid aus Quarzsand und Koks in einem elektrischen Widerstandsofen bei Temperaturen oberhalb von 2200°C hergestellt. Seit 1970 wird SiC durch das sog. ESK – Verfahren (entwickelt im Elektroschmelzwerk Kempten) wesentlich wirtschaftlicher hergestellt. Gleichung 2.0 zeigt die Bruttoreaktionsgleichung der sogenannten karbothermischen Reaktion:



Die Jahresweltproduktion an SiC beträgt heute etwa 700.000 Tonnen [Riedel, 2000]. Mengenmäßig wird der größte Teil des hergestellten Siliziumkarbids auf Grund seiner hohen Härte als Schleifmittel eingesetzt.

Durch die stark kovalenten Bindungen zwischen Silizium und Kohlenstoff sind die Diffusionsraten im Siliziumkarbid sehr klein und die Sinteraktivität gering. Die Herstellung von größeren Bauteilen ist daher nicht einfach. Mit kleiner werdender Partikelgröße nimmt die Diffusionslänge ab, so daß Pulver mit sehr kleiner Partikelgröße für die Herstellung von SiC - Bauteilen sehr gut geeignet sind. Eine wichtige Methode, ultrafeine Partikel herzustellen, sind Gasphasenprozesse. Die Vorteile sind sehr kleine Partikelgrößen mit enger Größenverteilung, gezielte Beeinflussung der Stöchiometrie und eine hohe Reinheit, ohne weitere nasschemische Nachbehandlung im Vergleich zu reinen Festkörperreaktionen [Klein, 1999].

Silizium und Kohlenstoff sind in Siliziumkarbid nahezu unlöslich, was bei Überschuss eines Elementes zur Bildung eines heterogenes Gefüges führt. Die Abbildung 2.1 zeigt das Phasendiagramm des Silizium-Kohlenstoff Systems [Kleykamp, 1993]. Siliziumkarbid hat keinen kongruenten Schmelzpunkt sondern zersetzt sich bei $(2830 \pm 40)^\circ\text{C}$ in Kohlenstoff und eine siliziumreiche Schmelze. Silizium und Siliziumkarbid bilden ein Eutektikum bei 1413°C und 0,02 Atom %.

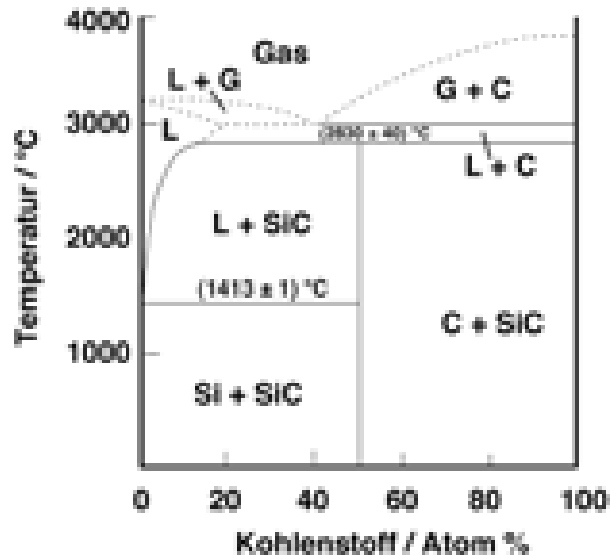


Abb. 2.1: Phasendiagramm des binären Systems Silizium – Kohlenstoff bei 1 bar [Kleykamp, 1993].

Silizium und Kohlenstoff sind im SiC tetraedrisch koordiniert. Jedes Kohlenstoffatom ist von vier Siliziumatomen und jedes Siliziumatom von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Eine interessante Eigenschaft des Siliziumkarbids ist die Möglichkeit zur Bildung von Polytypen, d.h. die Bildung von unterschiedlichen Kristallstrukturen auf Grund einer unterschiedlichen Stapelung von Kristallebenen innerhalb einer kristallographischen Richtung. Für das SiC sind über 170 verschiedene Polytypen bekannt [Choyke, 1991]. Die Polytypen des SiC werden in zwei Klassen eingeteilt. Man unterscheidet grob zwischen der Hochtemperaturmodifikation (α - SiC), welche alle hexagonalen und rhomboedrischen Strukturen zusammenfasst und der Niedertemperaturmodifikation (β - SiC) für die kubische Modifikation. Die Umwandlung in die Niedertemperaturmodifikation findet bei einer Temperatur unterhalb von 2223 K bis 2474 K statt. Die Abbildung 2.2 zeigt die Kristallstruktur von 6H - SiC mit der Stapelfolge ABCACB. Das kubische SiC (3C - SiC) kristallisiert in der Zinkblendenstruktur mit der Stapelfolge ABC (Abbildung 2.3).

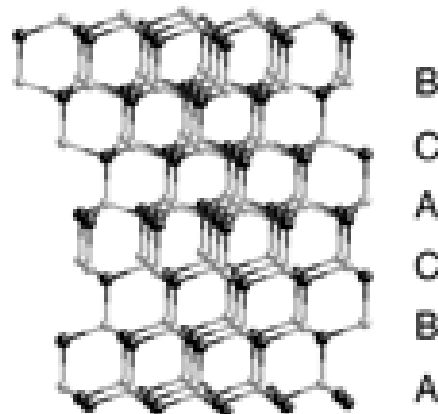


Abb. 2.2: Kristallstruktur von 6H – SiC mit der Stapelfolge ABCACB.

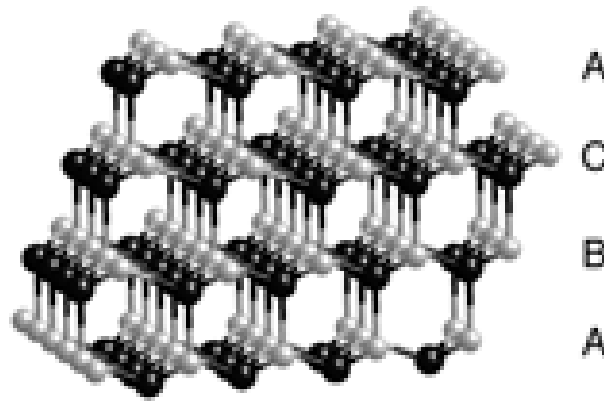


Abb. 2.3: Kristallstruktur von 3C – SiC mit der Stapelfolge ABC.

Die SiC Polytypen besitzen unterschiedliche Bandlücken (2,4 eV bis 3,4 eV), so daß die Herstellung von chemisch stöchiometrisch identischen Systemen mit unterschiedlichen elektrischen (physikalischen) Eigenschaften möglich ist [TU-Ilmenau]. Die elektrischen Eigenschaften machen SiC als Funktionswerkstoff in der Halbleitertechnik zu einem sehr interessanten Werkstoff. SiC ist durch seine große Bandlücke und durch seine chemische Beständigkeit ein interessanter Werkstoff für die Hochtemperatursensorik und –elektronik. Die extrem gute Wärmeleitfähigkeit macht SiC für Hochfrequenz- und Hochleistungsanwendungen interessant [Park, 1998].

2.1 Chemische Gasphasensynthese (CVS)

2.1.1 Einleitung



Abb. 2.4: Herstellung von Ruß in sauerstoffarmen Flammen zur Herstellung von Tinte. (2697 v.Chr. Tien-Lcheu (China) [Ulrich, 1984]

Die Idee, hochdisperse Pulver aus der Gasphase herzustellen, ist so alt wie die Menschheitsgeschichte selbst. Schon vor mehr als 4000 Jahren erkannten die Chinesen, daß gasgetragene Partikel (Aerosole) als Pigmente zur Herstellung von Tinte verwendet werden können. Die Methode der Pulversammlung zeigt schon das Verständnis, durch eine bestimmte Methode die Qualität des Produkts zu verbessern. Heutzutage wird Ruß aus der Gasphase durch Flammenprozesse mit Produktionsraten von mehreren Millionen Tonnen pro Jahr hergestellt. Weitere industriell produzierte Materialien aus der Gasphase sind Titandioxid, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid [Kodas, 1999].

Die Herstellung von Partikeln durch Gasphasenprozesse hat wesentliche Vorteile. Eine geschickte Wahl der Prozessparameter bietet die Möglichkeit, Partikelgrößen im Bereich von einigen $10 \mu\text{m}$ bis hin zu wenigen Nanometern einzustellen, die Partikelgrößenverteilung zu kontrollieren, eine hohe Reinheit der Pulver zu erzielen und Partikel durch Dotierung oder Beschichtung in-situ zu modifizieren. Bezüglich der Prozessführung sind vor allem die Möglichkeit der kontinuierlichen Prozessführung und hohe Produktionsraten für die industrielle Nutzung attraktiv.

Die wesentlichen Nachteile sind die hohen Kosten und die Verfügbarkeit von leicht verdampfenden Precursoren. Besonders Vielkomponenten-Systeme sind stöchiometrisch nicht einfach herzustellen. So ist die kommerzielle Nutzung auf wenige, meist binäre Materialsysteme beschränkt (z.B. SiO_2 , TiO_2).

Für die Herstellung von Pulvern mit Partikelgrößen im Bereich kleiner 10 nm ist der Syntheseweg über die Gasphase wohl der geeignetste. Für die weitere Verarbeitung von nanokristallinen oder nanostrukturierten Pulvern ist nicht nur die Kristallit- oder Primärpartikelgröße wichtig sondern vor allem der Grad der Agglomeration bzw. die Morphologie der Partikel. Hierbei sind oft wenig agglomerierte Partikel vorteilhaft. Jedoch stehen hohe Produktionsraten und ein niedriger Grad an Agglomeration im Gegensatz zueinander. Durch die Wahl der Prozessführung und der Prozessparameter lassen sich die gewünschten positiven Eigenschaften in der Pulverqualität einstellen.

Bei Gasphasenprozessen wird durch eine chemische Reaktion oder einen physikalischen Prozess (Verdampfen) eine übersättigte Gasphase an kondensierbaren Spezies erzeugt. Im Falle chemisch induzierter Keimbildung ist dabei häufig der Dampfdruck des Materials bei den Synthesetemperaturen so niedrig, dass ein Monomer einen thermodynamisch stabilen Cluster bildet und keine Keimbildungsbarriere vorhanden ist. Die Keimbildungsquelle ist dann die chemische Reaktion. Sie wird stark durch die Zersetzungskinetik des Precursors bestimmt. Partikelgrößen unterhalb 10 nm, mit schmaler Größenverteilung, niedrigem Agglomerationsgrad, hoher Reinheit und hoher Kristallinität lassen sich durch die CVS-Methode (Chemische Gasphasensynthese) sehr gut herstellen [Winterer, 2002].

Eine umfassende Übersicht über weitere Methoden zur Herstellung von Pulvern aus der Gasphase kann z.B. in [Kodas, 1999] gefunden werden.

2.1.2 CVS-Prozess:

Bei der im Fachgebiet Dünne Schichten weiterentwickelten chemischen Gasphasensynthese wird ein Precursor mit einem Träger- und/oder einem Reaktionsgas im gasförmigen Zustand in einen Reaktor eingebracht. Der Reaktor besteht aus einem beheizten keramischen Rohr. Die Energie für die Zersetzung des Precursors wird über die Reaktorwand thermisch in den Reaktionsraum eingebracht. Der CVS-Prozess wird typischerweise im Grobvakuum zwischen 5 - 50 mbar betrieben. Die wesentlichen Vorteile durch das Arbeiten im Unterdruck sind im Vergleich zu Prozessen bei Normaldruck kürzere Verweilzeiten, ein kleinerer Temperaturgradient über den Reaktorradius und höhere Aufheiz- und Abkühlraten bei gleichen Volumen bzw. Massenflüssen an Precursor und Reaktionsgasen. Die Synthese von wenig agglomerierten Partikeln mit Durchmessern kleiner als 10 nm und sehr schmaler Größenverteilung ist dadurch möglich.

Der für die in-situ Prozessanalyse verwendete Reaktor und der experimentelle Aufbau werden ausführlich in Kapitel 6 beschrieben.