

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.

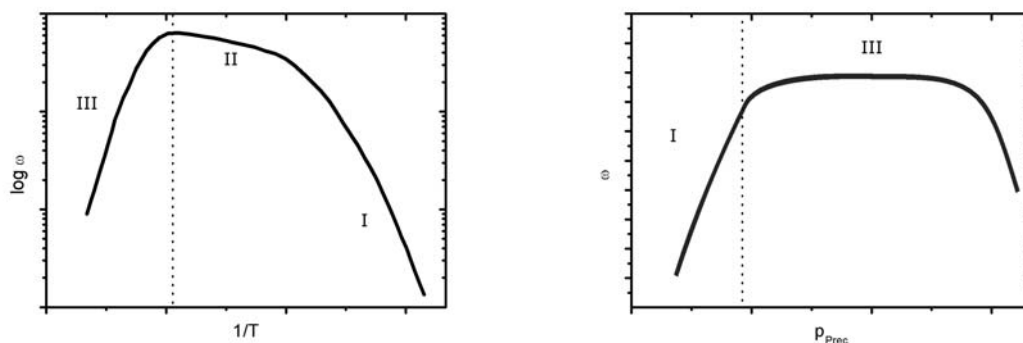


Abbildung 2.1: Charakteristische CVD-Kurven: Filmwachstumsrate ω als Funktion der reziproken Temperatur bzw. des Precursorpartialdrucks

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

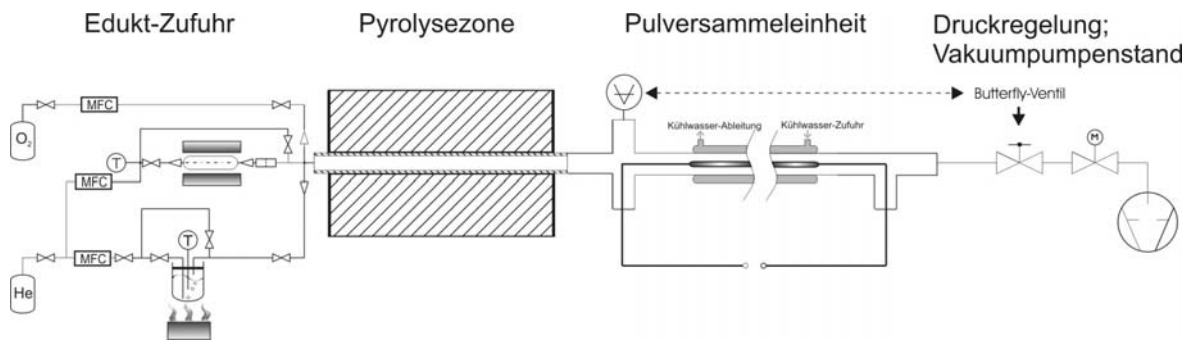


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines CVS-Reaktors nach [Ben1999]

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 Vakuumpumpenstand 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 Pumpenstand

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, wachstartig 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].

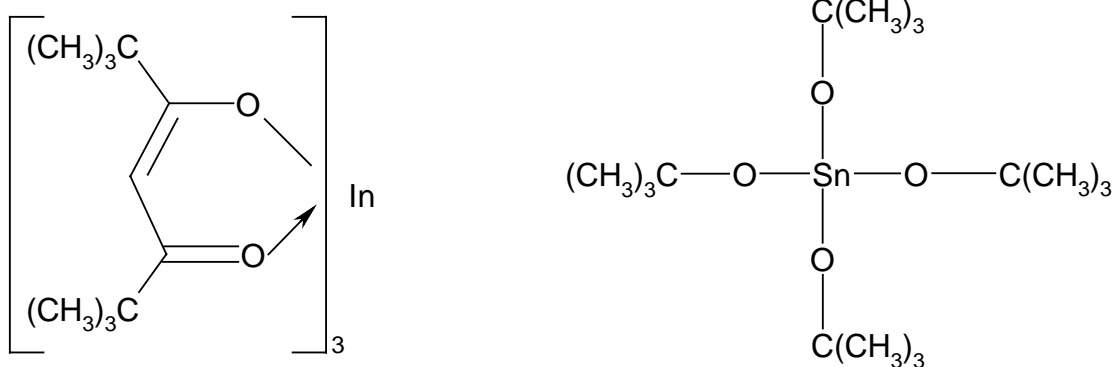


Abbildung 2.3: Strukturformel des $\text{In}-(\text{thd})_3$ (links) und des $\text{Sn}-(t\text{-butoxid})_4$ (rechts)