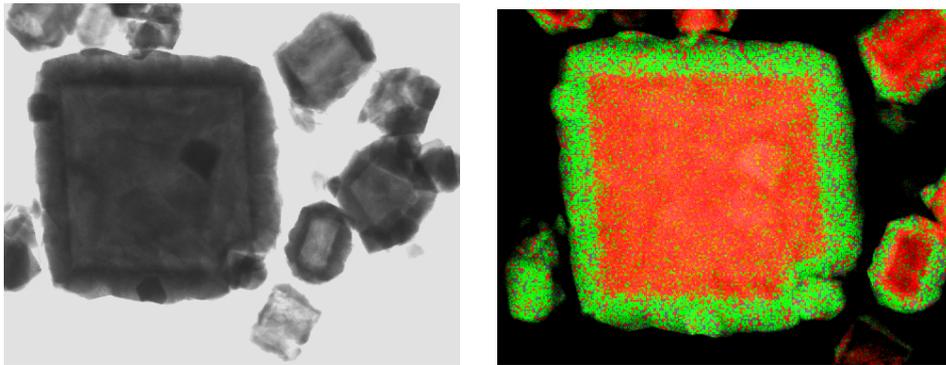


Untersuchungen zur Darstellung von Transparent Conducting Oxides



von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Benjamin Poller
geboren am 07. Juni 1981 in Karl-Marx-Stadt

(2011)

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der Promotion: 07.10.2010

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Binnewies am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover von Mai 2007 bis Februar 2010 angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung des interessanten Themas sowie für seine stetige Gesprächsbereitschaft und die Hilfe bei wissenschaftlichen Fragestellungen.

Prof. Dr. Peter Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich für die Leitung der Disputation.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Edgar Milke für die Durchführung von Messungen am Massenspektrometer.

Der Arbeitsgruppe Binnewies danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre. Besonders hervorzuheben sind hierbei Dr. Lena Müller, Christoph Hoge und Frank Jöge, mit denen man neben viel Spaß auch hervorragend wissenschaftliche Probleme erörtern konnte.

Für die Hilfe bei Fragestellungen zur Rasterelektronenmikroskopie danke ich Herrn Dr. Armin Feldhoff und Frank Steinbach.

Konstantin Efimov danke ich für die Aufnahme von Bildern und EDX-Scans am TEM.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Dr. Lena Müller und Nelly Poller.

Besonders bedanke ich mich bei Isabella Laskowski, die mich mit ihrer Arbeit als HiWi hervorragend unterstützt hat. Ohne ihre Mithilfe wären viele Versuche nicht durchführbar gewesen.

Kurzzusammenfassung

Im Focus dieser Untersuchungen stand die Entwicklung von Verfahren zur Gasphasenabscheidung von *Transparent Conducting Oxides* (TCOs) in Form nanoskaliger Partikel sowie die Charakterisierung der so erzeugten Materialien.

Ein Prozess zur chemischen Gasphasensynthese (CVS) von Fluor-dotiertem Zinn-(IV)-oxid ($\text{SnO}_2\text{:F}$) und Antimon-dotiertem Zinn(IV)-oxid ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) konnte im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden. Durch partielle *in-situ*-Umsetzung des Zinn-Precursors SnBr_4 mit Metallfluoriden oder auch Antimon im Heißwandreaktor, gefolgt von einer Reaktion mit Sauerstoff, kann der Dotierungsgrad im Produkt temperaturabhängig beeinflusst werden. An den so erhaltenen Pulvern konnten spezifische Leitfähigkeiten von bis zu 10^{-2} S/cm für $\text{SnO}_2\text{:F}$ und 10^{-1} S/cm für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ gemessen werden. Eine Variante dieses Prozesses erlaubt die *in-situ*-Erzeugung von SnBr_4 durch Reaktion von Brom-Dampf mit Zinn als integrierten Prozess-Schritt und somit den Zugang zu einer kostengünstigen Herstellung dieser Materialien.

Ausgehend von der Abscheidung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ konnte ein weiteres Verfahren entwickelt werden, dass die Gasphasensynthese von elektrisch leitfähigen Core/Shell-Partikeln ermöglicht. In diesem Prozess können TiO_2 -Partikel in einem CVS-Schritt abgeschieden und mittels CVD mit $\text{SnO}_2\text{:F}$ oder auch $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ummantelt werden. Für $\text{SnO}_2\text{:F}$ -ummantelte Partikel wurde die spezifische Leitfähigkeit exemplarisch zu $8 \cdot 10^{-4}$ S/cm bestimmt, für $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2\text{:Sb}$ -Partikel wurden $4 \cdot 10^{-3}$ S/cm gemessen.

Ein weiteres Gasphasenverfahren ermöglicht die Darstellung von nanoskaligen Zinkoxid-Pulvern durch Umsetzung von Zink-Dampf mit Sauerstoff, bei dem die Partikelmorphologie durch kontrollierte Verdampfung von Aluminium(III)-halogeniden beeinflusst werden kann. Durch zusätzliche Einbringung von Aluminium(III)-acetylacetonat in das Gasphasengemisch kann die elektrische Leitfähigkeit des Zinkoxides unter Ausbildung von Aluminium-dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) erhöht werden.

Stichworte: Transparent Conducting Oxide, TCO, $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ZnO:Al , FTO, ATO, AZO, CVS, Core/Shell-Partikel

Abstract

This work focuses on the development of a process for vapour phase deposition of *transparent conducting oxides* (TCOs) in form of nanoscaled particles as well as the characterization of these materials.

Within this work it was possible to design a procedure which allows chemical vapour synthesis (CVS) of fluorine doped tin oxide and antimony doped tin oxide. The doped tin oxide is prepared in a hot wall reactor by the partial *in situ* reaction of the tin precursor SnBr_4 and a metal fluoride, followed by the implementation of oxygen. For antimony doping the metal fluoride has to be replaced by metallic antimony. The degree of doping is temperature-dependent and can thus be simply controlled. For the electric conductivity of $\text{SnO}_2\text{:F}$ -powders were valued up to 10^{-2} S/cm determined while those for $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ reached up to 10^{-1} S/cm. In a modulation of this process it was possible to produce the SnBr_4 *in situ* out of tin and bromine as an integrated step. This opens an access to lower-cost $\text{SnO}_2\text{:F}$ - and $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -powders.

Based on this procedure a further process, which leads to the production of conductive core/shell-particles from the gas phase, was developed. The titania core-particles were synthesized by CVS followed by a CVD coating step. As shell materials $\text{SnO}_2\text{:F}$ and $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ were successfully introduced. Measurements of the conductivity revealed values of $8 \cdot 10^{-4}$ S/cm for FTO-coated particles while $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -particles showed a value of $4 \cdot 10^{-3}$ S/cm.

In another gas phase process nanoscaled zinc oxide particles were generated by a reaction of zinc vapour with oxygen. The particle morphology could be influenced by adding aluminum halogenide vapour. The additional supply of vaporized aluminum acetylacetonate allowed the synthesis of aluminum doped zinc oxide (ZnO:Al , AZO).

key words: transparent conducting oxide, TCO, $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ZnO:Al , FTO, ATO, AZO, CVS, core/shell-particle

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	5
1 Einleitung	9
2 Theoretische Grundlagen	11
2.1 Kristallbildung	11
2.1.1 Homogene Keimbildung	13
2.1.2 Heterogene Keimbildung	16
2.2 Darstellung nanoskaliger Materialien	18
2.2.1 Darstellungsmethoden	18
2.2.2 Chemical Vapour Synthesis	20
2.2.3 Chemical Vapour Deposition	22
2.3 Transparent Conducting Oxides	24
2.3.1 Geschichte der Transparent Conducting Oxides	24
2.3.2 Elektrische Leitfähigkeit und optische Transparenz - physikalische Hintergründe	26
2.3.3 Transparent Conducting Oxides - Materialien	28
2.3.4 Transparent Conducting Oxides - Anwendungen	34
2.4 TCO-Systeme im Rahmen dieser Arbeit	42
2.4.1 Antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO) und Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO)	43
2.4.2 Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO)	56
2.5 Analytische Methoden	66
2.5.1 Röntgenographische Untersuchungen	66
2.5.2 Elektronenmikroskopie	71
2.5.3 UV-Vis-Spektroskopie	72
2.5.4 Massenspektrometrie	73
2.5.5 Impedanzspektroskopie	74

3	Apparaturen	76
3.1	Apparatur 1	76
3.2	Apparatur 2	78
3.3	Apparatur 3	80
3.4	Apparatur 4	82
4	Fluor-dotiertes Zinn(IV)-oxid - SnO₂:F	85
4.1	Motivation und Zielsetzung	85
4.2	Theoretische Betrachtungen	85
4.3	Konzeptionierung der Versuchsreihen	90
4.4	Allgemeine Versuchsdurchführungen	90
4.4.1	Darstellung von SnO ₂ und SnO ₂ :F unter Verwendung von SnBr ₄ und SnCl ₄	90
4.4.2	Darstellung von SnO ₂ und SnO ₂ :F mit <i>in-situ</i> -Generierung von SnBr ₄	91
4.5	Versuchssequenzen	92
4.5.1	Versuche mit SnCl ₄ und O ₂	92
4.5.2	Vorversuche zur Gasphasenbeladung von Argon mit SnBr ₄	92
4.5.3	Referenzsystem - Umsetzung von SnBr ₄ mit O ₂	93
4.5.4	SnO ₂ :F - Versuche bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit	93
4.5.5	SnO ₂ :F - Versuche bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit	95
4.5.6	SnO ₂ :F - <i>in-situ</i> -Synthese von SnBr ₄ als Prozess-Schritt	96
4.5.7	SnO ₂ :F - Einfluss des Dotierungstemperatur auf Produkteigenschaften	97
4.6	Resultate	98
4.6.1	Versuche mit SnCl ₄ und O ₂	98
4.6.2	Gasphasenbeladung von Argon mit SnBr ₄	99
4.6.3	Referenzsystem - Umsetzung von SnBr ₄ mit O ₂	100
4.6.4	SnO ₂ :F - Versuche bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit	104
4.6.5	Einfluss der Dotierungstemperatur	115
4.6.6	SnO ₂ :F - Versuche bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit	119
4.6.7	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Eigenschaften von FTO-Partikeln	125
4.6.8	SnO ₂ :F - <i>in-situ</i> -Synthese von SnBr ₄ als Prozess-Schritt	129
4.6.9	SnO ₂ :F - Einfluss des Dotierungstemperatur auf Produkteigenschaften	133
5	Antimon-dotiertes Zinn(IV)-oxid - SnO₂:Sb	141
5.1	Motivation und Zielsetzung	141
5.2	Theoretische Betrachtungen	142

5.3	Konzeptionierung der Versuchsreihen	143
5.4	Allgemeine Versuchsdurchführungen	144
5.4.1	Darstellung von SnO ₂ :Sb	144
5.4.2	Darstellung von SnO ₂ :Sb mit <i>in-situ</i> -Generierung von SnBr ₄	144
5.5	Versuchssequenzen	145
5.5.1	Massenspektrometrische Untersuchungen	145
5.5.2	SnO ₂ :Sb - Versuche bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit	145
5.5.3	SnO ₂ :Sb - Versuche bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit	146
5.5.4	SnO ₂ :Sb - Versuche bei ansteigender Dotierungstemperatur	147
5.5.5	SnO ₂ :Sb - <i>in-situ</i> -Synthese von SnBr ₄ als Prozess-Schritt	148
5.6	Resultate	149
5.6.1	Massenspektrometrische Untersuchungen	149
5.6.2	Versuche bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit	151
5.6.3	Versuche bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit	167
5.6.4	Resultate: Versuche bei ansteigender Dotierungstemperatur	183
5.6.5	Resultate: SnO ₂ :Sb - <i>in-situ</i> -Synthese von SnBr ₄ als Prozess-Schritt	189
6	Aluminium-dotiertes Zinkoxid ZnO:Al	194
6.1	Motivation und Zielsetzung	194
6.2	Einführende Betrachtungen	195
6.3	Versuchsdurchführung	198
6.3.1	Versuchssequenzen	199
6.3.2	Versuche mit Aluminium(III)-chlorid und Aluminium(III)-bromid	200
6.3.3	Versuche mit Zink, Sauerstoff, Aluminium(III)-bromid und Aluminium-acetylacetonat	202
6.4	Resultate	203
6.4.1	Umsetzungen von Zink mit Sauerstoff und Aluminiumhalogeniden	203
6.4.2	Versuche mit Zink, Sauerstoff, Aluminium(III)-bromid und Aluminium-acetylacetonat	211
7	Elektrisch leitfähige Core/Shell-Partikel	218
7.1	Motivation und Zielsetzung	218
7.2	Einführende Betrachtungen	219
7.3	Versuchsdurchführung	221
7.4	Versuchssequenzen	222
7.4.1	Versuche mit SnCl ₄ als Zinn-Precursor	222
7.4.2	Versuche mit SnBr ₄ als Zinn-Precursor	223

7.4.3	Versuche zur Variation der elektrischen Leitfähigkeit	224
7.5	Resultate	224
7.5.1	Resultate: Versuche mit SnCl ₄ als Zinn-Precursor	224
7.5.2	Resultate: Versuche mit SnBr ₄ als Zinn-Precursor	228
7.5.3	Resultate: Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit	233
8	Zusammenfassung und Ausblick	237
	Literaturverzeichnis	241
A	Versuchsparameter	254
B	Massenspektren	255
C	Chemikalienverzeichnis	257
D	Verwendete Analysengeräte	258

Kapitel 1

Einleitung

Die Gruppe der Transparent Conducting Oxides bezeichnet oxidische Materialien, die sich neben optischer Transparenz auch durch nahezu metallische, elektrische Leitfähigkeit auszeichnen [1]. Diese Materialien vereinigen Eigenschaften in sich, die sich klassischerweise ausschließen. So stellt die elektrische Leitfähigkeit vorwiegend eine Domäne der nicht-transparenten Metalle dar, während optische Transparenz hingegen zumeist bei ausgesprochen guten Isolatoren wie Gläsern oder auch Diamant zu finden ist. Die Kopplung dieser beiden Eigenschaften in einem Material eröffnet somit den Zugang zu einem breiten Anwendungsspektrum dieser Stoffe. Vor diesem Hintergrund sind Transparent Conducting Oxides in unserer heutigen Zeit in einer Vielzahl von Gebrauchsgegenständen des täglichen Lebens zu finden. So finden diese Stoffe unter anderem bei der Generierung von TFT-Bildschirmen und anderen optoelektronischen Bauteilen, Solarzellen, im Bereich der druckbaren Elektronik sowie bei der Generierung von elektrisch leitfähigen Oberflächenbeschichtungen Anwendung [2, 3, 4, 5].

Derzeitig ist Indium-Zinnoxid ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO) das meist genutzte Transparent Conducting Oxide. In Ermangelung ausreichend konzentrierter Indium-Lagerstätten und des ständig steigenden Bedarfs an Indium zur Produktion von TFT-Bildschirmen ist dieses Metall ständigen Preissteigerungen und -Schwankungen unterworfen. Erschwerend kommt hinzu, dass Schätzungen von einer Erschöpfung der Indium-Ressourcen in den nächsten Jahrzehnten ausgehen. Vor diesem Hintergrund ist die Entwicklung und Optimierung von alternativen Transparent Conducting Oxides und den darauf basierenden Technologien ein wichtiger Schritt zur Lösung dieses Problems.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung von Verfahren zur chemischen Gasphasensynthese (CVS) von Transparent Conducting Oxides in Form nanoskaliger Partikel. Ein erster Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der Abscheidung von Fluor-dotiertem Zinn(IV)-oxid ($\text{SnO}_2:\text{F}$, FTO) und der Charakterisierung dieser Partikel. Aspekte die-

ser Arbeiten sind die Entwicklung eines effizienten und flexiblen Syntheseverfahrens zur Herstellung dieser Partikel sowie die Findung geeigneter Precursoren. Weiterhin werden Einflüsse der Prozessparameter auf die Produkteigenschaften untersucht, so dass eine Herstellung von Partikeln mit maßgeschneiderten Eigenschaften zugänglich wird. Neben diesen Bestrebungen soll der Prozess dahingehend modifiziert werden, dass durch eine kostengünstige *in-situ*-Synthese des Precursors als integrierter Prozess-Schritt die Partikel zu einem Bruchteil der Kosten produziert werden können.

Ausgehend vom Prozess zur Darstellung von FTO-Partikeln soll das Verfahren auf eine Synthese von Antimon-dotiertem Zinn(IV)-oxid ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ATO) übertragen werden. Auch hierbei stehen die Charakterisierung der Materialien, die Beschreibung von Prozessparametern auf die physikalischen Partikel-Eigenschaften und die Integrierung der Precursor-Herstellung in den Prozess im Vordergrund.

In einer Machbarkeitsstudie ist eine Modifizierung des Prozesses zur Synthese von ATO und FTO von Interesse. Nachdem gezeigt wurde, dass die Generierung von ATO- und FTO-Partikeln aus der Gasphase möglich ist, soll das Verfahren dahingehend abgeändert werden, dass die Bildung von Core/Shell-Partikeln aus der Gasphase zugänglich wird. Hierzu sollen in einem Prozess Kernpartikel durch chemische Gasphasensynthese (CVS) erzeugt werden und anschließend durch Chemical Vapour Deposition (CVD) mit einem elektrisch leitfähigem Coating aus $\text{SnO}_2\text{:F}$ oder auch $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ummantelt werden. Als Modellsystem für die Kernpartikel dient in diesem Falle TiO_2 .

Ein vierter Teil dieser Arbeit dient der Entwicklung eines Verfahrens zur Gasphasenabscheidung von Partikeln aus nanoskaligem Aluminium-dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al , AZO). Aspekte dieser Machbarkeitsstudie sind zum Einen die Entwicklung eines hierfür geeigneten, einfachen und flexiblen Verfahrens und zum Anderen die Abscheidung von Partikeln mit möglichst spärlichem Habitus. Hierzu sollen geeignete Precursoren gefunden und gebildete Partikel hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht werden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Hintergründe zur Darstellung nanoskaliger Materialien unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Gasphasensynthesen erläutert. Ein weiteres Augenmerk gilt den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Transparent Conducting Oxides (TCOs). In diesem Kontext werden die unterschiedlichen Materialien sowie ihre speziellen Eigenschaften und Anwendungsgebiete erläutert und ein Einblick in die geschichtliche Entwicklung dieser besonderen Materialgruppe gegeben. Hieran schließt sich eine kurze Einführung in die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden an.

2.1 Kristallbildung

Zum Verständnis der Abscheidung kristalliner Materialien ist nachfolgend eine Einführung in die Keimbildungstheorie gegeben.

Durch Änderung der Zustandsvariablen Temperatur, Druck oder Zusammensetzung kann ein aus einer zuvor stabilen Phase bestehendes Stoffsystem dahingehend beeinflusst werden, dass eine andere Phase stabil wird. Bei Überschreitung der Gleichgewichtskurve im Zustandsdiagramm wandelt sich das System theoretisch unmittelbar und vollständig in die neue, stabile Phase um. Dieses ideale Phasenumwandlungsverhalten wird jedoch bei realen Systemen nicht beobachtet. Im realen System wandelt sich die Phase nicht spontan und sofort in eine neue um, sondern die Ausgangsphase bleibt metastabil unterkühlt oder auch übersättigt erhalten [6]. Bei Betrachtung der Kristallisation aus einer Lösung findet diese erst bei Überschreitung eines Grenzwertes für die Übersättigung oder Unterkühlung unter Bildung von Kristallkeimen der neuen Phase statt. Diese Keime lösen aufgrund schnellen Wachstums den metastabilen Zustand der Übersättigung zugunsten der neuen Phase auf. Dieser Prozess wird als spontane Keimbildung bezeichnet. Da er aus einer homoge-

nen Lösung heraus stattfindet, wird dieser Mechanismus auch als homogene Keimbildung beschrieben [6]. Im Gegensatz hierzu kann Kristallisation ebenfalls an Fremdphasen, wie Staub-Partikeln oder anderen Oberflächen, sowie auch ausgelöst durch elektrische Ladung oder Erschütterung stattfinden, ein Vorgang, der als heterogene Keimbildung bezeichnet wird.

Nach Untersuchungen von OSTWALD [7], sowie MIERS und ISAAC [8] konnte zwischen der Löslichkeitskurve und dem Beginn der spontanen Keimbildung ein definierter, metastabiler Bereich der Übersättigung oder Unterkühlung beschrieben werden, der nach seinen Entdeckern OSTWALD-MIERS-Bereich benannt wurde. Abbildung 2.1 zeigt schematisch ein Löslichkeitsdiagramm mit eingezeichnetem OSTWALD-MIERS-Bereich. Das in der Abbil-

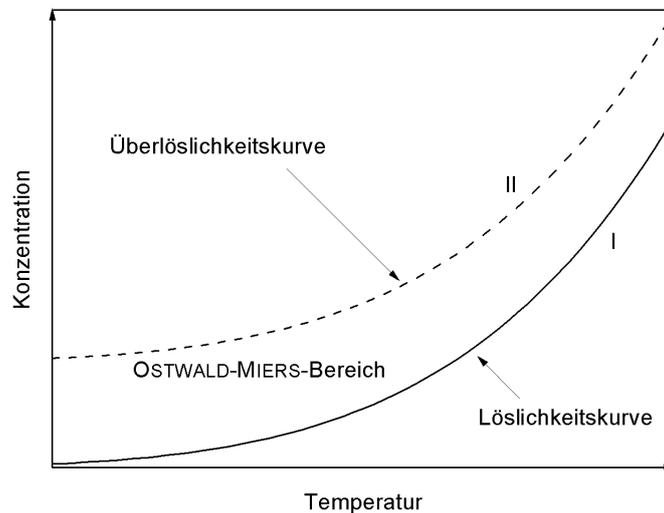


Abbildung 2.1: Schematisches Löslichkeitsdiagramm mit eingezeichnetem OSTWALD-MIERS-Bereich nach [9]

dung vom rechten Seitenrand bis zur mit I gekennzeichneten Löslichkeitskurve markierte Feld beschreibt den Bereich der ungesättigten Lösung. Überschreitet eine Lösung durch weitere Sättigung oder Abkühlung die Löslichkeitskurve, bleibt sie metastabil erhalten. Erst mit Überschreitung der Überlöslichkeitskurve II setzt die spontane Keimbildung ein. Der Bereich zwischen Löslichkeits- und Überlöslichkeitskurve wird als OSTWALD-MIERS-Bereich bezeichnet. Innerhalb dieses Bereiches ist der Übersättigungsgrad der Lösung noch nicht ausreichend zur Bildung neuer Kristallkeime, jedoch wachsen bereits vorhandene. Dieses Phänomen spielt eine bedeutende Rolle bei der Kristallzüchtung, denn es erlaubt das selektive Kristallwachstum ohne zusätzliche Bildung neuer Kristallkeime. Ist jedoch eine

möglichst große Zahl kleiner Kristalle von Interesse, als Beispiel sei hier auf nanoskali-ge Partikel verwiesen, sollte nach diesem Konzept in einer deutlich übersättigten Lösung gearbeitet werden.

2.1.1 Homogene Keimbildung

Die im vorherigen Abschnitt bereits vorgestellte spontane Keimbildung (homogene Keimbildung) wird nachfolgend etwas genauer beleuchtet. Im Mittelpunkt steht hierbei das sie beschreibende physikalische Modell.

Die spontane Bildung eines Keimes aus einer homogenen Lösung ist verständlicherweise mit einer Änderung der Freien GIBBS'schen Enthalpie verknüpft. Diese wird als Freie Keimbildungsenthalpie ΔG_K bezeichnet und setzt sich additiv aus drei Termen zusammen. Der erste Term beschreibt den Beitrag zur Enthalpieänderung durch den Phasenübergang der an der Keimbildung beteiligten Teilchen. Er wird als ΔG_n bezeichnet und ist aufgrund des Überganges in die thermodynamisch stabile Phase negativ. Bedingt durch die Kristallisation wird jedoch eine neue Phasengrenze geschaffen, was die Aufbringung der Grenzflächenenthalpie ΔG_γ erfordert und somit einen positiven Betrag zur Keimbildungsenthalpie beiträgt. Der dritte Term ΔG_E ist aus den Beiträgen von elastischen Kräften zusammengesetzt, die während seiner Bildung auf den Keim einwirken. Dieser (positive) Term ist im Falle der Keimbildung aus einem Fluid zumeist vernachlässigbar klein, spielt jedoch bei der Kristallisation in Gläsern oder kristallinen Materialien eine Rolle. Zusammengesetzt ist die Keimbildungsenthalpie in Gleichung 2.1 dargestellt.

$$\Delta G_K = \Delta G_n + \Delta G_\gamma + \Delta G_E \quad (2.1)$$

Der Betrag des ersten Terms ist abhängig von der Stoffmenge n_K der den Keim bildenden Teilchen, woraus leicht eine Volumenabhängigkeit abgeleitet werden kann. Unter der Annahme der Ausbildung eines kugelartigen Habitus ergibt sich Gleichung 2.2.

$$\Delta G_n = a_1 n_K = a_2 r^3 \quad (2.2)$$

Mithilfe der Proportionalitätsfaktoren a_1 und a_2 aus Gleichung 2.2 ist die molare Freie Enthalpie Δg für die Phasenumwandlung zugänglich: $a_1 = \Delta g = \Delta G_n/n_K$. Die Freie Grenzflächenenthalpie ΔG_γ des Keimes ist proportional zu seiner Fläche, die unter Verwendung des Keimradius r_K beziehungsweise der Teilchenzahl pro Keim n_K als r_K^2 oder auch durch $n_K^{2/3}$ angenähert wird. Weiterhin ist noch ein Einfluss der Oberflächenspannung γ des Keimes zu berücksichtigen. Die Freie Grenzflächenenthalpie berechnet sich nach Gleichung 2.3.

$$\Delta G_\gamma = a_3 \gamma n_K^{2/3} = a_4 \gamma r_K^2 \quad (2.3)$$

Die Abhängigkeit der Freien Keimbildungsenthalpie von der den Anzahl n_K ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Hieraus wird deutlich, dass die Freie Keimbildungsenthalpie ΔG_K

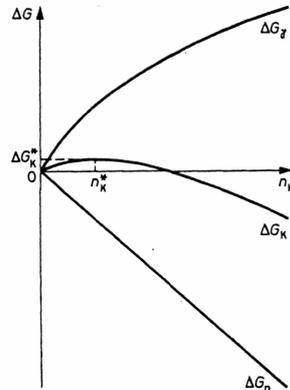


Abbildung 2.2: Beiträge zur Freien Enthalpie als Funktion der Keimgröße [6]

mit zunehmender Keimgröße ansteigt, ein Maximum durchläuft, und anschließend wieder abfällt. Die zum Enthalpiemaximum gehörige Keimgröße wird auch als kritischen Keimgröße n_K^* bezeichnet, während die der kritischen Keimgröße zugeordnete Freie Keimbildungsenthalpie ΔG_K^* als Keimbildungsarbeit definiert wird. Dieser wird die Bedeutung einer Art Aktivierungsenergie der Keimbildung beigemessen. Bis zum Erreichen der kritischen Keimgröße steigt die Freie Enthalpie des Keimes an, ein thermodynamisch instabiler Zustand, der den Zerfall des Keimes mit dem Ziel der Verringerung der Freien Enthalpie begünstigt. Mit Erreichen der kritischen Keimgröße befindet sich das System mit der Umgebung im thermodynamischen Gleichgewicht, so dass weder Zerfall noch Wachstum bevorzugt werden. Erst nach der Überschreitung des Maximums verringert sich die Freie Keimbildungsenthalpie erneut, der Keim wird mit zunehmender Größe stabiler und der Zerfall ist aus thermodynamischen Gesichtspunkten unwahrscheinlich. Vor diesem Hintergrund erklärt sich die Bedeutung der Keimbildungsarbeit für den gesamten Prozess.

Der Betrag der Keimbildungsarbeit ist eine Funktion der Temperatur, ein Zusammenhang der schematisch aus Abbildung 2.3 ersichtlich ist. In dieser Abbildung sind die Verläufe von ΔG_K in Abhängigkeit vom Keimradius r_K für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Temperatur T_e symbolisiert den Schmelzpunkt des Keimes. Da hier kein Maximum bei ΔG_K gefunden wird, werden keine thermodynamisch stabilen Keime gebildet. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur, also einer Annäherung an den Schmelzpunkt und somit einem geringeren Unterkühlungsgrad, der Betrag der Keimbildungsarbeit sowie der kritische Keimradius r_K^* größer werden. Diese Überlegungen erklären auch das Ausbleiben

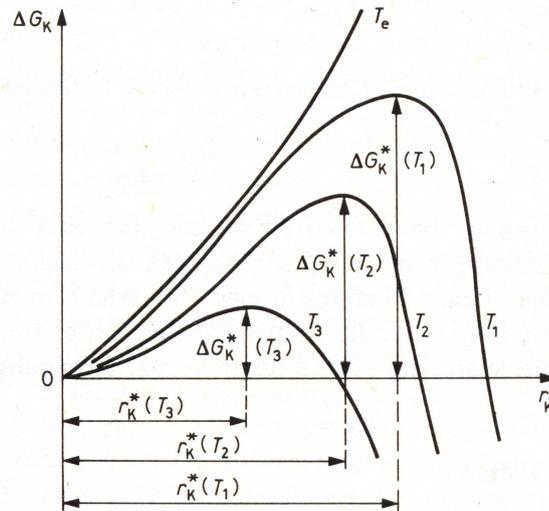


Abbildung 2.3: Freie Keimbildungsenthalpie als Funktion der Keimgröße für verschiedene Temperaturen $T_e > T_1 > T_2 > T_3$ [6]

der Keimbildung innerhalb des OSTWALD-MIERS-Bereiches.

Eine weitere, die Kristallisation stark beeinflussende Größe ist die, erstmals von TAMMANN gemessene Keimbildungsrate J [10]. Sie gibt die Anzahl an wachstumsfähigen Keimen in einer bestimmten Zeit- und Volumeneinheit an [6, 10]. Die Keimbildungsrate wird stark von der Konzentration der Keime mit kritischer Größe c_K^* beeinflusst [11]. Die Berechnung der Konzentration von Keimen einer bestimmten Größe c_K^e erfolgt nach Gleichung 2.4, sie macht die Größenverteilung der Subkeime zugänglich.

$$c_K^e(n_K) = c_1 e^{\frac{-\Delta G_K}{kT}} \quad (2.4)$$

Die Konzentration c_1 beschreibt die Konzentration aller im Volumenelement enthaltener Subkeime. Die Keimbildungsrate wird durch den ARRHENIUS-ähnlichen Ansatz in Gleichung 2.5 beschrieben.

$$J = A e^{\frac{-\Delta G_K^*}{kT}} \quad (2.5)$$

Der Faktor A wird mittels der kinetischen Keimbildungstheorie hergeleitet. Im Focus dieses Konzeptes steht die Betrachtung der Wahrscheinlichkeiten für Anlagerung und Abtrennung einzelner Atome bzw. Moleküle an einen Subkeim. Für den Fall der unterkritischen Keime ergibt sich eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Abtrennung von Teilchen, als für deren Anlagerung. Als Fazit ergibt sich hieraus, dass sich ein Großteil der unterkritischen Keime nach erfolgter Bildung wieder auflöst. Im Falle der Keime mit kritischer Keimgröße ergeben sich für Abtrennung und Anlagerung die gleichen Wahrscheinlichkeiten, während die Anlagerungswahrscheinlichkeit bei Keimen oberhalb der kritischen

Keimgröße überwiegt. Das weitere Wachstum dieser zuletzt beschriebenen Keime wird mit großer Wahrscheinlichkeit stattfinden und sie werden aufgrund ihrer zunehmenden Größe nicht mehr als der Subkeime bezeichnet und in diesem Modell nicht weiter betrachtet. Unter der Annahme eines stationären Zustandes mit einer konstanten Übersättigung, konstanter Anzahl an gebildeten Subkeimen und einer gleichen Zahl der größenbedingt das System verlassenden Keime wird die Zusammensetzung des Faktors A aus Gleichung 2.5 deutlich.

$$J = ZD^+ c_1 e^{\frac{-\Delta G_K^*}{kT}} = ZD^+ c_K^{e^*} \quad (2.6)$$

In Gleichung 2.6 ist die Anlagerungswahrscheinlichkeit durch D^+ an einen kritischen oder überkritischen Keim gegeben, Z stellt den ZELDOVICH-Faktor dar, ein Korrekturfaktor, der die Wahrscheinlichkeit für die Ablösung eines Atomes oder Moleküles vom betrachteten Keim wiedergibt. Sein Beitrag ist jedoch im Vergleich zur Anlagerungswahrscheinlichkeit D^+ zumeist recht klein.

2.1.2 Heterogene Keimbildung

Die heterogene Keimbildung beschreibt den Fall der Keimbildung an einer anderen Phasengrenze. Dieser Prozess wird in zwei Schritte unterteilt. Im ersten Schritt wird die Adsorption von Teilchen aus der übersättigten Phase auf der Oberfläche des Substrats angenommen. Hierauf folgt dann die Bildung eines kritischen Keimes innerhalb der adsorbierten Schicht sowie anschließend dessen Wachstum. Das Verhältnis von Adsorptions- zu Sublimationsenergie übt einen großen Einfluss auf die bei der heterogenen Keimbildung ablaufenden Prozesse aus. Ein im Vergleich zur Sublimationsenergie großer Betrag der Adsorptionsenergie hat zur Folge, dass die Adsorption auf dem Substrat bereits bei ungesättigter Lösung stattfindet. Bei einem höheren Betrag der Sublimationsenergie ist der Adsorptionsschritt gehemmt, eine Keimbildung findet nur im untergeordneten Maße statt. Bei etwa gleicher Adsorptions- und Sublimationsenergie findet Adsorption mit anschließender Diffusion der Teilchen innerhalb des Adsorbates unter heterogenen Keimbildung statt.

Analog zur homogenen Keimbildung wird auch bei diesem Mechanismus eine Änderung der Freien Keimbildungsenthalpie ΔG_K gefunden.

$$\Delta G_K = \Delta G_n + \Delta G_\gamma \quad (2.7)$$

Die mathematische Beschreibung der einzelnen Terme ΔG_n und ΔG_γ erfolgt analog zu denen der homogenen Keimbildung, jedoch sind die Keimgeometrie beschreibende Korrekturen vorzunehmen. In Abbildung 2.4 ist ein Keim in Form eines Kugelsegmentes mit

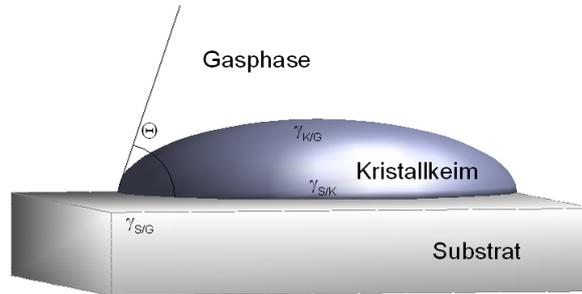


Abbildung 2.4: Keimbildung auf einem Substrat nach [6]

dem Radius r und einem Kontaktwinkel Θ zu sehen. Es werden drei verschiedene Grenzflächenspannungen gezeigt: Zum Einen die Keim-Gas-Grenzflächenspannung $\gamma_{K/G}$, dann die Keim-Substrat-Grenzflächenspannung $\gamma_{K/S}$ sowie die an der Grenzfläche zwischen Substrat und Gasphase gefundene Grenzflächenspannung $\gamma_{S/G}$. Unter Zuhilfenahme der geometrischen Beschreibungen für Kugelsegmente ergibt sich für den Volumenanteil ΔG_n der in Gleichung 2.8 gezeigte Ausdruck.

$$\Delta G_n = \frac{4}{3} \pi r^3 f_1(\Theta) \frac{\Delta g}{V_{\text{mol}}} \quad (2.8)$$

Der geometrische Faktor $f_1(\Theta)$ beträgt $f_1(\Theta) = (2 - 3 \cos \Theta) + \frac{\cos^3 \Theta}{4}$, Δg bezeichnet die Differenz der molaren Freien Enthalpien beider unbegrenzter Phasen, während V_{mol} das Molvolumen symbolisiert.

Die Freie Grenzflächenenthalpie ΔG_γ setzt sich aus den Änderungen von ΔG_γ der Grenzflächen von Kappe und Grundfläche des Kugelsegmentes zusammen. Weiterhin wird die Grenzfläche zwischen Substrat und Gasphase um die Kugelfläche vermindert, ein Beitrag, der ebenfalls Berücksichtigung findet.

$$\Delta G_\gamma = 4 \pi r^2 f_1(\Theta) \gamma_{K/G} + \pi r^2 f_3(\Theta) (\gamma_{K/S} - \gamma_{S/G}) \quad (2.9)$$

Die in Gleichung 2.9 verwendeten geometrischen Faktoren sind wie nachfolgend gezeigt definiert: $f_2 = \frac{1 - \cos \Theta}{2}$ und $f_3 = \sin^2 \Theta$. Bei Auftragung von ΔG_K als Funktion des Keimradius zeigt sich ein der homogenen Keimbildung analoger Verlauf mit einem Enthalpie-Maximum beim kritischen Keimradius r_K^* , jedoch ist die Keimbildungsarbeit bei der heterogenen Keimbildung um den Faktor $f_1(\Theta)$ verringert. Vor diesem Hintergrund wird die häufig auftretende Bevorzugung der heterogenen gegenüber der homogenen Keimbildung bei Abscheidungsprozessen verständlich. Weiterhin erlaubt diese Beobachtung den Schluss, dass heterogene Keimbildung bei tieferen Reaktionstemperaturen realisiert werden kann. Im Focus der selektiven Schichtabscheidung auf Substraten, beziehungsweise der Abschei-

derung von einzelnen Partikeln unter Vermeidung von Schichtabscheidung kommt der Betrachtung der Keimbildungsarbeit eine bedeutende Rolle zu.

Bezüglich der Keimbildungsrate J ergibt sich eine dem Fall der homogenen Keimbildung ähnliche Beschreibung. Die Annahme eines analogen, stationären Zustandes erlaubt die Formulierung des in Gleichung 2.10 dargestellten Ausdrucks.

$$J = K e^{\frac{Q_{ad} - Q_D^{ad}}{kT}} e^{\frac{-\Delta G_K^*}{kT}} \quad (2.10)$$

Hierbei symbolisiert Q_D^{ad} die Aktivierungsenergie der Diffusion im Adsorbat, während Q_{ad} die Adsorptionsenergie darstellt. Der Vergleich der Keimbildungsraten zwischen dem homogenen und dem heterogenen Mechanismus fördert auch hier eine thermodynamische Begünstigung der heterogenen Keimbildung, bedingt durch die geringere Keimbildungsarbeit und eines geringeren Aktivierungsfaktors, zutage.

2.2 Darstellung nanoskaliger Materialien

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die verschiedenen Methoden zur Synthese nanoskaliger Materialien gegeben. Schwerpunkte sind auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gasphasenprozesse gesetzt.

2.2.1 Darstellungsmethoden

Die Darstellung nanoskaliger Materialien erfolgt auf der Basis zweier gegensätzlicher Grundkonzepte. Das „Pull-Down-Konzept“ verfolgt den Ansatz der Zerkleinerung von Bulk-Material bis zu Partikelgrößen im Nanometerbereich. Dieses Konzept findet beispielsweise bei der Herstellung von Nanopartikeln durch Kugelmahlen eines entsprechenden Materials Anwendung. Mit dieser Methode können minimale Partikelgrößen im Bereich von 5 nm - 13 nm realisiert werden, jedoch sind diverse Nachteile mit diesem Verfahren verbunden. So wird beim Kugelmahlen eine meist unerwünschte breite Partikelgrößenverteilung erhalten, gleichzeitig ist der Mahlprozess mit der Einkopplung einer beträchtlichen Reibungsenergie verbunden. Diese ist in manchen Fällen ausreichend, um Diffusionsprozesse oder Phasenumwandlungen innerhalb des Materials hervorzurufen [12].

Das zweite Konzept, das „Bottom-Up-Konzept“, verfolgt den Ansatz des Aufbaues einer nanoskaligen Struktur aus einzelnen Bausteinen wie Atomen, Molekülen, Ionen oder auch Radikalen. Die hierbei verwendeten Prozesse sind vielfältig und werden anhand der Reaktionsmedien in Flüssig- und Gasphasenprozesse eingeteilt. Zur ersten Gruppe werden Sol-Gel-Prozesse gezählt. Die Verfahrensweise ist hierbei die, dass aus einer Lösung gefällte

Keime zu Solen und Gelen reifen, um anschließend einer entsprechenden Weiterverarbeitung zugeführt zu werden. Zum Einen eignen sich die Gele zur Substrat-Beschichtung in Coating-Prozessen, jedoch können auch nanoskalige Pulver durch entsprechende Trocknungsverfahren erzeugt werden. Allen diesen Methoden ist eine nachträgliche Energieeinkopplung zur Umwandlung der gefälltten Spezies in die beispielsweise oxidische Form gemein [13]. Der vorteilhafte, geringe bis moderate Energieverbrauch bei der Fällung wird so oftmals wieder aufgehoben, vor allem, wenn die Calciniierung bei vermindertem Druck durchgeführt wird. Zur Abscheidung von kleinen Primärpartikeln müssen die Synthesen in gering konzentrierten Lösungen durchgeführt werden, die Reinheit der gefälltten Produkte kann aufgrund von Mitfällung beeinträchtigt werden. Neben der kostenintensiven Entsorgung der Reaktionslösungen sind Sol-Gel-Prozesse teilweise recht zeitintensiv, da Keimbildung und Kristallwachstum, bedingt durch die geringe Temperatur, im Vergleich zu Hochtemperatursynthesen länger benötigen.

Unter dem Begriff Gasphasenprozess werden verschiedene Verfahren zusammengefasst, von denen die am weitesten verbreiteten Spray-Pyrolyse, Laser-Ablation, Magneton-Sputtering, Plasma-Prozesse, Chemical Vapour Deposition (CVD) und Chemical Vapour Synthesis (CVS) sind. Diese Aufzählung stellt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit und berücksichtigt auch nicht Kombinationen verschiedener Abscheidungsprozesse.

Die Spray-Pyrolyse ist ein Verfahren, bei dem die Lösung einer Verbindung auf ein zumeist geheiztes Substrat aufgesprüht wird. Ein temperaturbedingtes Verdampfen des Lösungsmittels macht somit Filme der aufgesprühten Verbindung zugänglich [14]. Findet hierbei eine Zersetzung oder eine Reaktion mit einem weiteren Gas zum Produkt statt, wird dies häufig als Reactive Spray Pyrolysis bezeichnet [15]. Eine weitere Variante stellt die Flame-Spray-Pyrolyse dar, bei der die Sprühlösung nicht auf ein Substrat, sondern in einer Flamme versprüht wird. Auf diesem Wege werden nanoskalige Pulver zugänglich [16, 14]. Laser-induzierte Verfahren nutzen Laser-Pulse zum Materialabtrag von einem sogenannten Target, bestehend aus dem abzuscheidenden Material. Durch Abscheidung der vom Target abgetragenen Partikel wird ein nanokristalliner Film auf einem Substrat generiert [12, 17]. Vorteilhaft erweisen sich Laser-Ablationsprozesse zur Verdampfung hochschmelzender Verbindungen, wie beispielsweise TiO_2 und SnO_2 , jedoch wird diese Methode aufgrund der hohen Betriebskosten für wenige, kostenintensive Spezialanwendungen beschränkt bleiben [18]. Neben diesem physikalischen Prozess können auch chemische Reaktionen durch Verdampfung von Precursoren mittels Laser-Pulsen realisiert werden, ein Prozess der als Laser-Pyrolyse bezeichnet wird [12]. Die vaporisierten Precursoren werden anschließend mit weiteren gasförmigen Substanzen unter Produktbildung umgesetzt [16].

Eine zur Laser-Ablation recht ähnliche Methode ist das Magneton-Sputtering. Hierbei wer-

den Targets jedoch nicht mit Laser-Pulsen, sondern mit einem Strahl aus Inertgasionen beschossen, sodass Bruchstücke herausgelöst und anschließend auf einem Substrat abgeschieden werden können. Findet hierbei eine chemische Reaktion mit weiteren Precursoren statt, wird dieser Prozess als Reactive-Sputtering bezeichnet [12].

Eine weitere Form der Energieeinkopplung in Gasphasenprozesse wird durch Zünden von Plasmen realisiert. Die gasförmigen Precursoren werden in das Plasma eingebracht und reagieren dort zum Produkt. Dieses Verfahren erlaubt zum Einen die Herstellung von Partikeln, als auch die Schichtabscheidung auf Substraten [16, 18, 19]. Häufig wird diese Abscheidungsmethode als Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition bezeichnet und zu den CVD-Prozessen gezählt. Neben der Schichtabscheidung sind auch Pulver in Plasma-Reaktoren zugänglich, eine Methode die zum CVS-Prozess gezählt wird

Vor dem Hintergrund, dass im Rahmen dieser Arbeit Synthesen auf Basis von Chemical Vapour Synthesis (CVS) und Chemical Vapour Deposition (CVD) durchgeführt wurden, werden beide Prozesse explizit in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.2.2 Chemical Vapour Synthesis

Die Gasphasensynthese von nanoskaligen Partikeln durch Umsetzung von gasförmigen Precursoren in einem Strömungsrohrreaktor wird als Chemical Vapour Synthesis bezeichnet [20]. Dieses flexible Verfahren erlaubt die Darstellung eines breiten Spektrums an Produkten unter Verwendung eines Großteils der für CVD-Prozesse etablierten Precursoren. Der Aggregatzustand des Precursors spielt hierbei lediglich eine untergeordnete Rolle, da zur Beladung eines Trägergasstromes mit Precursor-Molekülen verschiedene Methoden etabliert sind. So werden flüssige Vorläuferverbindungen gewöhnlich von einem geeigneten Trägergas durchströmt oder durch Versprühen in einer Verdampfungskammer in die Gasphase befördert, während Feststoffe durch Sublimation verdampft, oder als Pulver in Form von Aerosolen der Sublimation zugeführt werden können [18, 20]. Die via CVS zugänglichen Produkte decken den Bereich von metallischen und intermetallischen Nanopartikeln über oxidische Materialien bis hin zu Hydriden, Nitriden und Carbiden ab [12, 18, 20]. Ein weiterer Vorteil dieser Synthese ist die unproblematische Generierung von Multikomponenten-Partikeln durch Einsatz mehrerer Precursoren, so dass beispielsweise dotierte Materialien auf einfachem Wege zugänglich werden [12, 18]. Die Umsetzung der Precursoren findet in Strömungsrohrreaktoren statt, die Einkopplung der zur Reaktion benötigten Energie erfolgt in den meisten Fällen thermisch, kann aber auch beispielsweise über Plasmen realisiert werden [20].

Vor dem Hintergrund, dass CVS-Prozesse nicht in abgeschlossenen Systemen, also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, ermöglicht dieses Verfahren den Zugang zu

Produkten abseits der thermodynamischen Stabilität. Dennoch können Reaktionsbedingungen und zu erwartende Produkte in vielen Fällen anhand thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen abgeschätzt werden.

Die in der Gasphase gelösten Precursoren werden bei Einbringung in den Reaktor einer sehr großen Temperaturerhöhung ausgesetzt, Bedingungen bei denen das Gasphasengemisch thermodynamisch instabil gegenüber der Bildung einer festen Phase ist. Dieser instabile, als chemische Übersättigung bezeichnete Zustand kann anhand von Abbildung 2.1 erklärt werden [18]. Überschreitet der Grad der Übersättigung den OSTWALD-MIERS-Bereich, so findet Keimbildung statt. Bedingt durch den Unterschied der Beträge der Keimbildungsarbeit zwischen homogener und heterogener Keimbildung wird die homogene Keimbildung bei entsprechend hohen Reaktionstemperaturen thermodynamisch bevorzugt, während die Tendenz zu heterogener Keimbildung vernachlässigbar wird [21]. In den meisten Fällen bilden sich innerhalb von Millisekunden Keime, die dann zu wachsen beginnen [18]. Aus Abbildung 2.3 ist ersichtlich, dass die wachsenden Keime jedoch erst eine kritische Keimgröße r_K^* aufweisen müssen, um in den Bereich thermodynamischer Stabilität einzutreten. Weiterhin wird ersichtlich, dass die kritische Keimgröße mit steigender Temperatur zunimmt, ein Umstand, der die relative Anzahl der wachstumsfähigen Keime beschränkt [6].

Die Darstellung möglichst kleiner Partikel erfordert ein kontrolliertes Partikelwachstum bis zur angestrebten Größe. Nach erfolgter Keimbildung und der damit einhergehenden Konzentrationsabnahme der Precursoren in der Gasphasen erfolgt der Eintritt des Systems in den OSTWALD-MIERS-Bereich und somit in die Phase des Kristallwachstums. Die Minimierung des Wachstums kann nunmehr über zwei Ansätze erfolgen, zum Einen durch zusätzliche Konzentrationserniedrigung oder zum Anderen durch Hemmung des Wachstums [18]. Letzterer Ansatz wird in den meisten Fällen durch Temperaturerniedrigung realisiert. Dieser Eingriff in die Reaktion kann zum Einen durch Verkürzung der beheizten Strecke des Reaktors, oder auch durch Zufuhr von kaltem Neutralgas in die Wachstumszone des Reaktors erfolgen. Die Konzentrationserniedrigung lässt sich durch Kontrolle der in Gleichung 2.5 gezeigten Keimbildungsrate J regulieren. Vor dem Hintergrund eines möglichst geringen Wachstums der gebildeten Keime sollte eine möglichst hohe Keimbildungsrate angestrebt werden. Aus Gleichung 2.5 geht hervor, dass für eine Freie kritische Keimbildungsenthalpie ΔG_K^* mit steigender Temperatur eine höhere Keimbildungsrate zu erwarten ist, jedoch ist der Temperaturanstieg ebenfalls an einen Anstieg von ΔG_K^* gekoppelt, wie aus Abbildung 2.3 hervorgeht. Diese Betrachtungen erklären den großen Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße des gebildeten Produktes bei Gasphasenreaktionen [21].

Ein ebenfalls wichtiges Qualitätskriterium ist der Agglomerationsgrad der gebildeten Partikel. So neigen Partikel bei hohen Temperaturen zum Zusammensintern unter Bildung fester Aggregate, die nachträglich nicht aufzubrechen sind. Die Tendenz zur Sinterung kann bis zur Bildung neuer, deutlich größerer, sphärischer Partikel führen. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen werden eher lose agglomerierte Partikel gebildet, die relativ leicht redispergierbar sind [18].

Hinsichtlich der Kristallinität der gebildeten Produkte wird mit steigender Temperatur eine Tendenz zu einem höheren Ordnungsgrad der Kristallbausteine im Gitter beschrieben, was auf eine verbesserte Diffusion zurückzuführen ist [21].

2.2.3 Chemical Vapour Deposition

Der Terminus Chemical Vapour Deposition (CVD) bezeichnet die Gasphasenabscheidung von Filmen nanoskaliger Partikel auf hierfür geeigneten Substraten durch eine chemische Reaktion gasförmiger Precursoren. Der Unterschied zur Physical Vapour Deposition (PVD) besteht darin, dass das als Film abzuscheidende Material chemisch unverändert verdampft und auf dem Substrat abgeschieden wird [22]. Die Bandbreite der abgeschiedenen Filme umfaßt verschiedenste Materialien von Isolatoren, Halbleitern, Metallen, Isolationschichten, Supraleitern, Siliciden, Nitriden, Carbiden bis hin zu organischen Schichten [12, 22]. Chemical Vapour Deposition ist keine spezielle Methode, sondern umfasst eine Vielzahl an Schichtabscheidungsverfahren, die in den meisten Fällen anhand des Arbeitsdruckes, der Art der Energieeinkopplung, über die verwendeten Precursoren, sowie durch besondere Eigenschaften von generierten Produkten unterschieden werden. Nachfolgend wird eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Einteilungen von CVD-Prozessen gegeben. Die erste Kategorie teilt die Prozesse in Low Pressure (LPCVD) und Atmospheric Pressure (APCVD) ein. Anhand der Energieeinkopplung können thermische, Laserinduzierte und Plasma-Prozesse unterschieden werden. Die Precursoren erlauben oftmals noch eine zusätzliche Unterscheidung in Metal Organic CVD (MOCVD) bei Verwendung metallorganischer Vorläuferverbindungen, während beim Einsatz anorganischer Precursoren lediglich von CVD gesprochen wird. Hinsichtlich besonderer Schichtabscheidungsverfahren werden spezielle CVD-Prozesse wie Atomic Layer Deposition (ALD) als Methode zur Abscheidung von Monolagen und verschiedene Epitaxie-Prozesse, von denen das bekannteste die Vapour Phase Epitaxy (VPE) darstellt, als gesonderte Verfahren mit eigenständigen Bezeichnungen vom klassischen CVD polykristalliner und amorpher Filme abgegrenzt [19, 22, 23].

Die Verdampfung der Precursoren erfolgt analog zu CVS-Prozessen, auch die verwendeten Vorläuferverbindungen sind in den meisten Fällen die gleichen.

Der CVD-Prozess kann in verschiedene Schritte zerlegt werden. So bestehen die ersten beiden Schritte aus der Verdampfung der Precursor-Moleküle oder Atome, die dann im zweiten Schritt zumeist von einem Trägergasstrom in die Depositionskammer überführt werden. Nach Kollision mit der Substrat-Oberfläche findet die Adsorption auf der Substratoberfläche statt. Nun können in Abhängigkeit vom Reaktionsmechanismus mehrere Prozesse folgen. Bei einfachen Zersetzungsreaktionen eines einzelnen Precursors schließt sich der Zersetzungsschritt an, während bei der Reaktion mehrerer Vorläuferverbindungen zwei Mechanismen denkbar sind. Unter der Annahme von Reaktionen der an der Oberfläche adsorbierten Teilchen schließt sich nunmehr ein Oberflächendiffusionsprozess der adsorbierten Spezies an, der von einer chemischen Reaktion gefolgt ist. Der zweite Fall beschreibt Fest-Gas-Reaktionen zwischen dem adsorbierten Precursor und einer in der Gasphase befindlichen Substanz, so dass eine konvektions- oder diffusionskontrollierte Kollision zwischen dem adsorbierten und dem gasförmigen Teilchen stattfinden muss. Nach diesem Zusammenstoß schließt sich eine chemische Reaktion zum Produkt an. Im nachfolgenden Schritt vereinen sich die drei möglichen Wege erneut und es kommt zu heterogener Keimbildung oder Kristallwachstum auf dem Substrat. Nach Desorption von gasförmigen Nebenprodukten bildet der Abtransport dieser Nebenprodukte über die Gasphase den letzten Schritt [12, 22].

In Analogie zur CVS findet auch der CVD-Prozess nicht in einem abgeschlossenen System statt, so dass keine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes angenommen werden kann. Unter der Annahme einer hinreichenden Verweilzeit τ der in einem Volumenelement über dem Substrat befindlichen Spezies kann von einer Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht ausgegangen werden. Vor diesem Hintergrund dienen thermodynamische Berechnungen als Hilfsmittel zur Abschätzung der zu wählenden Reaktionsbedingungen [6].

Ein CVD-Verfahren hat die selektive Abscheidung dünner Filme auf einem Substrat zum Ziel. Dies bedeutet, dass die homogene Keimbildung zugunsten ihres heterogenen Pendantes zu unterdrücken ist. Der Vergleich der Keimbildungsarbeiten ΔG_K^* von homogener und heterogener Keimbildung zeigt eine um den Strukturfaktor $f_1(\Theta)$ verminderte Keimbildungsarbeit im heterogenen Mechanismus, was die geringere Energiebarriere dieses Vorganges erklärt [6]. Vor diesem Hintergrund sollten tiefere Reaktionstemperaturen eine Filmabscheidung via CVD den konkurrierenden CVS-Prozess unterdrücken.

2.3 Transparent Conducting Oxides

Die Gruppe der Transparent Conducting Oxides bezeichnet oxidische Materialien, die sich neben optischer Transparenz durch elektrische Leitfähigkeit auszeichnen [1]. Neben der optischen Transparenz für sichtbares Licht, die oftmals ähnlich gut wie die von Glas ausgeprägt ist, weisen diese Materialien gelegentlich nahezu metallische Leitfähigkeit auf [1]. Die Besonderheit ist hierbei in der Kombination der Eigenschaften zu finden, da sich Metalle als Beispiel für gute elektrische Leiter aufgrund der Überlappung der Energiebänder durch eine ausgeprägte Nicht-Transparenz auszeichnen. Bedingt durch die Überlappung erfolgt die Absorption elektromagnetischer Strahlung aus dem gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums, weshalb Metalle als nicht-transparent erscheinen. Optische Transparenz hingegen wird vor allem bei Materialien beobachtet die als ausgesprochen gute Isolatoren bekannt sind. Als Beispiel sei in diesem Zusammenhang auf Diamant und Glas hingewiesen. Der Grund für die hohe optische Transparenz eines Materials ist in seiner meist recht breiten Bandlücke von mindestens 3,1 eV zu finden, was die Absorption von sichtbarer elektromagnetischer Strahlung verhindert [2, 24]. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeit an und mit Transparent Conducting Oxides findet im Spannungsfeld dieser beiden gegensätzlichen Eigenschaften statt.

2.3.1 Geschichte der Transparent Conducting Oxides

Mit der Synthese und Charakterisierung des Cadmiumoxids durch STREINTZ 1902 wurde erstmals ein TCO beschrieben [25]. Die Generierung dünner TCO-Filme auf Basis von Cadmiumoxid wurde fünf Jahre später publiziert [26]. Das erste Patent über ein SnO_2 -basiertes TCO wurde im Jahr 1931 erteilt [27], 1942 erfolgte dann die erste Patentierung eines auf einem Glas-Substrat aufgetragenen dünnen Films, bestehend aus dotiertem SnO_2 [28]. Das Problem der Vereisung von Cockpit-Scheiben in Flugzeugen konnte mithilfe dieser Erfindung bereits während des 2. Weltkrieges gelöst werden, da der transparente, elektrisch leitfähige SnO_2 -Film als Widerstandsheizung zur Entwicklung der sich selbst enteisenden Windschutzscheibe führte. Die beheizte Scheibe verhindert eine Vereisung, ein Verfahren, das bis heute nahezu unverändert angewendet wird [29]. Da diese Neuerung größere Flughöhen erlaubte, was wiederum einen größeren Schutz alliierter Flugzeuge bedeutete, wurde die Erfindung bis zum Ende des 2. Weltkrieges geheim gehalten [3].

In den 1940er Jahren erfolgten die grundlegenden Untersuchungen zur Fluor-, Chlor- und Antimon-Dotierung von SnO_2 . Nachfolgend stand dann die Herstellung noch leistungsfähigerer TCOs im Mittelpunkt der Forschung, Arbeiten, die Ende der 1940er bis Mitte der

1950er Jahre zur Entwicklung des mit Sn^{4+} dotierten In_2O_3 und als Indium-Zinnoxid (ITO) bekannten TCOs führten [30, 31, 32]. Bemerkenswert ist, dass das Anwendungspotential dieser Materialien bereits erkannt wurde, so dass ein beträchtlicher Teil dieser Forschung von Industrieunternehmen durchgeführt und zum Patent angemeldet wurde. Im Jahr 1971 publizierte WASA ein auf Zinkoxid basierendes TCO, das Aluminium-dotierte Zinkoxid (AZO) [33]. Im gleichen Jahr gelang MATSUOKA erstmalig die Herstellung eines Transistors unter Verwendung von Zinkoxid [34]. In der nachfolgenden Zeit wurde dann vorwiegend an der Optimierung hinsichtlich der Ladungsträgerzahl und elektrischen Leitfähigkeit der bereits etablierten TCOs gearbeitet [35]. Ein besonderer Focus wurde hierbei auf die Untersuchung verschiedener Dotierungen von Zinkoxid mit Gruppe-III- und Gruppe-IV-Elementen gesetzt. Erstmals wurde dabei über Dotierungen mit B, Ga, I, Si oder auch mit F berichtet [36, 37, 38]. In den 1990er Jahren rückte dann die Entwicklung ternärer, multinärer und auf Basis fester Lösungen dargestellter TCOs in den Focus der Forschung [35]. Das Ziel dieser Entwicklungen stellte die maßgeschneiderte Fertigung von TCOs mit speziell auf die Anwendung abgestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften dar. Gleichzeitig wurde an der Herstellung p-dotierter transparenter Oxide gearbeitet. Im Rahmen dieser Forschung konnten KAWAZOE und HOSONO 1997 mit dem CuAlO_2 erstmalig ein p-dotiertes TCO vorstellen [24, 39, 40]. Nachfolgend konnten durch gezielte Entwicklungsarbeit SrCu_2O_2 und CuGaO_2 als weitere Vertreter dieser neuen Gruppe der TCOs hergestellt werden [39, 41, 42]. Infolge dieses Durchbruchs war der Weg zur Fabrikation der ersten transparenten p-n-Übergänge geebnet. So wurden dann 2000 und 2003 erstmalig Prototypen von transparenten LEDs und transparenten Transistoren vorgestellt [43, 44]. Vor dem Hintergrund der Mitte der 1990er Jahre einsetzenden Massenproduktion von TFT-Bildschirmen und der damit verbundenen stark gestiegenen Nachfrage an Indium zur ITO-Herstellung, wurden SnO_2 - und ZnO -basierte Transparent Conducting Oxides erneut in den Focus der Forschung gerückt. Das Ziel dieser Arbeiten besteht in der Leistungsoptimierung und Kostenminimierung sowie in der Etablierung dieser Materialien für den Bereich der „Low-Cost-Electronics“. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass neben einer Kostenexplosion für Indium die Indiumressourcen sehr beschränkt sind und somit ein Bedarf an alternativen Materialien mit der Leistungsfähigkeit von ITO geweckt wurde [29, 45]. Neben diesem Ziel sind ebenfalls Bestrebungen zur Entwicklung neuartiger p-dotierter TCOs sowie die Fertigung weiterer transparenter, elektrischer Bauteile mit p-n-Kontakten von Interesse [24]. Das Fernziel dieser Arbeiten besteht in der Realisierung von möglichst vollständig transparenten elektrischen Schaltungen.

2.3.2 Elektrische Leitfähigkeit und optische Transparenz - physikalische Hintergründe

Zur Gewährleistung von elektrischer Leitfähigkeit bei gleichzeitiger optischer Transparenz sind mehrere Kriterien bei der Konzipierung von Transparent Conducting Oxides zu beachten:

Der Leitfähigkeitsmechanismus dieser Materialien kann recht einfach erklärt werden. Eine Grundannahme besteht darin, dass sich die Bandstrukturen von Oxiden, besonders die der Breitbandhalbleiter, dahingehend gleichen, dass die Elektronen des oxidischen Sauerstoffs vorwiegend das Valenzband generieren. Energetisch oberhalb des Valenzbandes befindet sich die Bandlücke, die wiederum vom Leitungsband begrenzt ist. Das Leitungsband wird nach diesem Modell von den Metall-Kationen der Verbindung gebildet. Die n-Dotierung wird durch Implementierung von Defekt-Energie-Niveaus unterhalb des Leitungsbandes erreicht, während bei der p-Dotierung Akzeptor-Niveaus oberhalb des Valenzbandes eingeführt werden [46].

Bei der Wahl der Materialien sind einige wichtige Regeln zu beachten: Die n-Dotierung eines Breitbandhalbleiters erfordert ein Material recht hoher Elektronenaffinität bei gleichzeitig möglichst geringer Bandlücke [46]. Die Breite der Bandlücke darf jedoch ein Minimum von etwa 3 eV nicht unterschreiten, da kleinere Bandlücken die Absorption elektromagnetischer Strahlung aus dem sichtbaren Spektrum bedingen und somit die optische Transparenz des Materials beeinträchtigen [47, 48]. Die Nutzung des BURSTEIN-MOSS-Effektes erlaubt jedoch auch die Verwendung von Materialien mit kleinerer optischer Bandlücke. Dieser Effekt ergibt sich anhand eines in Abbildung 2.5 dargestellten einfachen Bändermodells. In dieser Abbildung ist auf der linken Seite das undotierte Material mit seinem unterhalb der Bandlücke E_{g0} gelegenen Valenzband und dem darüber befindlichen Leitungsband gezeigt. Rechts dagegen ist der gleiche Stoff in dotierter Form dargestellt. In beiden Schemata ist die in den Energiebändern vorhandene Elektronendichte durch graue Einfärbung gekennzeichnet. Der Unterschied zwischen beiden Stoffen besteht darin, dass die Elektronendichte rechts dotierungsbedingt so stark erhöht wurde, dass das FERMI-Niveau in das Leitungsband rutscht. Die hieraus resultierende Bandlücke E_g ist größer als ihr links gezeigt Pendant. Zum Elektronenübergang vom Valenz- in das Leitungsband ist somit im rechts gezeigten Fall eine deutlich höhere Energiebarriere E_g zu überwinden. Dies erlaubt die Erhöhung der effektiven optischen Bandlücke mithilfe des BURSTEIN-MOSS-Effektes [48]. Für das Aluminium-dotierte Zinkoxid sind BURSTEIN-MOSS-Verschiebungen der Bandlücke von 3,2 eV hin zu 3,9 eV bekannt [1].

Eine Eigenschaft, die eng mit der Bandstruktur und der Breite der Bandlücke einhergeht,

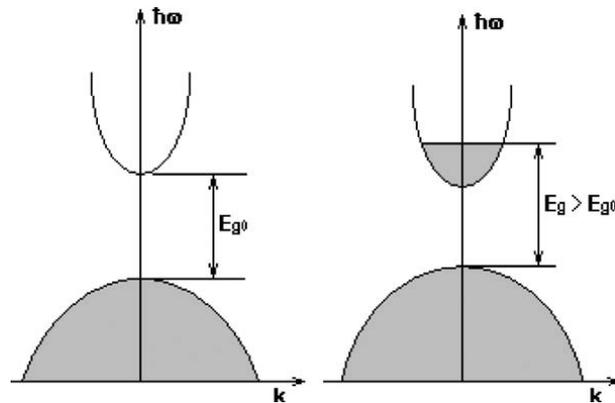


Abbildung 2.5: Schematisches Bändermodell eines undotierten (links) und eines dotierten TCOs mit BURSTEIN-MOSS-Effekt (rechts) [47]

ist die Plasmafrequenz ω_P . Diese gibt die obere Grenze der vom Material absorbierten und reflektierten elektromagnetischen Strahlung an. So gilt für Strahlung mit Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz, dass die Elektronen des bestrahlten TCOs nicht auf diese Stimulation reagieren, das Material absorbiert diese Strahlung nicht und erscheint folglich transparent. Strahlung mit Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz werden vom Material absorbiert und anschließend wieder abgegeben. Die Plasmafrequenzen der meisten TCOs liegen im Bereich der nahen Infrarot-Strahlung [3].

Einige, als Basismaterialien für TCOs verwendete Oxide wie SnO_2 oder auch ZnO sind natürliche n-Halbleiter, die aufgrund von Sauerstoff-Fehlstellen eine geringe Anzahl der dabei freiwerdenden Elektronen an das Leitungsband abgeben. Ein Nachteil dieser Dotierung ist ihre Instabilität, da diese Fehlstellen unter Aufnahme und Reduktion von Sauerstoff eliminiert werden können. Die hierzu genutzten Elektronen stehen dem Leitungsmechanismus verständlicherweise nicht mehr zur Verfügung [46, 49]. Vor diesem Hintergrund erschließt sich die Notwendigkeit der Einführung einer dauerhafteren Dotierung. Im Falle des Zinkoxids finden hierbei vor allem Gruppe-III-Elemente, sowie In^{3+} oder auch F^- Anwendung [35, 46], für SnO_2 eignen sich vor allem F^- oder auch Sb^{3+} [50].

Als weiteres Kriterium ist bei der Konzipierung des TCOs darauf zu achten, dass lediglich Kationen mit gefüllten d-Schalen, also z.B. $3d^{10}$ oder $4d^{10}$ Verwendung finden. Diese Forderung begründet sich aus der Vermeidung von d-d-Bandübergängen, die eine ausgeprägte Farbigkeit des Materials hervorrufen [40, 46].

Neben diesen Kriterien ist ebenfalls auf die Konzentration des Dotanden zu achten, da die Dotierung immer die Gefahr einer Störung des Kristallgitters in sich birgt. Diese Störung kann bei hohen Dotierungsgraden bis zur Phasensegregation führen [1]. Bei der Wahl der Dotierungskonzentration sind drei Faktoren zu beachten: Zum Einen sollte der

Ionenradius des Dotanden möglichst ähnlich dem der ersetzten Gitterspezies sein. Zum Anderen besteht die Gefahr der Bildung von sogenannten „Killer-Defekten“, so dass in n-dotierten Materialien verstärkt Kationen-Fehlstellen gebildet werden, während bei p-Dotierung Anionen-Fehlstellenbildung beobachtet wird. Dieses Phänomen kann als Bestreben des Basismaterials verstanden werden, seine natürliche Struktur beizubehalten und einem dotierungsbedingten Anstieg der Ladungsträgerzahl zu entgehen [46]. Als dritter Faktor ist ein möglicher Wechsel der Oxidationsstufe des Dotanden zu vermeiden, ein Effekt der vor allem beim AZO zum Tragen kommt, da die Bildung von Al_2O_3 gegenüber dem Aluminium-Einbau in das Zinkoxid-Gitter thermodynamisch begünstigt ist [1]. Zur Generierung von idealerweise metallischer Leitfähigkeit sollte die Ladungsträgerdichte nach der Dotierung mindestens 10^{20} cm^{-3} betragen. Hierbei ist von einem nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerzahl und der Dotierungskonzentration auszugehen [2, 51]. Diesem linearen Anstieg schließt sich ein Sättigungsverhalten an, das durch eine konstant bleibende Ladungsträgerzahl bei weiterer Dotierung geprägt ist. Bei weiterer Konzentrationserhöhung des Dotanden resultiert schließlich eine Abnahme der Konzentration der Ladungsträgerzahl, die jedoch noch nicht von Phasensegregation begleitet wird [2]. Die Ladungsträgerzahl ist bei TCOs kein Garant für eine hohe elektrische Leitfähigkeit, da ebenfalls eine ausreichend hohe Mobilität der Ladungsträger gewährleistet sein muß. So wird mit steigender Elektronendichte im Leitungsband verstärkt Elektronenstreuung beobachtet, ein Phänomen, das besonders bei schmalen Leitungsbändern ausgeprägt ist. Dieses Kriterium wird im Falle der n-Dotierung durch eine hohe Dispersion des Leitungsbandes, sowie im Falle der p-Dotierung durch ein hochdisperses Valenzband und der damit verbundenen hohen Beweglichkeit der Elektronenlöcher erfüllt [1, 2, 48].

2.3.3 Transparent Conducting Oxides - Materialien

In ihrer etwa 100jährigen Geschichte wurde eine Vielzahl von Transparent Conducting Oxides entwickelt. Im nachfolgenden Abschnitt wird eine kurze Übersicht über die bisher realisierten Materialien gegeben und eine Einteilung der Materialien in Klassen vorgestellt. Die Gruppe der Transparent Conducting Oxides gliedert sich nach MASON anhand ihrer Struktur in vier Gruppen [2]: Die erste n-dotierte Gruppe zeichnet sich durch tetraedrische Koordination der Kationen aus, die zweite ebenfalls n-dotierte Gruppe wird von Strukturen mit oktaedrischer Koordination der Kationen und deren verwandten binären und ternären Abkömmlingen gebildet, eine dritte Gruppe setzt sich aus linear-kordinierten, p-dotierten Materialien zusammen, während die käfigartigen, wiederum n-dotierten TCOs nunmehr die vierte Familie generieren.

Die erste, tetraedrisch koordinierte Gruppe der Transparent Conducting Oxides wird vor-

wiegend von Materialien auf Basis von Zinkoxid erhalten. Die n-Dotierung kann durch Austausch von Zn^{2+} durchs Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} oder auch bei Anionenaustausch durch F^- erfolgen. Die p-Dotierung von Zinkoxid mit Stickstoff wurde mehrfach publiziert [52], die erfolgreiche Dotierung wird jedoch kontrovers diskutiert und oftmals angezweifelt. Theoretische Berechnungen zeigen jedoch, dass die Stickstoff-Dotierung von Zinkoxid ein nahezu ideales Transparent Conducting Oxide zugänglich machen sollte. Tetraedrische Koordination von Zn^{2+} und Cd^{2+} wird weiterhin in den in der Spinellstruktur kristallisierenden TCOs Cd_2SnO_4 , $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{O}_4$, Zn_2SnO_4 , oder auch im System $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ gefunden. Die elektrische Leitfähigkeit wird in diesen Strukturen jedoch deutlich durch die oktaedrisch koordinierten Indium- oder auch Zinn-Atome dominiert, so dass eine ansteigende Leitfähigkeit mit abnehmendem Anteil von ZnO im System $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ gefunden wurde [53]. Erklärt wird dieser Befund über die im Vergleich zum Wurtzit deutlich größeren Abstände der Zink-Atome in der Spinell-Struktur [54]. Aus diesem Grund werden die leitfähigen Spinelle eher zur oktaedrisch-koordinierten Gruppe gezählt.

Die größte Gruppe der TCOs umfasst die oktaedrisch koordinierten Materialien. Die Basis-Materialien dieser Familie sind Indiumoxid, Cadmiumoxid und Zinn(IV)-oxid. Die Dotierung des in der Bixbyit-Struktur kristallisierenden Indiumoxids mit Sn^{4+} liefert das Indium-Zinnoxid $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Weiterhin sind Dotierungen mit Ti^{4+} und Al^{3+} bekannt [55, 56]. Die Dotierung von SnO_2 erfolgt über Halogenide wie F^- und Cl^- , sowie auch über Sb^{3+} [3]. Das dotierte SnO_2 kristallisiert in der Cassiterit-Struktur, einem Abkömmling des Rutilis. Die Dotierung von SnO_2 mit den Nebengruppenelementen Niob, Tantal und Wolfram unter Bildung transparenter Leiter wurde von AEGERTER publiziert [57]. Das in der Halit-Struktur kristallisierende Cadmiumoxid, als dritter Vertreter dieser Gruppe, wird vorwiegend Indium-dotiert verwendet [58]. Cadmiumoxid spielt aufgrund seiner Toxizität als TCO eine untergeordnete Rolle, lediglich bei der Generierung von ternären TCO-Systemen findet es Verwendung. Nach dieser Vorstellung der binären Basiskomponenten folgt nun ein kurzer Überblick über die Vielzahl der ternären Vertreter dieser Gruppe. In Abbildung 2.6 ist ein Überblick gegeben. Es zeigt sich, dass verschiedene TCOs im Phasenbestand $\text{CdO-InO}_{1,5}\text{-SnO}_2$ hergestellt werden können. So werden neben den definierten Verbindungen wie Cd_2SnO_4 oder CdSnO_3 auch feste Lösungen mit einer gewissen Phasenbreite erhalten. In Abbildung 2.6 sind die festen Lösungen als vertikale Linien dargestellt. Der erste Bereich betrifft das System $\text{CdIn}_2\text{O}_4\text{-Cd}_2\text{SnO}_4$, dessen Verbindungen in der Spinell-Struktur kristallisieren, während die festen Lösungen des Typs $\text{In}_{2-2x}\text{Cd}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ als ein co-dotiertes In_2O_3 in der Bixbyit-Struktur erhalten werden. Die Substitution von In^{3+} durch Cd^{2+} und Sn^{4+} wird durch die nahezu identischen Radien der drei Kationen begünstigt. Die Co-Dotierung erlaubt eine entkoppelte Beeinflussung von Ladungsträger-

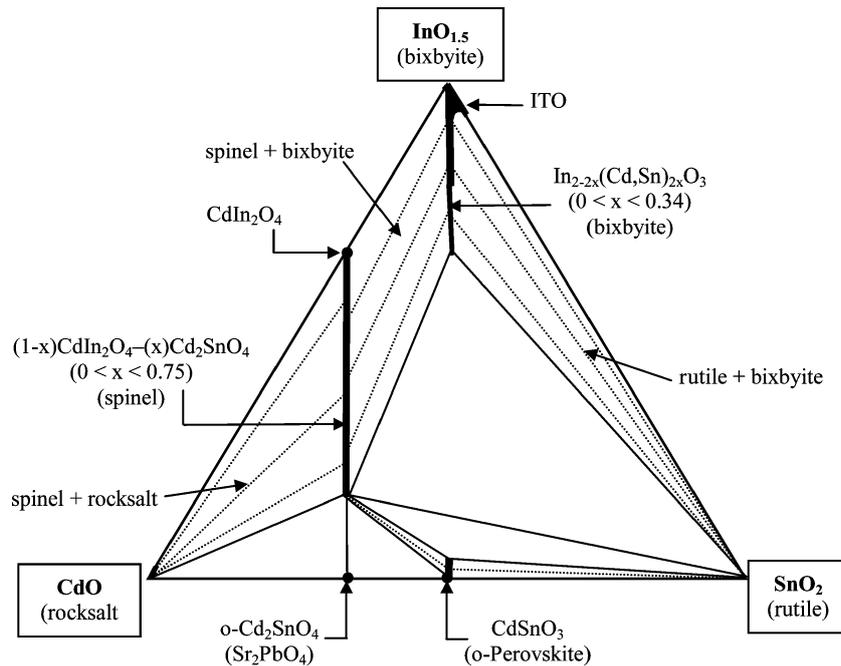


Abbildung 2.6: Phasendiagramm im System CdO-InO_{1,5}-SnO₂ bei 1175 °C [59]

dichte und optischer Bandlücke auf Basis der BURSTEIN-MOSS-Verschiebung [2, 57]. Vor dem Hintergrund der Herstellung erster ternärer Verbindungen und der Möglichkeit zur Entkopplung von optischer Bandlücke und Ladungsträgerzahl rückte eine Erweiterung dieses Effektes in den Focus der Forschung. Diese Materialien erlauben die gezielte Einstellung von chemischer und thermischer Stabilität, sowie auch weiterer physikalischer Eigenschaften. Im Rahmen dieser Bestrebungen wurde eine Vielzahl neuer TCOs im Phasensystem ZnO-SnO₂-CdO-InO_{1,5}-GaO hergestellt, die auszugsweise in Abbildung 2.7 gezeigt werden [45, 48, 57, 60]. Durch Kombination verschiedener binärer und ternärer Verbindungen gelingt der Aufbau von ternären bis hin zu komplexen multinären TCOs. Die Einführung von weiteren Materialien auf Mn, Mg, Co oder anderer Basis erschließt ein nahezu unbegrenztes Gebiet von TCOs mit speziell auf eine Applikation abgestimmten Eigenschaften [35, 45]. Diese zu erwartenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Multikomponenten-TCOs können unter Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung aus denen der binären und ternären Systeme, aus denen sie aufgebaut sind, vorausberechnet werden. Einzelne chemische Eigenschaften gehen mit dem Anteil bestimmter Metallkomponenten einher. So bewirkt beispielsweise ein ansteigender ZnO-Anteil ein verbessertes Ätzverhalten, während eine Erhöhung des SnO₂-Anteils einen gegenteiligen Effekt hervorruft, der sich jedoch ebenfalls in einer Verbesserung der thermischen Stabilität des Materials niederschlägt [45]. Auf Basis dieses „Baukastenprinzips“ gelingt die gezielte Ma-

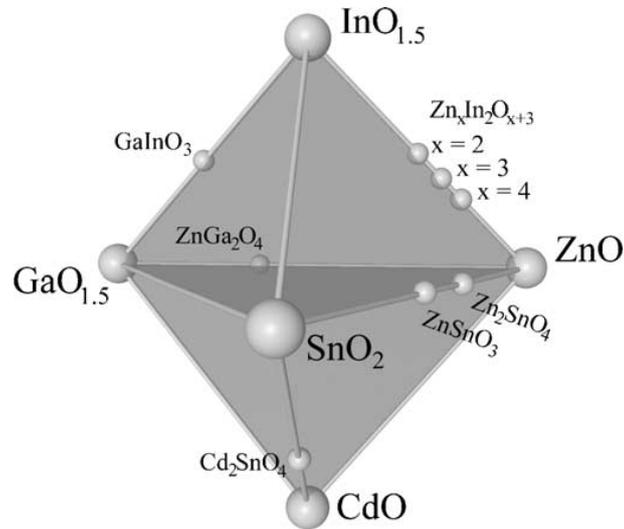


Abbildung 2.7: Phasenbestand im System ZnO-SnO₂-CdO-InO_{1,5}-GaO [57]

terialentwicklung und -optimierung.

Die dritte Gruppe der TCOs besteht aus den linear koordinierten, p-dotierten Materialien. Als erstes p-dotiertes Material wurde 1997 das CuAlO₂ von KAWAZOE und HOSONO publiziert [39, 40]. Besonders erwähnenswert an dieser Verbindung ist, dass die Generierung des Materials einem vorgegebenen Design folgte. Der späte Zeitpunkt der ersten Darstellung eines p-TCOs ergibt sich aus den nachfolgend dargelegten Gründen: Bedingt durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs in oxidischen Materialien wird ein ausgeprägter ionischer Charakter in Metalloxiden gefunden. Das Maximum des Valenzbandes wird vorwiegend von den 2p-Niveaus der O²⁻-Ionen generiert, während das Minimum von den s-Orbitalen des Metalls dominiert wird. Gelingt die Einführung eines positiven Loches in einem solchem Breitbandhalbleiter, ist es aufgrund der ionischen Anziehungskräfte an die Valenzbandkante lokalisiert, so dass ein Wandern des Loches, selbst im elektrischen Feld nahezu unmöglich wird [24, 50]. Die Voraussetzung zur Realisierung einer p-Dotierung ist somit eine Modifizierung der Bandstruktur über eine Reduzierung des ionischen Charakters des Materials, hin zu einer weniger starken Lokalisierung der Löcher [2]. Die Lösung des Problems bestand im Aufbau des Oxides aus Kationen, deren Niveaus eine ähnlich hohe Energie wie die 2p-Orbitale des Sauerstoffs aufweisen. Zur Gewährleistung von optischer Transparenz müssen die Kationen gefüllte d-Schalen besitzen, zwei Anforderungen, die besonders von d¹⁰-konfigurierten Metallkationen erfüllt werden [39]. In Abbildung 2.8 ist eine solche elektronische Konfiguration dargestellt. Es ist ersichtlich, dass durch Interaktion der d-Elektronen im d¹⁰-konfigurierten Kation mit den sechs 2p-Elektronen des

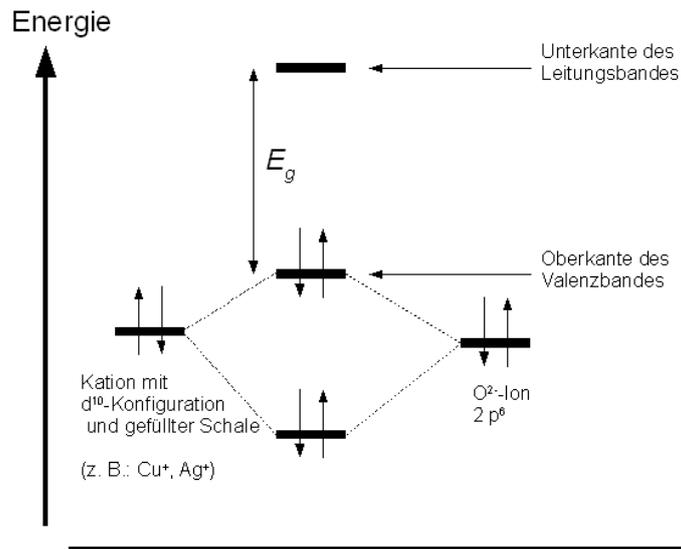


Abbildung 2.8: Bindungsverhältnisse in p-dotierten TCOs nach [40]

O^{2-} -Ionen die Kante des Valenzbandes von den $2p$ -Niveaus des Sauerstoffes in das von Sauerstoff und dem Kation gebildete antibindende Niveau gehoben wird [40]. Aufgrund dieser Vermischung der Orbitale des Kations mit den $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffes wird ein kovalenter Anteil in der Bindung generiert, was wiederum die starke Lokalisierung der $2p$ -Elektronen des Sauerstoffes und die damit verknüpfte Lokalisierung der Löcher im Valenzband vermindert. Diese Anforderungen werden von der $3d^{10}s^0$ -Konfiguration in Cu^+ und $4d^{10}s^0$ -Konfiguration im Ag^+ erfüllt. Die O^{2-} -Ionen können als sp^3 -hybridisiert betrachtet werden, die acht Elektronen dieser Orbitale bilden unter tetraedrischer Koordination vier σ -Bindungen zu den Metallkationen aus [40, 50]. Einhergehend mit diesen als „chemical modulation of the valence band“ (CMVB) bezeichneten Überlegungen musste eine Struktur gefunden werden, welche die Herstellung eines Oxids aus Cu^+ oder Ag^+ erlaubte. Weiterhin musste diese Struktur eine tetraedrische Koordination des Sauerstoffes, sowie eine möglichst niedrige Koordination der Metallkationen erlauben, Vorgaben die von der in Abbildung 2.9 dargestellten Delafossit-Struktur erfüllt werden. Der Delafossit ist aus einem einfach positiv geladenen Kation A, einem dreifach positiven Kation M sowie zwei O^{2-} -Ionen pro Einheit aufgebaut und wird durch die Formel AMO_2 beschrieben. Die in Abbildung 2.9 rot dargestellten Kationen A sind linear von zwei O^{2-} -Ionen koordiniert, während die Kationen M oktaedrisch von O^{2-} koordiniert werden. Jedes Sauerstoff-Atom ist tetraedrisch von den Metall-Ionen umgeben. Auf der Basis der Delafossit-Struktur konnte 1997 mit dem CuAlO_2 (CAO) erstmalig ein p-dotiertes TCO realisiert werden,

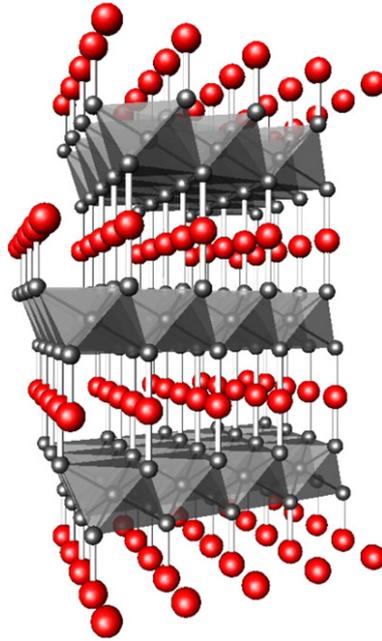
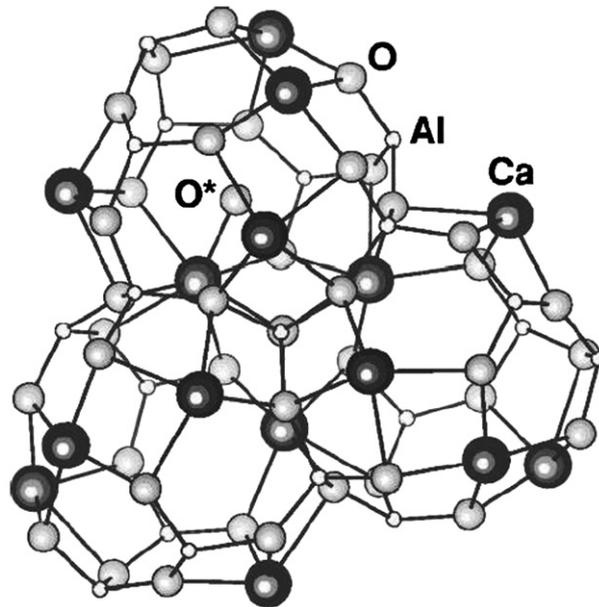


Abbildung 2.9: Delafossit-Struktur [61]

weitere wie CuGaO_2 (CGO) und CuInO_2 folgten (CIO) [24, 39, 40]. In der darauf folgenden Zeit konnte eine beachtliche Zahl dieser TCOs auf Delafossit-Basis synthetisiert werden. Exemplarisch sei in diesem Zusammenhang auf CuScO_2 und CuYO_2 verwiesen [2, 62, 63]. Die p-Dotierung dieser Delafossite erfolgt durch Substitution des Kations M durch einen Akzeptor, so wird zum Beispiel im $\text{CuScO}_2:\text{Mg}$ ein Teil des Scandiums durch Magnesium ersetzt [2]. Basierend auf den Überlegungen zur beschriebenen Modulation des Valenzbandes (CMVB) publizierte KUDO 1998 mit dem SrCu_2O_2 ein weiteres p-dotiertes TCO, welches jedoch nicht in der Delafossit-Struktur kristallisiert [42]. Eine Analogie zu dieser Struktur ist jedoch durch die lineare Koordination von Cu^+ -Ionen von zwei O^{2-} -Ionen gegeben.

Die vierte Gruppe der TCOs besteht aus käfigartigen Materialien. Im Jahr 2002 publizierte HAYASHI ein käfigartiges TCO auf Basis eines mit H^- dotierten Mayenits ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) [64]. Der Mayenit, auch als C12A7 bezeichnet, ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Die Elementarzelle besteht aus zwölf Käfigen, wobei zwei dieser Käfige mit jeweils einem O^{2-} -Ion besetzt sind. Diese O^{2-} -Ionen werden aufgrund ihrer schwachen Bindung an den Käfig auch als freie Sauerstoff-Ionen bezeichnet und können sowohl durch verschiedene Anionen als auch durch Elektronen ausgetauscht werden [24, 65]. Das als Isolator bekannte $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ wird bei hohen Temperaturen einem Wasserstoffstrom ausgesetzt, was eine Einlagerung von H^- in die Käfige zu Folge hat. Das erkaltete, transparent weiße Material zeigt keine elektrische Leitfähigkeit, diese wird erst bei Bestrahlung durch UV-

Abbildung 2.10: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ [46]

Licht erzeugt [2, 64]. Nach Bestrahlung durch UV-Licht verändert sich die Farbe des als $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}$ bezeichneten Mayenits nach gelblich-grün und das Material wird elektrisch leitend. Sowohl die Farbe als auch die Leitfähigkeit bleiben nach Entfernung der UV-Quelle dauerhaft erhalten [24, 64].

2.3.4 Transparent Conducting Oxides - Anwendungen

Auf Basis der Kopplung ihrer besonderen, gegensätzlichen Eigenschaften erschließt sich für die Transparent Conducting Oxides ein breites Applikationsspektrum [1]. So sind TCOs recht häufig als optoelektronische Komponenten in vielen Bereichen des täglichen Lebens zu finden. Weiterhin stellen sie wichtige Schlüsselkomponenten bei der Entwicklung neuer optoelektronischer Bauteile dar. Steigende Anforderungen an diese Materialien erklären die stetige Optimierung von bereits bekannten TCOs und das Interesse an der Entwicklung neuartiger transparenter Leiter.

Eine seit langem etablierte Anwendung besteht in der Herstellung von energie-konservierenden Glasbeschichtungen [3]. Diese Anwendung nutzt das durch Plasma-Resonanz der freien Ladungsträger hervorgerufene Reflektionsvermögen im nahen Infrarot-Bereich. Der Effekt erlaubt die Reflektion von Wärmestrahlung bei gleichzeitiger Transparenz für sichtbares Licht [1]. Vor dem Hintergrund dieser Eigenschaften erschließen sich durch Fabrikation von TCO-beschichtetem Glas hierbei mehrere Anwendungsgebiete: Eines besteht in der Herstellung von energiesparendem Architekturglas, sowie der Verwendung dieser Scheiben

bei der Fabrikation von Automobilen und Flugzeugen [29]. Derartige Scheiben sind zum Innenraum hin mit einem dünnen FTO-Film beschichtet, der die erzeugte Wärmestrahlung reflektiert und somit zu einer Senkung des Energieverbrauches beiträgt. In den heißen Gebieten der Erde findet eine Umkehrung dieses Effektes Anwendung: Hier werden die Fens-
teraußenseiten mit FTO beschichtet, was die Reflektion auftreffender Wärmestrahlung der Sonne bewirkt und so Gebäude oder auch Fahrzeuge isoliert [29]. Der Vergleich zur Doppelverglasung zeigt in beiden Fällen eine stärker ausgeprägte Wärmeisolationswirkung. Eine Variante dieser Anwendung ergibt sich aus der Notwendigkeit der Wärmereflektion in Öfen mit eingebauten Sichtfenstern zum Zwecke der Vermeidung großer Wärmeverluste. Gleichzeitig ist so auch ein Schutz vor Verbrennungen bei Berührung der Fenster möglich. Unter Ausnutzung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials wird die Herstellung von gläsernen Laboröfen mit FTO-basierter Widerstandsheizung möglich. Vor allem für letztere Anwendung ist FTO hervorragend geeignet, da es neben hoher chemischer und thermischer Stabilität, sowie mechanischer Belastbarkeit, besonders kostengünstig zugänglich ist [3]. Es zeigt sich, dass auch die Herstellung von Heizelementen aus ATO möglich ist. Interessant ist, dass mit diesen Heizelementen Temperaturen bis etwa 1000 °C ohne Zerstörung des Materials erhalten werden können. Diese Technik erlaubt die Fabrikation von thermischen IR-Emittern, sowie die verschiedener Ionisationsquellen auf TCO-Basis [66].

Mit zunehmender Bedeutung von Glas als architektonischem Werkstoff und der damit verbundenen vermehrten Sonneneinstrahlung in Gebäude hinein wurde ein Interesse an neuartiger Technologie zur dynamischen Helligkeitsbeeinflussung von Räumen geweckt. Als Antwort hierauf wurden elektrochrome Fenster entwickelt [67, 68, 69]. Der Begriff Elektrochromie beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes, seine Farbe bei Stromfluss zu verändern. In Abbildung 2.11 ist der schematische Aufbau eines solchen elektrochromen Fensters gezeigt. Das Fenster ist besteht aus mehreren Schichten aufgebaut. Die obere und untere Schicht wird von zwei Glasplatten gebildet, diese sind mit einem dünnen TCO-Film überzogen. Einer dieser Filme ist mit dem Elektrochrom kontaktiert, hierbei findet häufig WO_3 Verwendung. Der zweite TCO-Film steht mit einem Ionenspeicher in Kontakt. Als Ionenspeicher kann unter anderem V_2O_5 dienen, eine Verbindung, die durch Interkalation Lithium-Ionen in die Schichtstruktur zu binden vermag. Das Elektrochrom und der Ionenspeicher sind durch einen Elektrolyten getrennt. Zwischen den beiden TCO-Schichten wird bei Bedarf eine niedrige Gleichspannung angelegt. Der fließende Strom bewirkt eine Wanderung der Lithium-Ionen vom Ionenspeicher in das Elektrochrom, welches darauf seine Transparenz zugunsten einer dunklen Färbung aufgibt. Diese stufenlos regelbare Farbigekeit bleibt auch nach Abschaltung des elektrischen Feldes erhalten eine Änderung hin

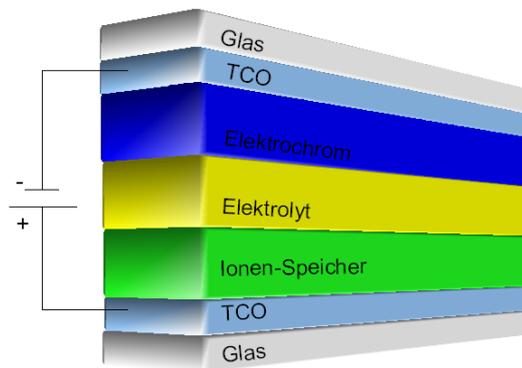


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau eines elektrochromen Fensters nach [67]

zu erneuter Transparenz, wird erst bei Entfernung der Li^+ -Ionen aus dem Elektrochrom realisiert. Diese Entfernung erfolgt durch Umpolung des elektrischen Feldes [70]. Im verdunkelten Modus absorbiert das Fenster teilweise beträchtliche Mengen an Wärmeenergie, ein Umstand, weshalb die Verwendung besonders thermisch stabiler TCOs auf Basis von In_2O_3 oder SnO_2 für diese Anwendung bevorzugt werden. Aufgrund seiner hohen optischen Transparenz und der vergleichsweise geringen Produktionskosten ist FTO hierfür besonders geeignet.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für TCOs stellt die Generierung großflächiger, transparenter Elektroden für die Fabrikation von Flachbildschirmen dar. Diese Applikation bewältigte seit Ende der 1990er Jahre den Weg von der Kommerzialisierung eines Spartenproduktes hin zum großtechnisch gefertigten Massenprodukt des alltäglichen Gebrauchs [1]. Im Bereich der Flachbildschirme finden bevorzugt ITO-beschichtete Glas-Substrate Verwendung [2]. Der grundsätzliche Aufbau eines Flüssigkristall-Displays ist in Abbildung 2.12 zu sehen. Die Rückseite bildet eine mit einem Polarisationsfilter bestückte Glasplatte mit dahinter angeordneter Lichtquelle. Die zweite Seite der Glasplatte ist wiederum mit einzeln ansteuerbaren Kontakten aus Indium-Zinnoxid bestückt. An diese Anordnung schließen sich zwei weitere dünne Glasplatten an, separiert von einer nematischen Phase aus Flüssigkristallen. Diese, als Orientierungsschichten bezeichneten Glasplatten, sind durch Vorbehandlung dahingehend präpariert, dass sie eine bestimmte Orientierung der Flüssigkristalle bedingen. An die äußere Glasplatte schließt sich ein dünner ITO-Film an, der durch eine Passivierungsschicht von einem RGB-Farbfilter-System getrennt ist. Den Abschluß bildet eine weitere Glasplatte mit aufgebrachtem Polarisationsfilter. Dieser ist senkrecht zum ersten Polarisationsfilter angeordnet. Die Lichtquelle durchstrahlt

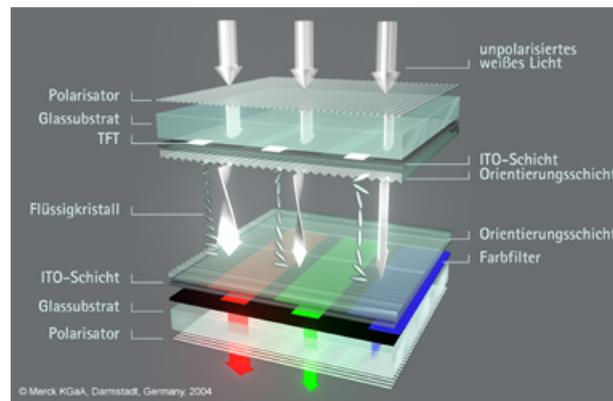


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau eines Flüssigkristall-Displays [71]

die hintere Glasplatte, der Lichtstrahl wird im ersten Polarisationsfilter polarisiert und trifft auf die Flüssigkristalle. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den einzelnen ITO-Kontakten und dem ITO-Film findet eine orts aufgelöste Umorientierung der Flüssigkristall-Phase statt. Der Lichtstrahl erfährt somit in Abhängigkeit vom Ort eine unterschiedlich starke Drehung. Beim Passieren des RGB-Filters wird Farbigkeit in den Lichtstrahl eingekoppelt. Abhängig vom Drehungszustand kann der Strahl den zweiten Polarisator durchqueren und wird als mehr oder weniger heller Bildpunkt sichtbar [29]. Im Rahmen der Fabrikation von Flachbildschirmen stellt das Ätzen feiner Strukturen in eine TCO-Schicht einen wichtigen Arbeitsschritt dar. Weitere Anforderungen an die Dünnschichten sind hohe Transparenz, sehr gute elektrische Leitfähigkeit, sowie eine möglichst geringe Depositionstemperatur. Diesen Anforderungen genügt ITO derzeit am besten [3].

Die Fertigung von Flachbildschirmen auf ITO-Basis erfordert jährlich eine Masse von etwa 100 t Indium. Dieser Wert entspricht der Hälfte der weltweit geförderten Jahresmenge. In Ermangelung von ausreichend konzentrierten Lagerstätten in der Erdkruste wird Indium lediglich als Nebenprodukt bei der Blei- und Zink-Produktion erhalten. Vor diesem Hintergrund erklären sich die kurzzeitigen Preisexplosionen des Indium-Weltmarktpreises nach erfolgtem Aufkauf durch die ITO-produzierende Industrie [29]. Neben diesem instabilen Preis machen auch die schwindenden Indium-Ressourcen die Notwendigkeit von alternativen Materialien für transparente Elektroden in Flachbildschirmen deutlich. Als geeignete Nachfolger werden derzeit TCOs auf Basis von Zinkoxid propagiert [45, 72].

Während der Frontkontakt in klassischen Wafer-Solarzellen von einer hoch dotierten Schicht aus Silicium gebildet wird, wird selbiger in Dünnschicht-Solarzellensystemen von einer dünnen TCO-Schicht gebildet. [3, 73]. Diese Kontaktierung birgt zwei Vorteile in sich: Die gezielte Einstellung der Oberflächentextur erlaubt einen maximalen Lichteinfang durch optimiertes Streuverhalten, während ein hoher Brechungsindex den Weitertransport

des Lichtes an die Silicium-Schichten verbessert, eine Kombination der physikalischen Eigenschaften, die als „Light Trapping“ (Lichteinfang) bezeichnet wird [73, 75, 76]. Diese Modifizierung der Frontelektrode bedingt eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades der Solarzelle [1, 76, 77]. Der schematische Aufbau einer aus amorphen Silicium (a-Si:H) bestehenden Dünnschichtsolarzelle ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Die untere, der Sonne ab-

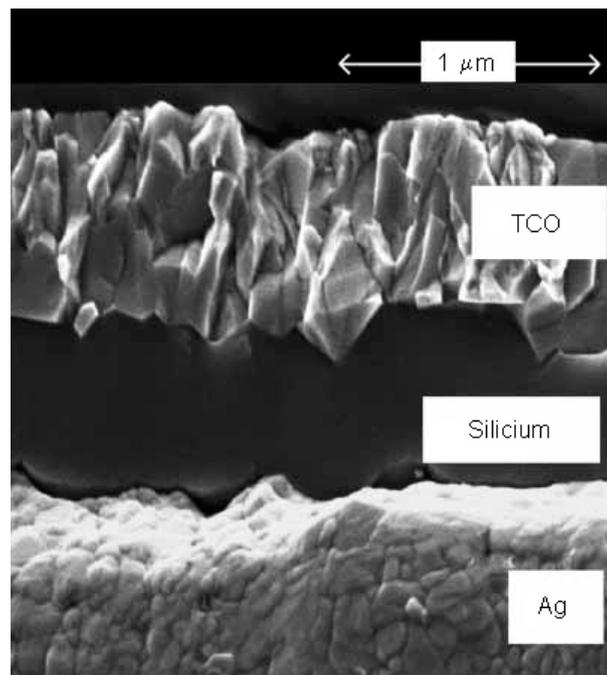


Abbildung 2.13: Aufbau einer a-Si:H-Solarzelle [74]

gewandte Seite, wird von einem Metallkontakt gebildet. Als Material dient hierfür häufig Silber. Diese Silberschicht wird in neueren Modulen (in Abbildung 2.13 nicht gezeigt) von einem TCO-Film bedeckt, der wiederum die aktive Silicium-Schicht, die eigentliche Solarzelle, trägt. Die Silicium-Schicht teilt sich in einen n-dotierten, einen intrinsischen, sowie einen p-dotierten Bereich auf. Zur Kontaktierung ist diese Komponente von einer transparenten Elektrode bedeckt, die wiederum durch eine Glasscheibe vor mechanischer Beschädigung geschützt wird. Die Sonnenstrahlung passiert die äußere Schutzscheibe und trifft auf die Frontelektrode. Durch Aufrauung der Oberfläche dieser TCO-Schicht wird die Lichtstreuung in das Innere der Solarzelle maximiert, während der Brechungsindex des Materials so eingestellt ist, dass ein möglichst optimaler Lichttransport in die aktive, stromerzeugende Schicht erfolgt. Die elektromagnetische Strahlung erzeugt hier ein Elektron-Loch-Paar, eine Ladung, die über Elektroden abgeführt wird. Strahlung, welche die Silicium-Schicht passiert, wird von der Rückelektrode erneut in die aktive Schicht reflektiert, wo dann die Ladungsseparation stattfindet. Die Verwendung von Silber als Rück-

elektrodenmaterial beruht auf seinem hohem Reflexionsvermögen. Wie bereits erwähnt, geht aus Abbildung 2.13 nicht hervor, dass der Rückseitenkontakt in neueren Modellen durch einen TCO-Film vom Silicium separiert ist. Diese Modifizierung erklärt sich aus den Resultaten von Langzeit- und Belastungstests von Solarmodulen: Wärmestrahlung sorgt für eine Ablösung und somit eine schlechtere Kontaktierung des Moduls, ein Effekt, der durch Einführung eines TCO-Filmes (häufig auf ZnO-Basis) unterbunden wird. Weitere positive Eigenschaften dieser Ag/ZnO-Doppelschicht sind ein verbessertes Reflexionsvermögen, sowie eine Minimierung von chemischen Reaktionen zwischen Silber und Silicium [76].

Die Entwicklung der TCO-Schichtsysteme für Dünnschichtsolarzellen stellt eine große Herausforderung dar, da bei der Entwicklungsarbeit eine Vielzahl von Anforderungen hinsichtlich der Materialeigenschaften zu erfüllen sind. Diese Forderungen sind neben geringen Schichtwiderständen eine hohe Transparenz für das Sonnenspektrum, sowie eine hohe Mobilität der Ladungsträger. Weiterhin muß der Brechungsindex die einfallende Strahlung optimal der aktiven Schicht zuführen. Dabei wird die Textur der Oberfläche entweder bereits beim Wachstum des Materials erzeugt oder durch einen nachträglichen Ätzvorgang generiert. Neben geringen Kosten sollte nicht toxisch und in großen Mengen verfügbar sein. Zusätzlich muß das Material thermisch, chemisch und ebenfalls gegenüber Umwelteinflüssen stabil sein [3, 76]. Hinsichtlich der Abscheidungsbedingungen ist zu beachten, dass das TCO bei der Aufbringung von amorphen Silicium mittels Beschichtung im Wasserstoffplasma nicht reduziert wird, während bei der Herstellung des TCO-Filmes in CuInSe₂-Dünnschichtsolarzellen auf niedrige Depositionstemperaturen zu achten ist, so dass die CuInSe₂-Schicht keine Beschädigung erfährt [1]. Im Hinblick auf letztgenannte Forderung sind TCOs auf Basis von Zinkoxid oder auch In₂O₃ bevorzugt, da sie im Gegensatz zu ihren SnO₂-Pendents bei recht niedrigen Temperaturen abgeschieden werden können [3]. Aufgrund der Anfälligkeit gegenüber Säuren oder Basen ist Zinkoxid ebenfalls gut ätzbar, jedoch wirkt sich dieser Umstand negativ auf die chemische Langzeitstabilität des Materials aus. Vorteilhaft an der Verwendung von ZnO ist, dass es chemisch inert gegen Wasserstoffatome ist, die bei der Plasma-Abscheidung von Silicium im Rahmen des Aufbaus von a-Si:H-Solarzellen freigesetzt werden. SnO₂ sowie In₂O₃ reagieren hierbei unter Reduktion des Metalls, was negative Auswirkungen auf elektrische Leitfähigkeit und Transparenz mit sich bringt [73, 76]. Hinsichtlich der Toxizität und des Kostenfaktors sind FTO und AZO als Materialien gegenüber ITO deutlich im Vorteil [3, 78], während thermische Stabilität jedoch bevorzugt bei Indium- und Zinnoxid gegeben ist. Vor dem Hintergrund dieser materialwissenschaftlichen Problemstellung zeigt sich deutlich, dass die Entwicklung neuer, maßgeschneiderter TCOs gerade für den Bereich der Dünnschichtsolarzellen sinnvoll ist.

Nach diesem Einblick in den Bereich der TCO-Schichtsysteme folgt nun eine Vorstellung der ebenfalls vielfältigen Anwendungsgebiete für TCO-Partikel.

Der Bereich der Elektronikindustrie befindet sich seit einigen Jahren in einer Phase des Umbruches. Gerade in den letzten Jahren ist ein ausgeprägter, permanenter Preisverfall für Computer und andere elektronische Geräte zu beobachten. Um dieser wirtschaftlichen Entwicklung standzuhalten, sind Strategien zur Minimierung von Material- und Produktionskosten unerlässlich. Eine radikale Veränderung stellt in diesem Zusammenhang das Feld der druckbaren Elektronik dar [4]. Diese Technologie bietet die Möglichkeit zum Ersatz von kostenintensiven Ausgangsmaterialien und komplexen Produktionsprozessen durch billige Materialien und einfache Abscheidung auf der Basis von Druckverfahren [79]. Mit der Vermeidung von Materialverschnitt durch Stanz- und Ätzzvorgänge trägt dieses Verfahren neben einer Kostenminimierung zur Schonung von Ressourcen bei. Weiterhin eröffnet sich für die Elektronikindustrie mit dem Bereich der „Low Cost Electronics“ ein neuartiges Betätigungsfeld. Es handelt sich hierbei um Produkte mit einer gewissen Speicherkapazität für Daten, die dann bei Bedarf abgerufen werden können. Als Anwendungsbeispiele sind Eintrittskarten mit gespeicherter Zugangsberechtigung für bestimmte Sicherheitsbereiche, die Berechtigung zur Inanspruchnahme verschiedenster Leistungen im Rahmen von Veranstaltungen sowie auch die Bereitstellung von Zugangsdaten für Dienstleistungsangebote von Banken oder anderen Institutionen denkbar. Die Elektronik ist bei diesen passiven Elementen vorwiegend auf Papier oder auch polymeren Werkstoffen gedruckt [80]. Weiterhin erlaubt der Druck elektrischer Bauteile die Entwicklung von flexiblen Bildschirmen auf Basis organischer und anorganischer Feldeffekttransistoren, die beliebig verformbar erhalten werden und so als faltbare Monitore zum Beispiel in Mobiltelefone integriert werden können [5, 80]. Erste Applikationen befinden sich bereits im Erprobungsstadium.

Flexible Monitore sind mittels herkömmlicher, siliciumbasierter Fertigungstechniken nicht realisierbar, da die hierfür abzuschneidenden kristallinen Silicium-Schichten beim Biegen brechen würden. Ein korngrenzenbedingter Anstieg des elektrischen Widerstandes wäre unvermeidbar und würde letztlich zur Unbrauchbarkeit des Monitors führen. Das dritte Einsatzgebiet der druckbaren Elektronik wird im Bereich der RFID-Technik (Radio Frequency IDentification) gefunden. Diese RFID-Tags bestehen aus einem gedruckten Chip und einer ebenfalls aufgedruckten Antenne. Auf dem Chip können Daten per Funksignal gelesen oder auch hinzugefügt werden, eine Möglichkeit, die gerade in der Lebensmittelindustrie Produktionsprozesse für den Verbraucher nachvollziehbar und transparenter gestalten kann. Mit der Option der Produktion von besonders günstigen Chips mit Kosten von weniger als einem Cent pro Stück eröffnet sich die Möglichkeit einer Ablösung des „Bar-Codes“ [81]. Diese Entwicklung brächte eine enorme Vereinfachung des alltäglichen

Einkaufes mit sich. Die Ausstattung eines jeden Produktes mit einem solchen RFID-Tag erlaubt eine Verkürzung der Wartezeiten im Kassensbereich, da die entsprechenden Produkte beim Durchschreiten von selbigem per Funksignal in Sekundenbruchteilen von einem Lesegerät erfasst werden, was eine enorme Zeitersparnis beinhaltet. Weiterhin bietet diese Technik neben einem wirksamen Diebstahlschutz eine einfache und effiziente Möglichkeit zur Inventarisierung und Lagerverwaltung [80]. Die Etablierung der druckbaren Elektronik erfordert eine Vielzahl an Entwicklungsarbeit. So steht unter anderem die Fabrikation geeigneter Substrate und Tinten mit elektrischen Leitern, Halbleitern und Dielektrika sowie die Entwicklung geeigneter Druckverfahren im Focus der Forschung. Eine weitere Herausforderung stellt das Upscaling vom Labormaßstab hin zum industriellen Prozess dar. Im Bereich der druckbaren Elektronik sind erste, auf der Dispergierung nanoskaliger TCO-Partikel basierende, Tinten kommerziell erhältlich [80]. Neben der Verwendung von ITO und dotiertem ZnO sind ebenfalls FTO sowie ATO als Materialien denkbar. Gerade die hohe Mobilität der Ladungsträger, gepaart mit einer ausgeprägten Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen spricht für eine Verwendung von TCO-Materialien auch im Bereich der Low-Cost-Electronics. Ein Nachteil anorganischer Partikel besteht in der geringen Verwachsungsgrad der Partikel, so dass ein dem Druckprozess folgendes Zusammensintern mit dem Ziel der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgen muss [80]. Vorteilhaft erweist sich hierbei die Erniedrigung von Schmelz- und Sintertemperaturen mit abnehmender Partikelgröße bei nanokristallinen Materialien [79, 82, 83]. Idealerweise sollte die Sintertemperatur etwa 150 °C betragen, eine Temperatur die eine Vielzahl polymerer Substrate unbeschadet überstehen. Die Entwicklung polymerer Matrices mit höherer thermischer Stabilität kommt dem ebenfalls entgegen.

Eine weiteres interessantes Anwendungsgebiet der TCOs betrifft die Dissipation von statischer Aufladung von verschiedensten Materialoberflächen. Dieser Bereich deckt eine Vielzahl von Applikationsmöglichkeiten ab. So leiten dünne, transparente TCO-Filme auf der Scheibe eines Fotokopierers die durch Reibung erzeugte elektrostatische Aufladung ab [3]. Der hierzu benötigte minimale Schichtwiderstand liegt im Bereich von $k\Omega$ [73]. Neben der Verwendung von TCO-Filmen sind auch Partikel für diesen Zweck hervorragend geeignet. Diese relativ geringe elektrische Leitfähigkeit ist problemlos durch die Berührung von TCO-Partikeln realisierbar. Ein Vorteil der Verwendung von Partikeln besteht in ihrer Flexibilität: Sie können dispergiert mittels Druckprozess auf eine Oberfläche aufgebracht werden, eine anschließende Sinterung zum Zwecke der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit ist nicht erforderlich, da der Einfluss der durch Korngrenzen bedingten Erniedrigung der Leitfähigkeit vernachlässigbar ist. Ebenso ist die Aufbringung mittels eines Farbauftrages durchführbar. Vor diesem Hintergrund konnten in den letzten Jahren

diverse Patentanmeldungen verwirklicht werden [84, 85, 86, 87]. So können leitfähigen Partikel einer herkömmlichen Pigmentmischung beigemischt werden, ebenso ist aber auch eine Fabrikation von Core/Shell-Partikeln möglich. Hierzu werden die Pigmentpartikel mit einem leitfähigen Oxid als abschließender Schicht überzogen. Der Vorteil der Verwendung von TCOs als leitfähiger Komponente tritt deutlich hervor: Gegenüber Rußen wird keine eigene Färbung eingekoppelt, so dass neben deckenden Farben auch leitfähige Spezialpigmente wie Glanzpigmente erhalten werden können. Weiterhin ist die IR-Absorption von Ruß deutlich stärker ausgeprägt als die der TCOs, so dass mit merklicher Erwärmung der rußhaltigen Schicht gerechnet werden muss, ein Effekt, der bei TCO-basierten Systemen minimiert ist.

Neben leitfähigen Anstrichen besteht auch die Möglichkeit der Einkopplung von elektrischer Leitfähigkeit in polymere Matrices. Auch in diesem Bereich bestehen, in Analogie zu den Pigmenten, zwei Arten der Generierung: So kann auch hier die elektrische Leitfähigkeit durch Zusatz von Rußen oder TCO-Partikeln zu Füllstoffen erhalten werden, oder wahlweise auch durch Ummantelung der Füllstoffpartikel mit dem leitfähigen Oxid. Sowohl bei den Pigmenten, als auch bei den Füllstoffen ist die Dissipation der statischen Aufladung lediglich eine Funktion der Größe der Berührungsflächen der Partikel. Somit ist leicht ersichtlich, dass ein eher flächiger Habitus mit ausgeprägten Kristallflächen der Leistungsfähigkeit des Systems förderlich ist. Die Verwendung sphärischer Partikel hat kleinere Berührungsflächen der Partikel untereinander und somit eine geringere elektrische Performance des Systems zur Folge. So wird verständlich, dass die Verwendung von sphärischen Partikeln einen höheren Füllgrad des Polymers erfordert. Zur Erzeugung eines kompakten Partikelnetzwerkes in einem gefüllten Polymer ist auch eine nachträgliche „Verschweißung“ der Partikel durch die Einwirkung von Mikrowellen denkbar.

2.4 TCO-Systeme im Rahmen dieser Arbeit

Nach dem Einblick in den Bereich der Transparent Conducting Oxides folgt nun eine detailliertere Einführung in die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten TCO-Systeme. Im Focus dieser Betrachtungen stehen zum Einen die verschiedenen Herstellungsverfahren, die Beleuchtung von physikalischen Eigenschaften, sowie die Vermittlung eines Einblickes in den derzeitigen Stand der Forschung. Vor dem Hintergrund der spärlichen Anzahl an Untersuchungen zu TCO-Partikeln werden die physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Materialien vorwiegend anhand der Vielzahl an Publikationen zu TCO-Filmen beschrieben.

2.4.1 Antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO) und Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO)

Ausgehend vom undotierten SnO_2 wird ein kurzer Überblick hinsichtlich verschiedenartig dotierter Varianten gegeben. Den Schwerpunkt bilden jedoch die Dotierungen des Materials mit Antimon oder Fluor unter Generierung von Transparent Conducting Oxides.

Einführung und Phasenbestand

In Abbildung 2.14 ist das Phasendiagramm des Systems Zinn/Sauerstoff dargestellt. Im System Zinn/Sauerstoff werden drei verschiedene Oxide unterschieden, zum Einen das Zinn(II)-oxid SnO , das gemischtvalente Sn_3O_4 und als drittes Material das Zinn(IV)-oxid SnO_2 . Vom SnO sind zwei Modifikationen bekannt, das blauschwarze α - SnO und das metastabile, rote β - SnO . Die Zinn(II)-oxide reagieren unter Disproportionierung zu metallischem Zinn und dem gemischtvalenten Sn_3O_4 , welches wiederum an Luft zu SnO_2 oxidiert wird. Das Zinn(IV)-oxid kristallisiert als tetragonaler Cassiterit, einer zum Rutil isoty-

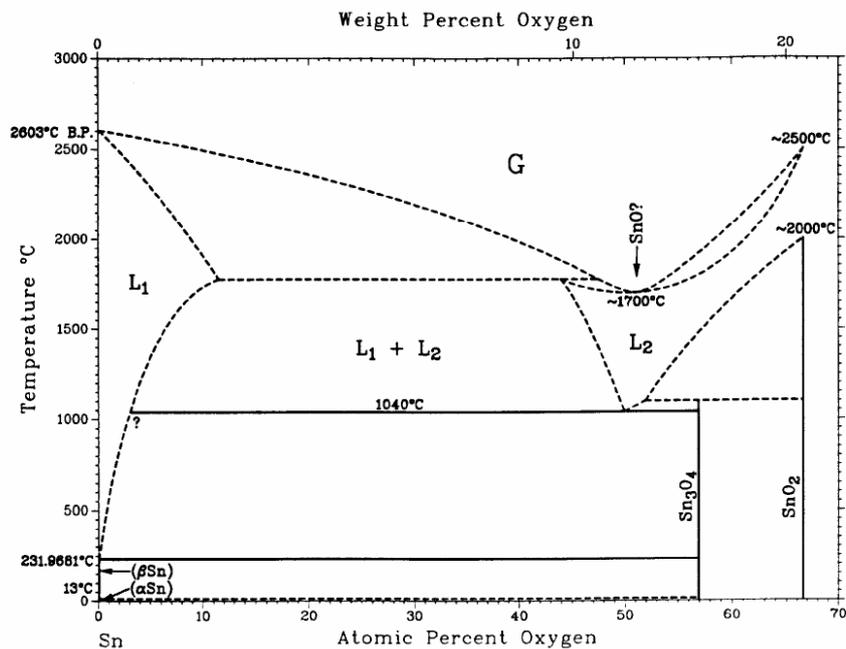


Abbildung 2.14: Phasenbestand im System Zinn/Sauerstoff [88]

pen Struktur. Die Gitterkonstanten a und c des Cassiterits betragen nach BAUR 4,7382 Å und 3,1871 Å, die Elementarzelle mit einem Volumen von $71,5 \text{ \AA}^3$ enthält zwei Formeleinheiten SnO_2 [89]. Chemisch reiner Cassiterit ist ein Isolator, wird jedoch aufgrund von Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter zu einem natürlichen n-Halbleiter. Die Bandlücke von natürlichem Cassiterit wird von KOHNKE mit $E_g \geq 3,54 \text{ eV}$ angegeben [90]. Vor dem

Hintergrund der schwankenden Konzentration an O^{2-} -Fehlstellen geben neuere Quellen Werte von 3,6 eV für die Bandlücke im Cassiterit an [91, 92]. Bedingt durch die Breite der Bandlücke wird eine Absorption von elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich verhindert, wodurch SnO_2 neben seiner halbleitenden Eigenschaft auch optische Transparenz aufweist [47, 48]. Reines SnO_2 findet als Grundstoff für Farbpigmente, als Polier-, sowie auch als Trübungsmittel Anwendung. Dünne SnO_2 -Filme dienen der Wärmeisolierung von Architekturglas und erhöhen dessen Kratzfestigkeit.

Ausgehend von SnO_2 können sowohl die elektrischen, als auch die optischen und mechanischen Eigenschaften des Materials durch Dotierung gezielt eingestellt werden. Auf dieser Basis wird eine Vielzahl von Applikationen des Zinndioxids ermöglicht. Durch geeignete Dotierungen mit In, Cu, Ru, Pd, Pt etc. wird die Sensitivität gegenüber verschiedenen Gasen erhöht, was den weitgefächerten Bereich der Gassensoren auf SnO_2 -Basis eröffnet [93, 94, 95, 96]. Im Gegensatz zu den herkömmlichen, auf glatten SnO_2 -Filmen basierenden Sensoren, liefert HUANG einen Ansatz zur Steigerung der Gassensitivität durch Synthese dünner Filme aus nanokristallinen SnO_2 -Nadeln. Vor dem Hintergrund der deutlich erhöhten Oberfläche ist eine Aktivitätssteigerung des Sensors messbar [97].

Die Dotierung mit den Halogenen Fluor und Chlor sowie mit Antimon führt zu einer deutlichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Auf diesem Wege werden Transparent Conducting Oxides erhalten.

Herstellungsverfahren

Die Herstellung von SnO_2 und dessen dotierter Varianten können über eine breite Palette an Precursoren als auch mittels verschiedenartigster Darstellungsmethoden synthetisiert werden. Nachfolgend wird ein Einblick in die verschiedenen Syntheserouten gegeben.

Als erstes wird in diesem Zusammenhang der Focus auf die verschiedenen CVD-Prozesse gelenkt. Die CVD-Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich der Art der Energie-Einkopplung, so sind neben den thermischen induzierten Prozessen auch Plasmen oder Laser zum Energieeintrag gebräuchlich [96, 97, 98]. Die thermisch induzierten CVD-Abscheidungen finden zumeist im Temperaturbereich zwischen 300 °C bis hin zu etwa 650 °C statt, Umsetzungen bei höheren Temperaturen bis etwa 900 °C sind seltener, werden jedoch auch gelegentlich beschrieben. Die recht moderaten Temperaturen bis 650 °C erklären sich vor dem Hintergrund, dass ein Großteil der CVD-Prozesse bei Restdrücken im Bereich von wenigen mbar durchgeführt wird, während bei der Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition (APCVD) häufig auf höhere Reaktionstemperaturen zurückgegriffen werden muss. Die Precursoren in diesen Synthesen sind vielfältig. So findet neben $SnCl_2$ und $SnCl_4$ [99, 100, 101, 102] mit und ohne Kristallwasser auch eine Vielzahl an Organo-Zinn-

Verbindungen Verwendung. Das Spektrum dieser organischen Moleküle ist weit gefasst und impliziert unter anderem Tetramethylzinn [49], Tetraethylzinn [103], Dibutylzinn-diacetat [104], Mono- und Dibutylzinnchlorid [73] sowie weitere Verbindungen. Selten werden SnBr_4 [96] und SnI_4 [105] verwendet, ebenso wie lediglich in Spezialfällen fluorierte Zinnorganyle als Single-Source-Precursoren genutzt werden [98].

Der jeweilige Zinn-Precursor wird mit einer Sauerstoffquelle zum Oxid umgesetzt. Hierzu dienen zumeist elementarer Sauerstoff [98, 104, 106], Luft [103] oder auch Wasser [73], gelegentlich werden exotischer anmutende Substanzen wie N_2O [96] oder auch O_3 [49] eingesetzt. Zur Dotierung mit Fluor findet zumeist HF [49, 107] Verwendung, seltener werden fluorhaltige organische Verbindungen oder auch Fluor verwendet. Die Dotierung mit Antimon wird zumeist über SbCl_3 und SbCl_5 realisiert, jedoch sind auch Dotierungen mittels metallischem Antimon bekannt [102].

Ein weiteres zur Schichtabscheidung genutztes Verfahren ist die Spray-Pyrolyse. In diesen Prozessen werden Zinn- und Dotierungs-Precursoren in Lösung gebracht und anschließend, mithilfe eines Düsensystems, auf ein Substrat aufgesprüht. Im Regelfall wird das Substrat geheizt, weiteres Heizen nach Aufbringung der Precursoren mit dem Ziel der Vervollständigung der Reaktion ist üblich [14, 108]. In Abwesenheit eines Substrates erlaubt die Spray-Pyrolyse die Generierung von Partikeln. Eine hierzu recht kommerzialisierte Variante stellt die Flame Spray Pyrolyse dar, ein Prozess, bei dem die Precursor-Lösung in einer Flamme versprüht wird. Die im Prozess zu versprühende Lösung besteht recht häufig aus den günstigen Zinn(II)- und Zinn(IV)-chlorid-Hydraten in einer alkoholischen Lösung [109, 110, 111], deutlich seltener werden zinnorganische Reagenzien wie Dimethyldichlorstannan [113] verwendet. Als Lösungsmittel finden meist Alkohole wie Methanol, Ethanol oder auch iso-Propanol Verwendung, aber auch wässrige Gemische sind bekannt [110]. Der Dotierungsgrad des aus dem Abscheidungsprozess resultierenden Produktes wird über die Einstellung eines bestimmten Mischungsverhältnisses zwischen dem gelösten Zinn-Precursor und einem ebenfalls gelösten Dotierungs-Precursor in der zu versprühenden Flüssigkeit eingestellt. Als Fluorid-Precursoren finden häufig NH_4F [108, 112] oder auch HF [109, 113] Anwendung. Die Dotierung mit Antimon erfolgt, wie bei den CVD-Prozessen, zumeist über die Antimonchloride [114, 115].

Neben diesen Gasphasenprozessen wird die Abscheidung von ATO und FTO oftmals auch via Hydrolyse, gefolgt von Sol-Gel-Prozessen, erzeugt. Wie auch bei den vorher beschriebenen Synthesen werden die Halogenide des Zinns hierbei oft als Precursoren eingesetzt [116, 117, 118], jedoch finden ebenfalls metallorganische Verbindungen als Ausgangsmaterial Verwendung [57, 119, 120]. Die Dotierung erfolgt wie auch in Spray-Pyrolyse-Prozessen durch Zusatz der gelösten Precursoren [57, 121, 122]. Nach erfolgter Hydrolyse und Sol-

Gel-Bildung bieten sich diverse Möglichkeiten zur weiteren Verarbeitung der erhaltenen Sole bzw. Gele: Die Trocknung und Calciniierung des Gels erlaubt die Herstellung von Pulvern. Dieser Pfad dient oftmals zur Darstellung von besonders kleinen Partikeln im Größenbereich weniger Nanometer [119]. Ein zweiter Weg bietet sich über die Verwendung der Gele für Dip-Coating-, Spin-Coating- oder auch Spray-Coating-Beschichtungen, gefolgt von anschließender Calciniierung der aufgetragenen Filme [13, 57, 117].

Eine weitere recht häufig eingesetzte Methode, vor allem bei Abscheidung auf temperaturempfindlichen Substraten ist der bei Raumtemperatur durchführbare Sputter-Prozess. Hierbei werden sogenannte Targets aus dotiertem oder auch undotiertem SnO_2 auf einem rotierendem Halter platziert und in einer Vakuumkammer mit einem Strahl aus Ar-Ionen beschossen, so dass Teilchen aus dem Target herausgelöst und mithilfe eines Magnetfeldes fokussiert auf einem Substrat abgeschieden werden. SUN beschreibt auf diesem Wege die Abscheidung von SnO_2 :Sb-Filmen als aktive Schicht eines transparenten Dünschicht-Transistors mittels RF-Magnetron-Sputterings [46, 123]. Beim Reactive-Sputtering hingegen bestehen die Targets häufig aus Zinn und Antimon, entsprechend der angestrebten Stöchiometrie gemischt. Die Verdampfung im Ionenstrahl bei Anwesenheit von Sauerstoff erlaubt die Darstellung des oxidischen Materials auf dem Substrat [124]. Gegebenenfalls kann der abgeschiedene Film zur Optimierung der Kristallisation nach erfolgter Abscheidung calciniert werden [125].

Ein zum Sputter-Prozess ähnliches Verfahren ist die Laser-Ablation, auch als Pulsed Laser Deposition (PLD) bezeichnet, ein Verfahren, bei dem der Material-Abtrag von einem rotierendem Target mithilfe von Laser-Pulsen erfolgt [46]. Die herausgelösten Teilchen werden auf einem zumeist geheizten Substrat abgeschieden, die Präparation der Targets erfolgt analog zum Vorgehen bei Sputter-Prozessen [126].

Neben diesen auch im großtechnischen Maßstab verwendeten Verfahren werden ATO und FTO im Labormaßstab auch auf anderem Wege hergestellt. So beschreibt SHOKR die Elektronenstrahl-Verdampfung von gesintertem SnO_2 :Sb unter Bildung von ATO-Filmen [127, 128]. Neben der Eignung von Plasmen zur CVD-Abscheidung (PECVD) publizierte HUANG eine Möglichkeit zur Bildung von Nanoröhren durch Plasma-Bestrahlung von SnO_2 -Filmen [97]. Im Jahr 2007 gelang WAN die Synthese von SnO_2 :Sb-Nanodrähten auf einer Silicium-Oberfläche durch Umsetzung von Sn und Sb in Anwesenheit von Sauerstoff bei 900°C . Die erhaltenen Drähte zeigten Durchmesser von 30 nm bis 100 nm und Längen von etwa $10\ \mu\text{m}$ [129]. Bei der Electrostatic Spray Deposition (ESD) wird zwischen einer Düse und dem zur Abscheidung bestimmten Substrat eine Hochspannung angelegt, so dass die Tropfen der Precursor-Lösung beim Passieren der Düse polarisiert werden und eine Beschleunigung zum entgegengesetzt aufgeladenen Substrat erfahren [95]. Bei der

Filtered Vacuum Arc Deposition (FVAD), einer Variante des Magnetron-Sputterings, wird ein Zinn-Plasma erzeugt, welches mittels Magnetfeld auf ein Substrat gelenkt wird und mit Sauerstoff zum SnO_2 umgesetzt wird [130]. Neben der Hydrothermalsynthese [131] können FTO und ATO ebenfalls durch Kristallzüchtung [132] sowie durch Sinterung oder Temperung von SnO_2 mit Antimon oder Fluoriden erhalten werden [126].

Die Darstellung von FTO- oder ATO-Partikeln im Rahmen eines CVS-Prozesses wird in der Literatur nicht beschrieben.

Dotierung von SnO_2 mit Antimon und Fluor

Die elektrische Leitfähigkeit von SnO_2 kann durch Dotierung mit Fluorid-Ionen oder auch durch Antimon(IV)-Ionen entscheidend verbessert werden. Beim FTO wird davon ausgegangen, dass F^- einen Teil der Sauerstoff-Positionen im SnO_2 -Gitter besetzt [1, 112]. Der Radius von O^{2-} beträgt $1,22 \text{ \AA}$, während der des F^- -Ions mit $1,17 \text{ \AA}$ angegeben wird [133]. Bedingt durch den kleineren Radius des Fluorid-Ions wird mit steigendem Dotierungsgrad eine Verringerung der Gitterkonstanten in der Struktur gefunden, die in röntgenographischen Untersuchungen verfolgt werden kann [112, 109].

Analog zu diesen Betrachtungen wird bei der Antimon-Dotierung ein Teil der Sn^{4+} -Ionen durch Sb^{5+} substituiert [115]. Der Radius von Sb^{5+} ist mit 60 pm kleiner als der des Sn^{4+} mit 69 pm so dass auch hier eine Verringerung der Gitterkonstante mit steigendem Dotierungsgrad zu erwarten ist [134]. Bei Überschreitung eines Dotierungsgrades von etwa 2 wt\% wiederum wird ein erneuter Anstieg der Gitterkonstanten beschrieben [110]. Untersuchungen von KOJIMA und MULLA zeigen, dass bei diesen Dotierungsgraden neben den Sb^{5+} auch Sb^{3+} in der Struktur gefunden werden [115, 135]. Die Vergrößerung der Gitterkonstanten erklärt sich durch die Implementierung von Sb^{3+} , dessen Radius mit 76 pm deutlich größer als die Radien der Sn^{4+} - und Sb^{5+} -Ionen ist [114, 134]. Einhergehend mit dem Einbau von Sb^{3+} wird eine Blaufärbung von ATO beschrieben, die bei Dotierungsgraden von $0,5 \text{ wt\%}$ einsetzt und bei etwa 3 wt\% zur Bildung nahezu schwarzer Materialien führt [110, 136, 137]. Dieses Verhalten wird von KOJIMA auf die Anwesenheit von Sb^{3+} und Sb^{5+} zurückgeführt, da, bedingt durch einen Elektronen-Transfer zwischen Antimon in beiden Oxidationsstufen, eine Absorption elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich erfolgt. Eine analoge dunkle Färbung wird auch bei anderen gemischtvalenten Spezies von Antimon sowie auch in wässrigen Lösungen der beiden Salze SbCl_3 und SbCl_5 gefunden [138, 139].

Elektrische Eigenschaften

Die n-Dotierung mit Fluor oder Antimon bewirkt eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte n im SnO_2 , so dass eine Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstandes im Material messbar ist. Die Größenordnung der Ladungsträgerdichten bei optimaler elektrischer Leitfähigkeit liegt für undotiertes SnO_2 bei 10^{18} cm^{-3} , für ATO werden Werte von bis zu 10^{20} cm^{-3} angegeben [57, 114]. Hall-Effekt-Messungen an FTO-Schichten ergeben optimale Leitfähigkeit bei Ladungsträgerdichten im Bereich von 10^{20} cm^{-3} bis 10^{21} cm^{-3} [112, 140]. Wird jedoch ein optimaler Dotierungsgrad im Material überschritten, so ist ein erneuter Anstieg des spezifischen Widerstandes ρ zu verzeichnen, obwohl eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte zu verzeichnen ist [102, 112]. Dieser Umstand wird durch eine absinkende Mobilität μ der Ladungsträger begründet, die bei hoch-dotierten TCOs gemessen wird und auf eine vermehrte Elektronen-Streuung an den Dotierungsatomen zurückgeführt wird [57]. Ein Beispiel für dieses Verhalten wird von ELANGOVAN gegeben und ist in Tabelle 2.1 dargestellt: Aus Tabelle 2.1 ist ersichtlich, dass die höchste Mobi-

Tabelle 2.1: Elektrische Eigenschaften von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ bei verschiedenen Dotierungsgraden [114]

(wt%(Sb)/wt%(Sn))/%	$\rho/(10^{-4} \Omega \text{ cm})$	$\mu/(\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$n/(10^{21} \text{ cm}^{-1})$
0,0	46,25	109,52	0,01
2,0	2,86	12,03	1,68
4,0	8,46	2,55	2,89

lität der Ladungsträger beim undotierten SnO_2 mit der niedrigsten Ladungsträgerdichte gegeben ist. Mit Erhöhung des Dotierungsgrades und zunehmender Ladungsträgerdichte wird eine abnehmende Mobilität der Ladungsträger beobachtet. Dies wird auch aus Abbildung 2.15 deutlich. Bei einem Dotierungsgrad von 2 wt% wird ein Minimum bei dem spezifischen Widerstand gemessen, dieser steigt bei höheren Dotierungsgraden erneut an, während sinkende Mobilität bei gleichzeitiger Erhöhung der Ladungsträgerdichte gemessen wird [114]. Aus Abbildung 2.16 ist ersichtlich, dass die geringsten Schicht- und spezifischen Widerstände im Schnittpunkt der in Abbildung 2.15 gezeigten Kurven liegen. Dies unterstreicht die gleichzeitige Notwendigkeit sowohl von einer gewissen Ladungsträgerkonzentration, als auch einer moderaten Mobilität selbiger.

Weitere die elektrische Leitfähigkeit beeinflussende Faktoren sind Elektronen-Streuzentren wie Korngrenzen, unerwünschte Einschlüsse anderer Stoffe, die das Kristallgitter des TCOs stören [109, 140, 128]. Letztere Stoffe sind Zinnfluoride im FTO, aber auch Antimonoxide im ATO, also durch Entmischung entstehende Einschlüsse, oder auch Spezies, die während

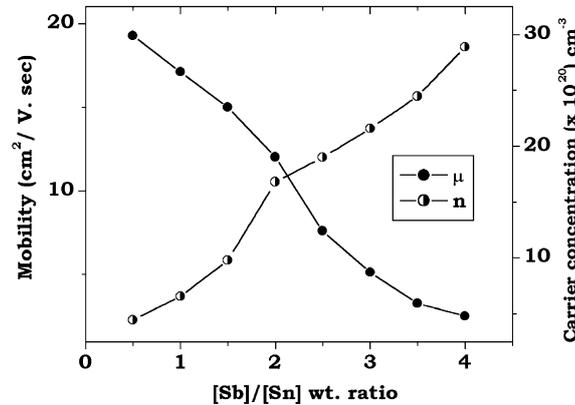


Abbildung 2.15: Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität von der Ladungsträgerdichte für verschiedene Dotierungsgrade in ATO-Schichten [114] Anm.: $[Sb]/[Sn]$ entspricht $(\text{wt}\%(\text{Sb})/\text{wt}\%(\text{Sn}))/\%$

der Darstellung aus Reaktormaterialien oder Substraten herausgelöst werden [126]. Die Charakterisierung dieser Fremdstoffen stellt sich oftmals als problematisch dar, da diese oftmals nicht zur Kristallisation neigen und somit in röntgenographischen Untersuchungen nicht detektierbar sind. In Elementaranalysen können meist nur Fremdionen gefunden werden, da Antimonoxide im ATO beziehungsweise Zinnfluoride im FTO schwer nachzuweisbar sind. Oftmals deutet lediglich eine nicht optimale elektrische Leitfähigkeit auf das Vorhandensein dieser Spezies hin. Ebenfalls erfolgt eine Beeinträchtigung der elektrischen Leitfähigkeit durch Implementierung von Sb^{3+} im Kristallgitter von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Der

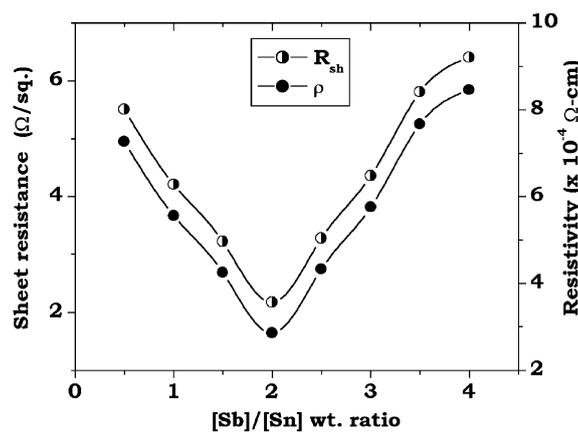


Abbildung 2.16: Abhängigkeit von spezifischem Widerstand ρ und Schichtwiderstand R_{sh} vom Dotierungsgrad an $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Filmen [114] Anm.: $[Sb]/[Sn]$ entspricht $(\text{wt}\%(\text{Sb})/\text{wt}\%(\text{Sn}))/\%$

hieraus resultierende Effekt ist der, dass die Ionen als Akzeptoren wirken und so Elektronen an sich binden, die dem Leitfähigkeitsmechanismus entzogen werden [115]. Vor dem Hintergrund dieser Beobachtungen wird deutlich, dass neben der ausreichend hohen Ladungsträgerdichte weitere Faktoren die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflussen.

Nachfolgend ist ein Einblick hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit von FTO und ATO gegeben. Ein besonderes Augenmerk ist hierbei auf den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und dem dazugehörigen Dotierungsgrad des jeweiligen Materials gesetzt. Die sich hieraus ergebenden, teilweise widersprüchlichen Zusammenhänge deuten auf das Vorhandensein weiterer, vermutlich struktureller Faktoren zur Implementierung einer optimalen Leitfähigkeit hin.

Angegeben sind keine Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ , sondern die Werte des in der Literatur zumeist verwendeten spezifischen Widerstandes ρ , der sich nach Gleichung 2.11 aus dem ohmschen Widerstand R sowie aus dem Verhältnis von Querschnittsfläche A zur Länge l eines Leiters zusammensetzt. Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich dann aus dem Kehrwert des spezifischen Widerstandes.

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.11)$$

Zu Vergleichszwecken sind zuerst Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand von undotiertem SnO_2 aufgeführt, gefolgt von spezifischen Widerständen für die dotierten Materialien. Zusammenfassend sind in Tabelle 2.2 die zu den jeweiligen spezifischen Widerständen gehörigen Ladungsträgerdichten und -Mobilitäten beschrieben.

Der spezifische elektrische Widerstand undotiertem Cassiterit, per Spray-Pyrolyse unter Verwendung von SnCl_4 als Dünnschicht mit einer Schichtdicke von 500 nm abgeschieden, wird von KOJIMA mit $4 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ angegeben [115]. Für eine durch Spray-Pyrolyse erzeugte Schicht mit einer Schichtdicke von 800 nm und Korngrößen von 45,2 nm gibt MOHOLKAR einen spezifischen Widerstand von $5,37 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ an [112]. In einer Publikation von ZHITOMIRSKY wird für eine SnO_2 -Schicht ein nahezu identischer Maximalwert für den spezifischen Widerstand angegeben [130]. Solch geringe spezifische Widerstände stellen jedoch eine Ausnahme für undotiertes Zinn(IV)-oxid dar, da in einer Vielzahl der Veröffentlichungen zumeist spezifische Widerstände in Bereich von $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ angegeben werden [113].

Den optimalen spezifischen Widerstand einer mittels eines zinnorganischen Single Source Precursors abgeschiedenen FTO-Schicht gibt STANLEY mit $5,1 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ an [98]. Erstaunlich ist hierbei, dass die Schicht weniger als 0,05 At% Fluor enthält, während alle höher dotierten Schichten geringere Leitfähigkeiten zeigen. Zu einem hiervon abweichenden Ergebnis kommt BAE, bei der Untersuchung von FTO-Filmen mit Fluorgehalten zwischen 0,1 - 0,5 At%, Schichtdicken von 400 nm, abgeschieden in einem Ozon-unterstützten CVD-

Tabelle 2.2: Spezifischer Widerstand ρ , Ladungsträgerdichten n und Mobilität der Ladungsträger μ für ausgewählte Beispiele

Material	$\sigma/(\Omega \text{ cm})$	$\mu/(\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$n/(\text{cm}^{-3})$	Quelle
SnO ₂	$5,37 \cdot 10^{-3}$	242,88	$5 \cdot 10^{18}$	[112]
SnO ₂	$1,55 \cdot 10^{-2}$	19,24	$2,09 \cdot 10^{19}$	[113]
SnO ₂	$4,6 \cdot 10^{-3}$	109,52	$1,0 \cdot 10^{19}$	[114]
SnO ₂ :F	$1,16 \cdot 10^{-3}$	18	$2,97 \cdot 10^{20}$	[49]
SnO ₂ :F	$3,8 \cdot 10^{-4}$	6,59	$2,49 \cdot 10^{21}$	[112]
SnO ₂ :F	$3,9 \cdot 10^{-4}$	38,01	$4,61 \cdot 10^{20}$	[113]
SnO ₂ :F	$5 \cdot 10^{-4}$	15	$7 \cdot 10^{20}$	[126]
SnO ₂ :F (Pulver)	1 - 2	/	/	[119]
SnO ₂ :Sb	$2,86 \cdot 10^{-4}$	12,03	$1,68 \cdot 10^{21}$	[114]
SnO ₂ :Sb	$8,36 \cdot 10^{-3}$	5,22	$1,38 \cdot 10^{20}$	[140]

Prozess mit Tetramethylzinn als Precursor. Hier sinkt der spezifische Widerstand bis zu einem Dotierungsgrad von 0,3 At% auf einen Wert von $1,16 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ab steigt erneut an. In Analogie zu diesem Ergebnis zeigten Untersuchungen von OMURA an spray-pyrolytisch abgeschiedenen Filmen mit Dimethyldichlorstannan als Precursor ebenfalls bei 0,3 At% einen Minimalwert für den spezifischen Widerstand von $3,9 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Ein undotierter Vergleichsfilm weist hingegen einen spezifischen Widerstand von $1,55 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ auf [113]. Filme mit 700 nm Schichtdicke, die unter Verwendung von SnCl₄ als Precursor in einem thermischen CVD-Verfahren abgeschieden wurden, zeigen einen optimalen spezifischen Widerstand von $2,9 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ bei einem Fluorgehalt von 4 At% der mittels EDX bestimmt wurde [101]. Einen spezifischen Widerstand von $5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ konnte an Filmen, die unter Verwendung von Targets, bestehend aus 90 % SnO₂ und 10 % SnF₂ durch Pulsed Laser Deposition dargestellt wurden, gemessen werden [126]. Bei der Abscheidung von SnO₂:F-Schichten mit Dotierungsgraden zwischen 0 und 40 wt% Fluor, hergestellt durch Spray-Pyrolyse mit SnCl₄ · 5 H₂O und NH₄F als Precursoren, beschreibt MOHOLKAR für eine Schicht mit 20 wt% F⁻ einen minimalen spezifischen Widerstand von $3,8 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [112].

Wie eingangs beschrieben, beeinträchtigen Korngrenzeneffekte die elektrische Leitfähigkeit in besonderem Maße. So ergeben sich für nanokristalline FTO-Pulver im Vergleich zu Filmen nahezu gering ausgeprägte elektrische Leitfähigkeiten. HAN berichtet für Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 12 nm und einem Dotierungsgrad von 2 - 3 At% F⁻ einen spezifischen Widerstand von 1 - 2 $\Omega \text{ cm}$ [119].

Anhand dieser teilweise stark widersprüchlichen Ergebnisse wird deutlich, dass die elek-

trische Leitfähigkeit von FTO nur bedingt vom Dotierungsgrad abhängt. Als besonders wichtig scheint sich ein möglichst ideales Verhältnis von Ladungsträgermobilität zu Ladungsträgerdichte herauszustellen, wie aus Tabelle 2.2 deutlich wird. Umfassende Untersuchungen der diese Eigenschaften bedingenden Faktoren sind in der Literatur nicht beschrieben. Ein weiteres analytisches Problem wird nach der Vorstellung der Daten für das ATO erörtert.

In Analogie zum FTO zeigt sich auch bei $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ kein einheitlicher Trend hinsichtlich des Dotierungsgrades und der daraus resultierenden elektrischen Leitfähigkeit.

Die von OUTEMZABET gefundene Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Dotierungsgrad bei $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schichten ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Die in einem CVD-

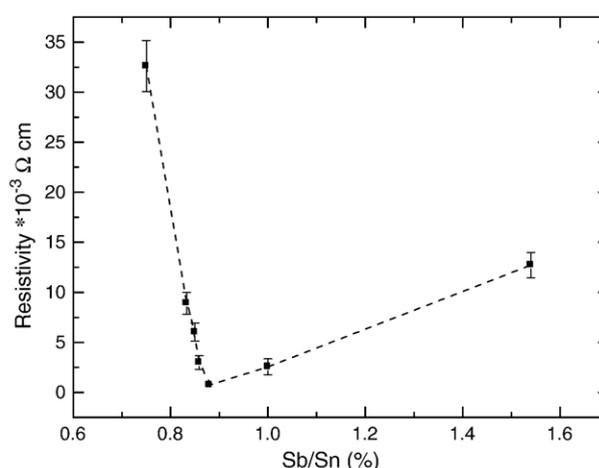


Abbildung 2.17: Abhängigkeit des spezifische Widerstandes vom Dotierungsgrad mit Sb in ATO-Filmen verschiedener Zusammensetzung [102]

Prozess unter Verwendung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abgeschiedenen Filme weisen Schichtdicken von 150 nm und mittleren Korngrößen von 20 nm auf. Bis zu einem Dotierungsgrad von 0,88 At% wird eine kontinuierliche Abnahme des spezifischen Widerstandes auf einem Minimalwert von $6 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ gemessen, eine weitere Erhöhung des Dotierungsgrades verursacht einen erneuten Anstieg des spezifischen Widerstandes. Ein analoges Ergebnis wird von ELANGO VAN an durch Spray-Pyrolyse synthetisierten Schichten gefunden, die ebenfalls unter Verwendung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt wurden [110]. An einem aus ATO-Nanodrähten gepressten Film mit mittleren Draht-Querschnitten von 63 nm und Längen von etwa $1,3 \mu\text{m}$ konnten spezifische Widerstände von bis zu $4,09 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ an einzelnen Drähten nachgewiesen werden [129]. Einen minimalen spezifischen Widerstand für einen $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Film konnte KOJIMA mit $9 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ publizieren. Dieser Film mit etwa 1,3 At% Sb^{5+} wurde unter Verwendung von SnCl_4 und Sauerstoff in einem Spray-

Pyrolyse-Verfahren abgeschieden. Mit $2,89 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ konnte eine noch bessere elektrische Leitfähigkeit an einem durch Spray-Pyrolyse, jedoch unter Verwendung von SnCl_2 als Precursor hergestellten ATO-Film, gemessen werden [114]. Bedingt durch Korngrenzeffekte sind die zu erwartenden Werte für die spezifischen Widerstände von Pulvern deutlich größer als bei Filmen. So gibt DOBLER für ein auf Sol-Gel-Basis hergestelltes ATO-Pulver mit Korngrößen zwischen 40 nm und 200 nm einen minimalen spezifischen Widerstand von etwa $1,5 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ an. Die Messung wurde bei 300°C und einem Druck von 100 mPa in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt [141].

Anhand der vorangegangenen Beispiele wird ersichtlich, dass sowohl für FTO als auch für ATO kein allgemein gültiger optimaler Dotierungsgrad gefunden wird. Der Grund wird im Aufbau der Kristalle vermutet, da je nach Reaktionsbedingungen und -Verfahren unterschiedliche Fehlstellenkonzentrationen und Verunreinigungen in den Kristallen gefunden werden [118]. Umfassende Untersuchungen hinsichtlich der die Ladungsträgerdichte und -Mobilität beeinflussenden Faktoren sind bisher jedoch nicht in der Literatur beschrieben. Ein weiteres Problem analytischer Natur ergibt sich aus der Tatsache, dass an $\text{SnO}_2\text{:F}$ und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ nur schwerlich Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung durchgeführt werden können. Vor dem Hintergrund der ausgeprägten Schwerlöslichkeit und thermischen Stabilität des Materials entzieht sich das SnO_2 den gängigen Verfahren zur nasschemischen Elementaranalyse. Die einzige Möglichkeit den Stoff in Lösung zu bringen besteht durch den „Freiberger Aufschluss“, einer langwierigen und kostenintensiven Methode, die oftmals keinen quantitativen Aufschluss erlaubt. Auf dieser Basis werden in vielen Veröffentlichungen die stöchiometrischen Verhältnisse der Precursoren als Dotierungsgrade angegeben, die Produkte aber nicht weiter analysiert. Die einzigen gelegentlich genutzten Analysemethoden für die Produkte sind EDX-Analyse oder auch XPS-Messungen, wobei jedoch von systematischen Fehlern bei der Bestimmung auszugehen ist. Die Diskrepanz zwischen realer, berechneter oder gemessener Zusammensetzung trägt vermutlich einen Großteil zu den teilweise widersprüchlichen Aussagen hinsichtlich der Dotierungsgrade in diesem Abschnitt bei.

Optische Transparenz

Die Herstellung dünner transparenter Elektroden erfordert eine optische Transparenz von 80 % oder einen entsprechend höheren Wert. Die Bestimmung der Transparenz erfolgt durch Messung der UV-Vis-Spektren des Materials. In den meisten Fällen wird die Transparenz bei einer Wellenlänge von $\lambda = 550 \text{ nm}$ angegeben. Als Maß für die Güte eines TCOs, vor allem im Bereich der Solarzellenforschung und -Produktion wird häufig die von HAACKE eingeführte Kennzahl Φ angegeben, die das Verhältnis der zehnten Potenz der

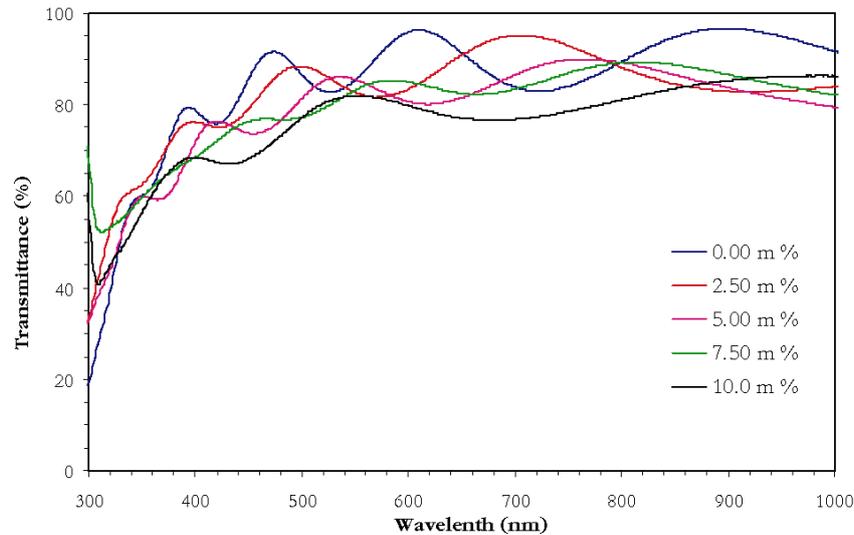


Abbildung 2.18: Abhängigkeit der optischen Transparenz T von der eingestrahlten Wellenlänge λ bei $\text{SnO}_2:\text{F}$ mit Dotierungsgraden zwischen 0 und 10 mol% [108]

Transparenz T zum Schichtwiderstand R_{sh} beschreibt [142].

Einer der höchsten Werte für optische Transparenz einer FTO-Schicht wurde 1996 von ZANG mit 94 % veröffentlicht [143]. Das typische Verhalten der optischen Transparenz bei FTO-Filmen kann anhand einer Publikation von PURUSHOTHAMAN aus dem Jahr 2007 dargelegt werden. Hierbei wurden spray-pyrolytisch abgeschiedene Filme mit Dotierungsgraden zwischen 0 und 10 mol% hinsichtlich ihrer Transparenz untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Es zeigt sich, dass die optische Transparenz mit steigendem Fluorgehalt geringfügig abnimmt, was mit der an den Fluorgehalt gekoppelten Zunahme der Ladungsträgerdichte und der damit einhergehenden Zunahme von Streuphänomenen begründet wird [126, 144]. Im Bereich der Wellenlängen zwischen 300 nm und etwa 350 nm kann eine Zunahme der optischen Transparenz mit steigendem Dotierungsgrad verzeichnet werden. Ein Anstieg der Transparenz bei FTO-Filmen wird nach REMES durch eine Zunahme der Kristallinität im Vergleich zum undotierten Material erklärt. Eine Abnahme der Oberflächenrauigkeit trägt ebenfalls zu einem Anstieg der optischen Transparenz bei [101, 126]. Eine weitere, die Transparenz beeinflussende Größe ist die Schichtdicke. So steigt die Transparenz mit abnehmendem Durchmesser der betrachteten Schicht [113, 130]. Für ATO ist die jeweilig gemessene Transparenz deutlich stärker vom jeweiligen Dotierungsgrad abhängig. Die Begründung hierfür ist in der von KOJIMA beschriebenen Absorption von elektromagnetischer Strahlung aufgrund der Anwesenheit von Sb^{3+} und Sb^{5+}

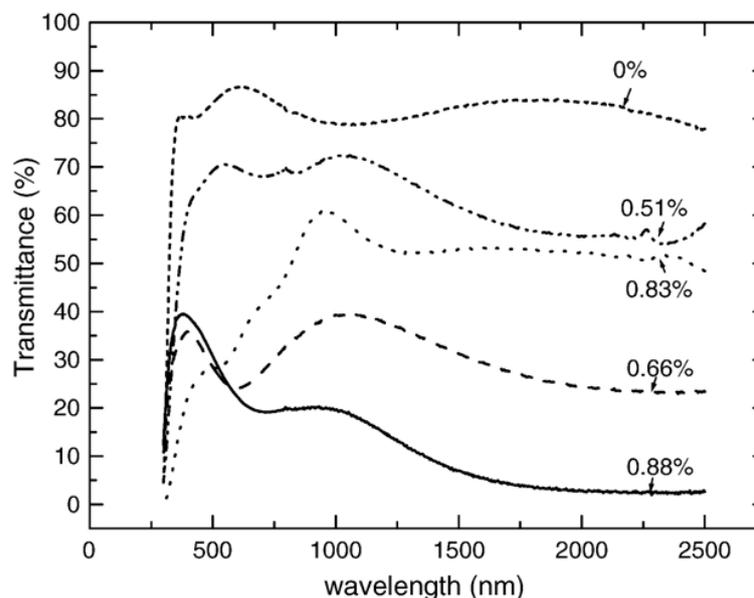


Abbildung 2.19: Abhängigkeit der optischen Transparenz vom jeweiligen Dotierungsgrad $[Sb]/[Sn]$ [102]

zu suchen [115, 110]. In Abbildung 2.19 ist die Abhängigkeit der optischen Transparenz vom jeweiligen Sb-Dotierungsgrad $[Sb]/[Sn]$ im Bereich von 0 - 0,88 % dargestellt. So ist mit steigendem Dotierungsgrad eine Tendenz zur Abnahme der optischen Transparenz zu verzeichnen.

Einfluss der Dotierung auf die Morphologie

Bei Variation des Dotierungsgrades zwischen 0 und 10 mol% konnte ESTEVES mit steigendem Dotierungsgrad eine Verbreiterung der Beugungsreflexe, bedingt durch eine Verringerung der Korngrößen bei FTO-Partikeln, feststellen. Ein analoges Verhalten konnte ELANGOVAN an $SnO_2:Sb$ -Schichten zeigen [120, 114]. Einhergehend mit der Verringerung der Partikelgrößen bei $SnO_2:Sb$ tritt eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung auf [114]. Untersuchungen von GIRALDI auf Basis eines Vergleiches eines mit 10 mol% Sb dotierten SnO_2 -Filmes mit einem analog synthetisierten, undotierten Pendant kommen zum gleichen Ergebnis. Beide Materialien wurden in einem Sol-Gel-Verfahren dargestellt und in einem Spin-Coating-Verfahren auf Glassubstrate aufgebracht. Die mittlere Partikelgröße des undotierten Filmes wurde zu 20 nm bestimmt, die des dotierten Filmes betrug 13 nm [118]. Morphologieuntersuchungen von MOHOLKAR an spray-pyrolytisch abgeschiedenen $SnO_2:F$ -Schichten zeigen eine analog verlaufende Tendenz: Die undotierte Schicht weist neben einer größeren mittleren Partikelgröße eine einheitliche Größenverteilung der ent-

haltenen Partikel auf. Eine Schicht mit einem Dotierungsgrad von 5 % F^- verhält sich analog. Eine weitere Erhöhung des Fluorierungsgrades verursacht zum Einen eine deutliche Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung und zum Anderen eine Morphologieänderung hin zu länglichen Partikeln, eine Tendenz, die sich bis zu Dotierungsgraden von 40 % fortsetzt. Bei Erreichen dieses Wertes ist kein vorherrschender Kristallhabitus mehr erkennbar, es bilden sich neben uneinheitlichen Partikeln auch kompakte Strukturen aus [112]. In Analogie zu diesen Untersuchungen berichtet auch ELANGO VAN von einer durch Dotierung hervorgerufenen Morphologieänderung in den Filmen. So bleibt bis etwa 1 % Sb die Struktur des undotierten SnO_2 -Filmes erhalten, während sich die Partikel bereits bei 1,5 % Sb sternförmig zusammenlagern und verwachsen. Bei Dotierungsgraden ab 2 % bilden sich erstmals länglichere Partikel, die dann bei 3 % den vorwiegenden Teil der vorhandenen Partikel stellen [114].

Hinsichtlich der Kristallinität berichtet PURUSHOTHAMAN von einem Absinken der Intensitäten in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen mit ansteigendem Dotierungsgrad, welches besonders ab 10 mol% Fluorid ausgeprägt erscheint. Diese Beobachtung deutet, mit steigendem Dotierungsgrad, auf eine Zunahme von amorphen Domänen im Material hin [108].

2.4.2 Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO)

Im Rahmen dieses Abschnittes wird ein Einblick in den derzeitigen Stand der Forschung hinsichtlich des Aluminium-dotierten Zinkoxids gegeben. Den Schwerpunkt bilden physikalische und chemische Eigenschaften, sowie Herstellungsverfahren dieses Materials. Durch Vergleich mit undotiertem Zinkoxid werden dotierungsbedingte Änderungen des Stoffes herausgearbeitet.

Einführung und Phasenbestand

Der in Abbildung 2.20 dargestellte Phasenbestand im System Zink/Sauerstoff zeigt bei Atmosphärendruck zwei Oxide des Zinks. Diese sind zum Einen das Zink(II)-oxid sowie auch das in der Pyrit-Struktur kristallisierende Zink(II)-peroxid ZnO_2 . Von letzterem Stoff sind weder genaue chemische Zusammensetzung noch die Transformationstemperatur bekannt [88]. Im Gegensatz hierzu ist das in der hexagonalen Wurtzit-Struktur kristallisierende ZnO eine sehr genau beschriebene Verbindung. Die Gitterkonstanten a und c des Wurtzits werden mit 3,250 pm und 5,207 pm angegeben, während die zwei Einheiten enthaltende Elementarzelle ein Volumen von $47,6 \text{ pm}^3$ aufweist [145, 146]. Die Schmelztemperatur liegt bei 1972°C . Als natürlich vorkommendes Mineral wird das mit Mangan dotierte Zinkit

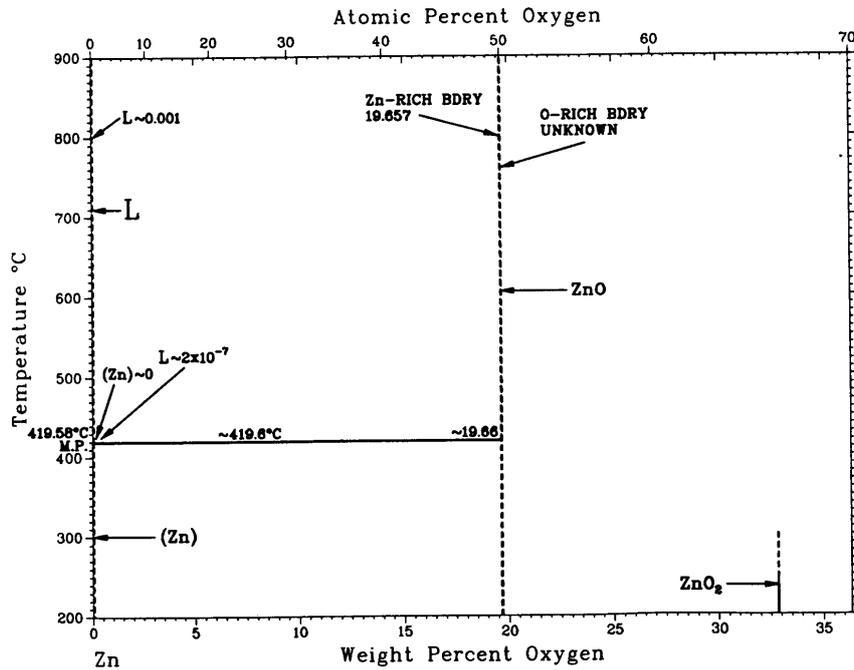


Abbildung 2.20: Phasenbestand im System Zink/Sauerstoff [88]

(ZnO:Mn) gefunden.

Zinkoxid wird zur Gruppe der thermochromen Materialien gezählt. So wird unter Hitzeeinwirkung eine reversible Farbänderung von weiß zu zitronengelb beobachtet. Dies beruht auf einer thermisch induzierten Sauerstoffabgabe, die einen Zinküberschuß von bis zu 0,03 % zur Folge hat. Bedingt durch die entstehenden O^{2-} -Fehlstellen gehört Zinkoxid, dessen Formel genauer mit $Zn_{1+x}O$ ($0 \leq x \leq 0,03$) anzugeben ist, zu den natürlichen n-Halbleitern. Eine Änderung der Kristallstruktur wird hierbei nicht beobachtet. Die Sauerstoffabgabe begünstigt die Wanderung von überschüssigen Zink-Atomen auf Zwischengitterplätze. Die Anregung der Elektronen des Zinks führt zu der beschriebenen Gelbfärbung. Die Bandlücke von undotiertem Zinkoxid beträgt 3,37 eV, Abweichungen aufgrund einer variierenden Anzahl an Sauerstoff-Fehlstellen sind jedoch möglich [147].

Großtechnische Anwendungen des Zinkoxids sind unter anderem die Verwendung als Weißpigment (Zinkweiß), als antiseptisches Präparat in der Wundbehandlung (Zinksalbe), wie auch der Einsatz als Vulkanisationszusatz bei der Reifenproduktion.

Die n-Dotierung von Zinkoxid mit Elementen der dritten Hauptgruppe des Periodensystems wie Al, Ga und In eröffnet eine Möglichkeit zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Bedingt durch die dem Zinkoxid eigene optische Transparenz im sichtbaren elektromagnetischen Spektrum ist die Realisierung von TCOs möglich. Neben diesen Elementen kann eine n-Dotierung ebenfalls durch Elemente der fünften Hauptgruppe wie Cl, Br oder auch I erfolgen [148, 149, 150, 151].

Herstellungsverfahren

Die Darstellung von dotiertem und undotiertem Zinkoxid kann auf vielen Routen erfolgen. Die großtechnische Darstellung von ZnO erfolgt zumeist über das „Französische Verfahren“ durch Umsetzung von Zinkdampf mit Luftsauerstoff. Der zweite Prozess wird als „Amerikanisches Verfahren“ bezeichnet und beinhaltet die Reduktion von Zinkerzen mittels Kohle. Weiterhin stehen über die Calcinierung von Zinkcarbonat oder Zinkhydroxid weitere Verfahren zur Massenproduktion zur Verfügung.

Nach diesem Einblick in die großtechnische Zinkoxid-Produktion wird nun der Focus auf Herstellungsmethoden aus dem Bereich der Forschung gelenkt:

Chemical Vapour Deposition (CVD) findet auch bei der Abscheidung von ZnO-Filmen recht häufig Anwendung. Im Rahmen dieser Synthesen finden vorwiegend metallorganische Precursoren Verwendung, da die Reaktion von Zink(II)-chlorid mit Sauerstoff nicht thermodynamisch begünstigt ist [214], sondern stattdessen der unreaktierte Precursor zurückerhalten wird, wie auch in Vorversuchen zu dieser Arbeit gezeigt werden konnte. FUJITA und ZHENGUO beschreiben die Abscheidung von ZnO-Filmen in einem thermischen CVD-Prozess durch Umsetzung von Zink(II)-acetat mit Sauerstoff bei 400 °C bis 600 °C [152, 153]. Ähnliche Synthesen unter Einsatz von Zinkacetat-dihydrat bei 350 °C werden von KOBAYASHI beschrieben. Eine Variante dieser Reaktion wird von LU vorgestellt, der die Versprühung einer wässrigen Lösung aus Zink(II)-acetat und Aluminium(III)-acetat in der Depositionskammer beschreibt. Nach Übergang in die Gasphase findet die Schichtabscheidung unter zusätzlicher Zugabe von Sauerstoff statt [154]. Die Herstellung von Bündeln aufrecht auf einem Silicium-Substrat stehender Zinkoxid-Nadeln konnte durch Reaktion von metallischem Zink und Zinkacetat-dihydrat in einer Sauerstoffatmosphäre beobachtet werden [155]. Neben dem Acetat beschreibt MINAMI die Abscheidung von AZO-Schichten unter Verwendung der Acetylacetonate von Zink und Aluminium [77], während UEDA die Darstellung von senkrecht auf einem Silicium-Substrat aufgewachsenen ZnO-Nadeln mithilfe der Acetylacetonate publizierte [156]. Weitere Precursoren sind metallorganische Gerüste, die häufig aus vier Zink-Atomen aufgebaut sind. Ein Beispiel hierfür wird von DAI gegeben [157]. Bei Verbindungen dieser Art wird ein zentrales Sauerstoff-Atom tetraedrisch von vier Zink-Atomen koordiniert, die wiederum von weiteren Liganden abgesättigt werden. Diese Form wurde als Gasphasenspezies des basischen Zinkacetates ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$) von KAHN und GYANI postuliert. Strukturelle Untersuchungen wurden von HILTUNEN durchgeführt. [158, 159, 160]. Der Vorteil des darin enthaltenen Zn_4O -Kernes ist der, dass die Koordination des zu bildenden ZnO bereits im Precursor vorgebildet ist, weshalb das basische Zinkacetat auch als Precursor Anwendung findet [161].

Hinsichtlich der Produktreinheit erweisen sich metallorganische Precursoren als problematisch, da die Gefahr einer Verunreinigung durch Kohlenstoff besteht. Eine Möglichkeit der Verringerung des Kohlenstoffanteiles besteht in der Zuleitung von Wasserdampf oder einer Erhöhung der Reaktionstemperatur [162]. Zwei ebenfalls häufig genutzte Vorläuferverbindungen sind Dimethylzink und Diethylzink, die vorwiegend mit Alkoholen, Wasser oder auch Sauerstoff zum Zinkoxid umgesetzt werden [163]. Durch gepulste, kurzzeitige Zugabe einer geringen Menge von Diethylzink, gefolgt von der Zugabe von Wasserdampf, wird die Abscheidung definierter dünner ZnO-Filme auf einem Substrat über einen als Atomic Layer Deposition (ALD) bezeichneten Prozess ermöglicht [164]. Die Reaktivität von Diethylzink und Dimethylzink ist hoch, sodass Umsetzungen bereits bei moderaten Temperaturen durchgeführt werden können. Als nachteilig erweisen sich jedoch die hohen Beschaffungskosten, die Toxizität sowie die erschwerte Handhabung dieser pyrophoren Substanzen [163]. Neben der thermischen Umsetzung kann die Energieeinkopplung auch über Plasmen mittels Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition erfolgen. So wird die Schichtabscheidung von AZO unter Verwendung einer Precursor-Kombination aus Diethylzink, Triethylaluminium und Sauerstoff beschrieben [165]. Als weitere Aluminium-Precursoren in verschiedensten CVD-Prozessen eignen sich Verbindungen wie Aluminiumacetylacetonat [77] und Aluminiumacetat [154].

Die Abscheidung von Partikeln, bestehend aus Chrom-dotiertem Zinkoxid, konnte unter Verwendung der Acetylacetonate von Zink und Chrom in einem Chemical-Vapour-Synthesis-Verfahren realisiert werden. Die Precursoren wurden hierzu verdampft und mit Sauerstoff in einem horizontal angeordneten Heißwandreaktor zur Reaktion gebracht [166]. Von DRIESS wird die Umsetzung von den Zink-Heterocubanen $[\text{CH}_3\text{ZnOCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ und $[\text{CH}_3\text{ZnOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ als Single Source Precursoren zum Zinkoxid beschrieben [167, 168, 169]. Weitere Precursoren zur CVS-Abscheidung sind Tetramethyl-heptandionate von Aluminium und Zink [170]. Über die Verwendung von metallischem Zink und Sauerstoff ist ZnO mit tetraedrischem Habitus zugänglich. Hierbei spannen die Enden von jeweils vier Zinkoxid-Nadeln einen Tetraeder auf [171].

In Sol-Gel-Verfahren werden zumeist Precursoren wie Zinkacetat-dihydrat verwendet, als Dotierungs-Precursor hat sich Aluminium(III)-acetat-dihydrat bewährt. Unter Verwendung dieser Verbindungen beschreibt YOSHINO die Fällung in Ethanol mit anschließendem Dip-Coating und Calciniertungsschritt [151]. Neben diesen Precursoren eignen sich auch die Lösungen der Sulfate von Aluminium und Zink, die Ausfällung von Zinkhydroxid findet bei einem pH-Wert von 11 statt. Die Filme werden in einem Coating-Prozess auf die Substrate aufgebracht und durch anschließende Calciniertung in Zinkoxid umgewandelt [172]. Neben den Sulfaten eignen auch die Nitrate von Zink und Aluminium, die bei $\text{pH} = 9$

gefällt werden. Anschließendes Calcinieren oder Sprühtrocknen liefert AZO in Pulverform [173]. Zusätzlich ist die Fällung auch unter Verwendung von Zinkchlorid möglich [174].

In Spray-Pyrolyse-Verfahren findet neben Zinkacetat auch Zinkpentandionat Anwendung, die Aluminium-Dotierung wird über die Zugabe von Aluminium-pentandionat oder AlCl_3 eingestellt. Als Lösungsmittel dienen Alkohole wie Methanol, Ethanol, oder Propanol, aber auch Wasser und Essigsäure [175, 176, 177, 178, 179].

Die Abscheidung von ZnO:Al-Filmen mit Pulsed Laser Deposition (PLD) erfolgt meist durch Umsetzung von ZnO:Al-Targets. Derartige Targets werden zumeist durch Vermischung von Zinkoxid- und Aluminium-Pulver erhalten, die in die entsprechende Form gepresst und anschließend gesintert werden. Zur Vervollständigung der Umsetzung zum dotierten Zinkoxid wird häufig ein geringer Anteil an Sauerstoff in die Depositionskammer eingeleitet [180].

Die Abscheidung mittels Magnetron Sputtering ist ebenfalls möglich. Die hierfür benötigten Targets werden in Analogie zu den PLD-Prozessen häufig durch Vermischung von ZnO und Al, gefolgt von Pressung und Sinterung realisiert. Anstelle von metallischem Aluminium eignet sich jedoch auch Al_2O_3 [181, 148, 183]. Die abgeschiedenen Filme können, wie von MANDAL beschrieben, durch beispielsweise Silicium aus dem Reaktormaterial oder Substrat verunreinigt werden [181]. Die Einführung von Mangan als zweiten Dotanden erlaubt die Darstellung von Schichten, bestehend aus ZnO:(Al,Mn), die, bedingt durch die Anwesenheit von Mangan als Mineralisator, hochgeordnet erhalten werden. Als Folge dieser ausgeprägten Kristallinität sind hohe Ladungsträger-Mobilitäten und niedrige Schichtwiderstände messbar [184]. Die Umsetzung metallischer Targets aus Zink und Aluminium findet gelegentlich Anwendung, die entsprechende Umsetzung zum dotierten Zinkoxid erfolgt dann in einem Reactive-Sputtering-Prozess unter zusätzlichem Einleiten von Sauerstoff in die Depositionskammer [154].

Dotierung mit Aluminium

In Folge der n-Dotierung mit Al^{3+} wird eine strukturelle Änderung im Zinkoxid gefunden. Die Aluminium-Ionen besetzen teilweise die Positionen der Zn^{2+} -Gitterbausteine, was, bedingt durch einen geringeren Radius des Al^{3+} -Ions gegenüber dem Zn^{2+} , mit einer Verkleinerung der Elementarzelle bezüglich ihres Volumens und der Gitterkonstanten einhergehen sollte [151, 175, 179]. Auf Basis von Untersuchungen von BREHM wird mit steigender Konzentration von Aluminium eine nichtlineare Zunahme der Gitterkonstanten a gefunden, während c kleiner wird [170]. Diese Änderung ist nicht linear vom Dotierungsgrad abhängig, sondern mehrheitlich eine Funktion des „micro-strains“, einer Art der Verspannungen im Kristall. Jedoch wird eine lineare Abnahme zwischen dem

Verhältnis der Gitterkonstanten c/a mit steigendem Dotierungsgrad gefunden [170]. Der Radius von Al^{3+} in vierfacher Koordination wird mit 53 pm angegeben, der des Zn^{2+} -Ions beträgt vierfach koordiniert 74 pm [170, 185]. Die Überschreitung eines optimalen Dotierungsgrades hat die Implementierung von oxidischen Aluminiumverbindungen in die Struktur zur Folge [154, 177]. Vor dem Hintergrund, dass diese Oxide zumeist nicht kristallisieren, deutet oftmals lediglich ein steigender elektrischer Widerstand auf ihre Anwesenheit hin.

Elektrische Eigenschaften

An spray-pyrolytisch abgeschiedenen AZO-Filmen konnte JOSEPH die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung untersuchen. Weiterhin wurde der Einfluss einer nachträglichen Calcinierung bei 450 °C im Vakuum auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Als Ergebnis wird ein minimaler spezifischer Widerstand von $1,66 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ bei einem Dotierungsgrad von 1,2 At% gefunden. Eine weitere Erhöhung geht mit einem erneuten Anstieg des spezifischen Widerstandes einher. Durch 90minütiges Calcinieren im Vakuum kann der Wert des spezifischen Widerstandes nochmals auf $2,45 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ abgesenkt werden. Ergebnisse von DE LA OLVERA und GÓMEZ zeigen analog ein Absinken des spezifischen Widerstandes bei nachträglichem Calcinieren um etwa zwei Größenordnungen in den Bereich von $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ [175, 176]. Der optimale Dotierungsgrad variiert unter anderem mit dem gewählten Abscheidungsverfahren. So beschreibt LU einen optimalen Dotierungsgrad bei CVD-Prozessen von 4 At%, während via Magnetron-Sputtering abgeschiedene ZnO:Al-Filme idealerweise mit 5 At% Al^{3+} dotiert sind [154]. Die Untersuchung von ebenfalls per Magnetron-Sputtering abgeschiedener AZO-Schichten mittels EDX-Analyse zeigt ein Absinken des spezifischen Widerstandes von $10^4 \Omega \text{ cm}$ für undotiertes Zinkoxid bis hin zu einem Wert von $2,2 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ bei einem Dotierungsgrad von 1,33 At%, gefolgt von einem neuerlichen Anstieg auf $1,2 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ für einen Aluminiumgehalt von 2,16 At% [181].

Eine Erhöhung der Schichtdicke ist, vermutlich bedingt durch ein Anwachsen von Korngrenzen-Effekten, an einen Anstieg des spezifischen Widerstandes gekoppelt [179].

Untersuchungen an bei verschiedenen Temperaturen spray-pyrolytisch synthetisierten AZO-Filmen zeigen, dass mit einer Erhöhung der Abscheidungstemperatur ein Absinken des spezifischen Widerstandes zu verzeichnen ist. Die optimale Temperatur wird hierbei zwischen 450 und 500 °C gefunden, eine weitere Temperaturerhöhung bedingt wiederum einen steigenden Widerstand. Wie in Abbildung 2.21 gezeigt, wird in diesem Bereich ein von der Abscheidungstemperatur unabhängiges Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit beschrieben. Der niedrigste spezifische Widerstand wird mit $4,3 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ bei einer Abschei-

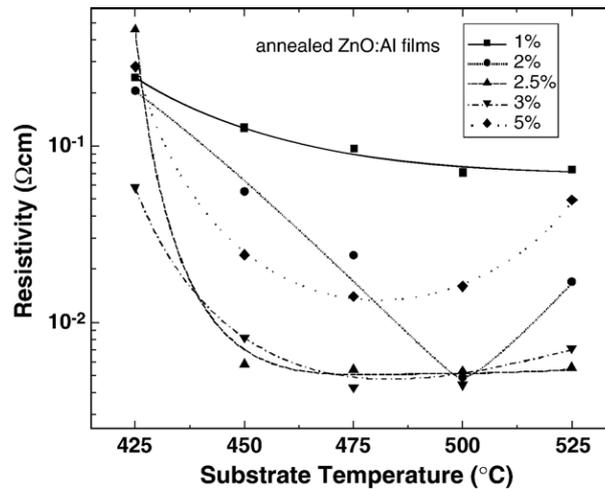


Abbildung 2.21: Abhängigkeit des spezifische Widerstandes bei AZO-Filmen von der Substrattemperatur für Dotierungsgrade von 1 - 5 At% Al³⁺ [177]

nungstemperatur von 475 °C und einem Dotierungsgrad von 3 At% gefunden [177]. Auch in weiteren Arbeiten zur spray-pyrolytischen Filmabscheidung werden minimale spezifische Widerstände zwischen 2,5 und 3 At% Al³⁺ erreicht. In einer weiteren Arbeit wurden spray-pyrolytisch synthetisierte Filme hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Als Ergebnis wurde, wie auch von GÓMEZ-POZOS, ein minimaler spezifischer Widerstand von $2,5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ an einem mit 2,5 At% dotierten Film bei einer Substrattemperatur von 475 °C gemessen. Ein ähnliches Ergebnis wird von DE LA OLVERA aus Untersuchungen an spray-pyrolytisch produzierten AZO-Schichten, dotiert mit 3 At% Aluminium, berichtet. So wird bis zu einer Substrattemperatur von 500 °C ein Absinken des spezifischen Widerstandes bis auf $1,4 \cdot 10^{-2} \Omega \text{cm}$ gemessen, während weitere Temperaturerhöhung selbigen erneut ansteigen lässt. Der entsprechende Film weist eine Schichtdicke von 600 nm, eine Ladungsträgerdichte n von $3,5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ sowie eine Mobilität der Ladungsträger μ von $7,8 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ auf [186]. Bemerkenswert ist, dass alle Filme unabhängig vom Dotierungsgrad bei dieser Substrattemperatur ein Minimum im spezifischen Widerstand aufweisen. Durch nachträgliches Calcinieren im Vakuum konnte der spezifische Widerstand aller Filme noch um jeweils eine Größenordnung gesenkt werden [175].

Hinsichtlich der thermischen Stabilität beschreibt KIM Messungen des spezifischen Widerstandes und der Ladungsträger-Mobilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur. Der mit 2 wt% Aluminium dotierte Zinkoxid-Film wurde für jeweils eine Stunde bei 200 °C, 300 °C und 400 °C getempert und anschließend untersucht. Es zeigt sich, dass der spezifische Widerstand von $2,9 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$ des Filmes auch nach dem Tempern bei 200 °C noch messbar

ist. Bei höheren Temperaturen ist ein Anstieg des spezifischen Widerstandes zu verzeichnen, der an ein Absinken der Ladungsträgermobilität gekoppelt ist. Als Erklärung wird die Chemisorption von Sauerstoff an die Korngrenzen des Filmes gegeben, die wiederum die Beweglichkeit der Elektronen dauerhaft beeinträchtigt [183]. Der angelagerte Sauerstoff entstammt vorwiegend aus der thermisch induzierten Sauerstoffabgabe des Zinkoxids [186]. Der Unterschied zum vorher beschriebenen Absinken des spezifischen Widerstandes bei nachträglichem Calcinieren besteht darin, dass der aus dem Zinkoxid entweichende Sauerstoff im Vakuum entfernt wurde und somit nicht an den Korngrenzen chemisorbiert wird [175].

Die Abscheidung von AZO-Filmen in einem CVD Prozess unter Verwendung von Wasser und Luft als Sauerstoffquelle zeigt, dass bei Verwendung von Luft ein Absinken des spezifischen Widerstandes mit steigender Temperatur zu verzeichnen ist, während dies bei der Verwendung von Wasserdampf zu einem exponentiellen Anstieg des Widerstandes führt. Der minimale spezifische Widerstand des mit Sauerstoff abgeschiedenen Filmes wird bei $3,4 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ gefunden, während für den mittels Wasserdampf erzeugten Film ein minimaler spezifischer Widerstand von $7,1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ gefunden wird [77]

Optische Transparenz

Untersuchungen an via Spray-Pyrolyse abgeschiedenen ZnO:Al-Filmen zeigen bis zu einem Dotierungsgrad von 1,2 At% nahezu identische optische Transparenzen wie in undotierten Filmen, bei Überschreitung dieses Wertes wird dann ein Absinken mit steigender Al-Konzentration im ZnO gefunden. Die Ergebnisse sind exemplarisch in Tabelle 2.3 dargestellt. Die Breite der aus UV-spektrometrischen Daten bestimmten optische Bandlücke E_g wird mit zunehmendem Aluminium-Anteil größer, was auf BURSTEIN-MOSS-Verschiebung hindeutet [179]. Die gezielte Dotierung mit Aluminium erlaubt die Verschiebung der Absorptionskante von Zinkoxid hin zu kleineren Wellenlängen. In Abbildung 2.22 ist dies für

Tabelle 2.3: Optische Eigenschaften von ZnO:Al-Filmen bei Dotierungsgraden von 0 - 1,6 At% Al³⁺ [179]

$\chi(\text{Al})/\text{At}\%$	Transparenz(550 nm)/%	E_g/eV
0,0	98	3,24
0,6	93	3,27
0,9	95	3,28
1,2	97	3,28
1,6	84	3,28

zwei AZO-Filme mit Ladungsträgerdichten von (a) $8,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und (b) $9,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ gezeigt. Der in einem CVD-Verfahren hergestellte Film (a) ist mit 4 At% Aluminium dotiert, während der via Magnetron-Sputtering synthetisierte Film (b) einen Dotierungsgrad von 5 At% aufweist [154]. Analog zu diesen Ergebnissen beschreibt MANDAL eine Bandlückenverschiebung von 3,3 eV für undotiertes Zinkoxid bis hin zu 3,53 eV für AZO mit 2,16 At% Aluminium [181]. Weitere Beispiele von dotierungsbedingter Verbreiterung der Bandlücke bei ZnO:Al werden in anderen Arbeiten beschrieben [178, 180]. Eine der bisher höchsten gemessenen Werte wurde von SHAN an einem mit 2 wt% dotierten Film gemessen [180]. Ein gegenteiliger Effekt, hin zu einer verringerten Bandlücke, wird durch die Implementierung von Kohlenstoff-Atomen in das Zinkoxid hervorgerufen. Zu diesem Ergebnis kommt DRIESS nach Untersuchung von Zinkoxid-Partikeln, die in einem CVS-Prozess, unter Verdampfung eines metallorganischen Zink-Heterocubans, synthetisiert wurden. Die in die Struktur integrierten Kohlenstoffatome generieren Donor-Niveaus, welche die Breite der Bandlücke, hin zu kleineren Werten, verschieben. So kann-

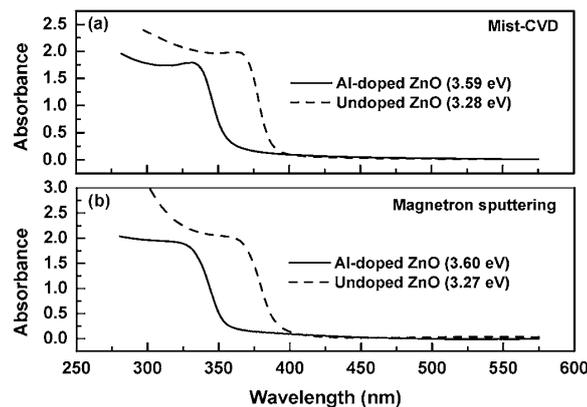


Abbildung 2.22: Verschiebung der Absorptionskante von Zinkoxid durch gezielte Aluminium-Dotierung in (a) einem CVD-Prozess und (b) einem Magnetron-Sputtering-Prozess [154]

ten Bandlücken von 3,18 eV und 3,25 eV an den ansonsten undotierten Pulvern gemessen werden [168]. Ein ähnlicher Effekt wird durch eine Co-Dotierung mit Al^{3+} und Mn^{2+} beschrieben. Der, durch die Aluminium-Dotierung hervorgerufene, BURSTEIN-MOSS-Shift kann durch eine zusätzliche Dotierung mit Mangan kompensiert werden, da Mn^{2+} -Ionen die Breite der Bandlücke verringern [184]. Weitere Untersuchungen zur Dotierung mit Mn^{2+} -Ionen stützen diese Ergebnisse [188, 189].

Der in Abbildung 2.23 dargestellte Vergleich der optischen Transparenz von Filmen gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Schichtdicke, zeigt mit ansteigender Schichtdicke einen deutlichen Transparenz-Verlust [176].

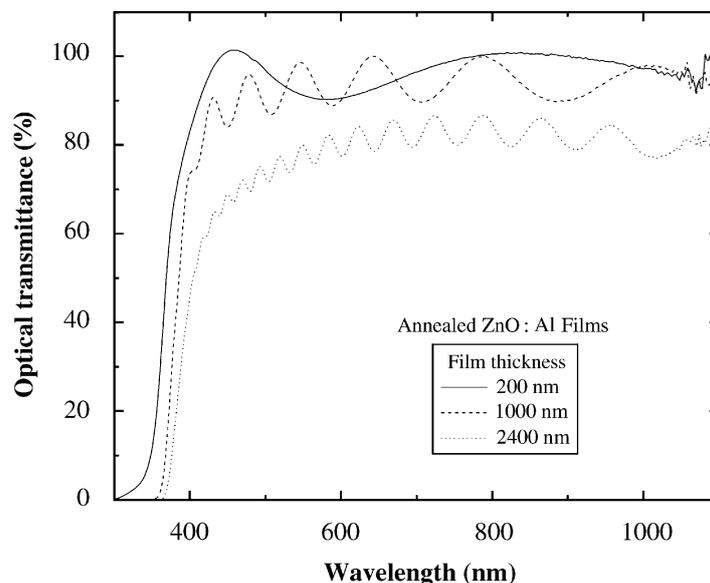


Abbildung 2.23: Verhalten der optischen Transparenz on ZnO:Al-Filmen gleicher Zusammensetzung für verschiedene Schichtdicken [176]

Morphologie und strukturelle Änderungen bei Dotierung

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von JOSEPH an AZO-Filmen mit Dotierungsgraden zwischen 0 und 1,5 At% Aluminium zeigen, im Vergleich zu analog hergestellten, undotierten Filmen keine morphologischen Änderungen [179]. In Publikationen anderer Autoren wird ein analoges Verhalten gefunden. Erst ab einem Dotierungsgrad von etwa 2 At% ist eine Morphologieänderung, hin zu einer einheitlichen, besonders dichten Filmstruktur beschrieben, die sich dann bei Dotierungsgraden über 3 At% zugunsten einer deutlichen Abgrenzung der Partikel voneinander ändert. In diesem Dotierungsbereich wird eine vermehrte Anlagerung der Aluminium-Ionen an den Korngrenzen vermutet. Als Folge wird eine Segregation der Körner angenommen [177]. Weitere Arbeiten beschreiben, hinsichtlich der Dotierung, ein analoges Verhalten [178, 175]. Der Vergleich der in der Spray-Pyrolyse verwendeten Lösungsmittel Methanol, Ethanol und iso-Propanol zeigt einen Einfluss auf die mittlere Partikelgröße und -Verteilung. So sinkt mit zunehmender Siedetemperatur des Lösungsmittels die mittlere Partikelgröße. Im Gegensatz hierzu bedingt eine höhere Siedetemperatur eine Verbreiterung der Größenverteilung [178]. Für aus wässrigen Lösungen gefällte ZnO:Al-Partikel beschreibt VAN DEN RUL einen Morphologie-Einfluss des, bei der Calcinierung, verwendeten Gases: Bei Calcinierung in einem getrockneten Luftstrom bleibt die Partikelmorphologie erhalten, während die Verwendung von Sauerstoff teilweise zur Ausprägung eines nadelartigem Kristallhabitus beiträgt [174].

Für die Dotierung im Bereich zwischen 1 bis 5 At% wird eine Abnahme der Korngröße mit steigendem Dotierungsgrad gefunden. So beschreibt GÓMEZ-POZOS eine stetige Verringerung der Korngröße von 45 nm bei 1 At% Al^{3+} bis auf 25 nm für einen Dotierungsgrad von 5 At% bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen [177]. Analoge Tendenzen, hinsichtlich der Korngröße, werden auch in anderen Publikationen erwähnt [174, 170, 175, 163]. Aus den Daten von EDX-Analysen an undotiertem Zinkoxid konnten Verunreinigungen von 0,8 % Aluminium sowie 1,1 % Silicium im Zinkoxid nachgewiesen werden, die, vermutlich im Rahmen der Calcinierung des Filmes, vom Substrat in das Produkt diffundieren [187].

2.5 Analytische Methoden

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden kurz vorgestellt und die verwendeten Fitting-Funktionen erläutert.

2.5.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Grundlagen der Röntgen-Diffraktometrie sind bereits in einer Vielzahl von Fachbüchern und Publikationen beschrieben, weswegen in diesem Zusammenhang nicht mehr darauf eingegangen wird. Lediglich eine Literatur-Auswahl soll hier gegeben werden [190, 191, 192, 193].

Nachfolgend wird eine kurze Einführung in die röntgenographische Bestimmung von mittleren Partikelgrößen, auch als Korngrößen bezeichnet, gegeben.

Der ideale Kristall zeichnet sich durch unendliche Ausdehnung sowie durch die Abwesenheit jeglicher Kristallbaufehler aus. Das Röntgenbeugungsdiagramm eines solchen Kristalles ist durch unendlich schmale Beugungs-Peaks in Form der DIRAC-Funktion charakterisiert, da für alle Atome lediglich eine einzige Beugungsbedingung nach der BRAGGSchen Gleichung gilt [191]. Ein realer Kristall hingegen weist neben einer endlichen Ausdehnung auch Korngrenzen, Versetzungen und Punktdefekte auf, was geringfügige Abweichungen einer gewissen Anzahl der Atome und Netzebenen von der idealen Position im Kristallgitter zur Folge hat. Für diesen Kristall ergibt sich ein Beugungsdiagramm, das, aufgrund der endlichen Zahl der beugenden Atome, eine endliche Intensität des Messsignals aufweist. Weiterhin gilt für ein nicht auf seiner idealen Gitterposition befindliches Atom nach der BRAGGSchen Gleichung eine leicht variierte Beugungsbedingung. Unter Annahme der Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung bedeutet dies, dass die Beugungsbedingung für dieses Teilchen bei einem abweichenden Glanzwinkel θ erfüllt ist. Vor diesem Hintergrund wird bei realen Kristallen eine Verbreiterung der Beugungs-Peaks, hin zu

Reflexen, gefunden [192]. Die Reflexbreite wird hauptsächlich durch zwei Faktoren beeinflusst, zum Einen die physikalische Linienbreite, eine Peakverbreiterung hervorgerufen durch physikalische Kristalleigenschaften und zum Anderen durch die instrumentelle Linienbreite, verursacht durch Messungenauigkeiten des verwendeten Diffraktometers.

Ein großer Kristall enthält viele Netzebenen. Existiert ein Gitterteilchen an der Oberfläche des Kristalls, welches die einfallende Röntgenstrahlung bei einem, vom Beugungswinkel θ leicht abweichendem, Winkel θ_1 reflektiert, kann die austretende Strahlung nach Interferenz mit weiterer reflektierter Strahlung detektiert werden. Der Gangunterschied zu gebeugten Photonen von nahen Gitterteilchen ist gering. Aufgrund dieser geringen Phasenverschiebung kann destruktive Interferenz lediglich durch beugende Teilchen tief aus dem Kristall erfolgen, da hier, unter anderem verursacht durch Korngrenzeneffekte Gitterteilchen existieren, die die Röntgenstrahlung mit einem Gangunterschied von $\lambda/2$ reflektieren. Dieser Effekt bedingt destruktive Interferenz der reflektierten Strahlung beider Teilchen, eine Reflexverbreiterung wird nicht beobachtet. Liegt jedoch ein Kristall mit geringer Ausdehnung und somit wenigen Netzebenen vor, fehlen diese, eben beschriebenen, Netzebenen, eine Peak-Verbreiterung ist im Beugungsdiagramm sichtbar [193]. Die Reflexverbreiterung wurde bereits 1918 von P. SCHERRER beschrieben [194] und 1939 von A. L. PATTERSON vervollständigt [195, 191]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde die SCHERRER-Gleichung 2.12 entwickelt und verbessert, die erstmals den Zusammenhang zwischen Peak-Verbreiterung und der Kristallitgröße D_{hkl} beschreibt. Die Kristallitgröße, auch Korngröße genannt, bezeichnet die Ausdehnung einer kristallinen Domäne, die auch als kohärent streuender Bereich beschrieben wird [191]. Sie ist nicht zu verwechseln mit der Kristallgröße, da ein Kristall zumeist aus mehreren Kristalliten besteht.

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\langle L \rangle \cos\theta} \quad (2.12)$$

Die SCHERRER-Konstante K steht für einen strukturabhängigen Faktor, der je nach Kristallform einen Wert zwischen 0,9 und 1,0 annimmt [196, 193, 191]. Weitere Variablen in Gleichung 2.12 sind die Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung, der Beugungswinkel θ des untersuchten Reflexes und die Reflexbreite $\langle L \rangle$ entweder als Halbwertbreite (FWHM) $\beta_{1/2}$ oder auch als volumengewichtete Integralbreite β . Der dritte, die Reflexbreite beeinflussende, Effekt wird durch Kristallfehler (Verspannungen) bedingt, ein Effekt, der als „strain-broadening“ bezeichnet [192] wird. Bei der „strain-Analyse“ werden zwei Arten der Verspannung unterschieden: Als „macro-strain“ wird eine homogene Änderung der Gitterkonstanten in großen Bereichen des Kristall bezeichnet [193]. Bei Vergleich eines beliebigen Reflexes in den Röntgenbeugungsdiagrammen einer Substanz mit macro-strain und ohne denselben ist das Profil des Reflexes in beiden Diagrammen gleich, jedoch

ist die Reflexposition im Diffraktogramm der Substanz mit macro-strain geringfügig verschoben. Ändern sich die Gitterkonstanten nur in kleinen Bereichen eines beugenden Kristalls, wird dieser Effekt als „micro-strain“ bezeichnet [192]. Aufgrund unterschiedlicher Netzebenenabstände wird die Reflexionsbedingung bei mehreren, nahe beieinanderliegenden, Beugungswinkeln erhalten, was zu Reflexverbreiterung bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität des Messsignals führt. Häufig treten micro- und macro-strain nebeneinander auf [192]. Die 1944 von A. R. STOKES und A. J. C. WILSON entwickelte WILSON-Gleichung 2.13 ist die erste mathematische Beschreibung des strain-broadenings [197].

$$\langle L \rangle = \eta \tan \theta \quad (2.13)$$

In Gleichung 2.13 wird der Zusammenhang zwischen der Peakverbreiterung $\langle L \rangle$, der Verspannung η und dem Tangens des Beugungswinkels θ deutlich. Vor dem Hintergrund der Bestimmung von Kristallitgrößen und Verspannung wurden viele Untersuchungen zur Realisierung einer möglichst exakten Profilanalyse von Röntgenbeugungsreflexen durchgeführt.

Zur Bestimmung der instrumentellen Linienbreite hat sich Messung einer Probe, die keine Peakverbreiterung, aufgrund von Verspannungen oder Korngrößen, zeigt, bewährt. Die Linienbreite dieser Probe wird von den Reflexen der eigentlich zu messenden Substanz subtrahiert. Idealerweise sollte die Kristallitgröße des verwendeten Standards ca. $2 \mu\text{m}$ betragen, eine einheitliche Größenverteilung besitzen und ein ähnliches oder besser noch gleiches Absorptionsverhalten gegenüber Röntgenstrahlung wie die zu messende Probe aufweisen [191]. Weiterhin sollte der Abstand der Reflexpositionen zwischen Standard und der zu untersuchenden Substanz maximal um 2° variieren. Im Focus dieser enormen Anforderungen an den Standard wird deutlich, dass eine exakte Bestimmung der instrumentellen Linienbreite in vielen Fällen lediglich ungenau realisierbar ist. Die Herstellung eines geeigneten Standards kann zum Einen durch Tempern von hochreinem Bulk-Material der zu messenden Substanz erfolgen [198], zum Anderen auch durch Verwendung von nahezu verspannungsfreien Materialien wie einkristallinem Silicium oder auch Lanthanhexaborid [199, 192], Standards, welche auch kommerziell verfügbar sind. Zwei Verfahren zur Entkopplung von instrumenteller Linienbreite und size- bzw. strain-Verbreiterung werden nachfolgend erläutert.

Die mathematische Beschreibung von Reflexen erfolgt durch Approximation der Reflexe mittels geeigneter Funktionen, so dass eine möglichst exakte Wiedergabe der Reflex-Profils realisiert wird. Im einfachsten Fall eignen sich hierfür Verteilungsdichtefunktionen wie die GAUSS- oder LORENTZ-Funktion (CAUCHY-Funktion). Liegt ein LORENTZ-Profil vor, deutet dies auf korngrößenbedingte Reflexverbreiterung hin, bei einem GAUSS-Profil

kann strain-broadening vermutet werden [191, 192]. Da die Reflexverbreiterung jedoch zu-
meist sowohl von Korngrößen- als auch von strain-Verbreiterung bedingt wird, eignen sich
zusammengesetzte Funktionen wie die VOIGT-Funktion 2.14 oft deutlich besser zur Appro-
ximation [200]. Die VOIGT-Funktion f_V wird durch Linearkombination von GAUSS- und
LORENTZ-Funktion f_G und f_L erhalten, ein Faktor M_V gibt hierbei den LORENTZ-Anteil
an.

$$f_V = (1 - M_V) f_G + M_V f_L \quad (2.14)$$

Der Faktor M_V kann relativ unkompliziert aus den Reflexen ermittelt werden. Wie bereits
erwähnt, zeigt eine ausschließlich korngrößenbedingte Reflexverbreiterung ein LORENTZ-
Profil und eine lediglich strain-bedingte Reflexbreite ein GAUSS-Profil [191, 192]. Bei-
de Funktionen unterscheiden sich in ihrem Steigungsverhalten, so dass bei einer reinen
LORENTZ-Funktion das Verhältnis von Halbwertsbreite zu Integralbreite immer 0,63665
beträgt, bei der GAUSS-Funktion nimmt dieser Quotient immer den Wert 0,93949 an [201].
Diese Eigenheit beider Funktionen erlaubt die Entkopplung von size- und strain-Anteil auf
graphischem Wege, wie in Abbildung 2.24 gezeigt [201]. Zur Bestimmung der Integralbrei-
ten β_G und β_L werden die Messprofile h_G und h_L in den Gleichungen 2.15 als Faltung der
entsprechenden Anteile der physikalischen Linienbreite f_G bzw. f_L mit den GAUSS- und
LORENTZ-Anteilen der instrumentellen Linienbreite g_G und g_L angenommen.

$$h_G = g_G \otimes f_G \quad \text{und} \quad h_L = g_L \otimes f_L \quad (2.15)$$

Die Integralbreiten β_G^f und β_L^f von f_G und f_L ergeben sich aus den Gleichungen 2.16 [202].

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \quad \text{und} \quad \beta_L^f = \beta_L^h - \beta_L^g \quad (2.16)$$

Die für die in Abbildung 2.24 gezeigte Auftragung benötigten Werte β/β_G und β/β_L
werden nach den Gleichungen 2.17 und 2.18 berechnet [202].

$$\frac{\beta_L}{\beta} = a_0 + a_1\varphi + a_2\varphi^2 \quad (2.17)$$

$$\frac{\beta_G}{\beta} = b_0 + b_{1/2} \left(\varphi - \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} + b_1\varphi + b_2\varphi^2 \quad (2.18)$$

Der Faktor φ bezeichnet das Verhältnis von Integralbreite β zur Halbwertsbreite $\beta_{1/2}$,
die Faktoren der Reihenentwicklungen in den Gleichungen 2.17 und 2.18 sind in 2.19
dargestellt [191, 202].

$$\begin{aligned} a_0 &= 2,0207; a_1 = -0,4803; a_2 = -1,7756 \\ b_0 &= 0,6420; b_{1/2} = 1,4187; b_1 = -2,2043; b_2 = 1,8706 \end{aligned} \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.24 sind die, nach den Gleichungen 2.18 und 2.17, berechneten Quotienten aus berechneter Integralbreite der GAUSS- bzw. LORENTZ-Funktion durch die gemessene Integralbreite, sowie auf der Abszisse das Verhältnis φ von Halbwertsbreite zu Integralbreite dargestellt. Mit einem maximalen Fehler von 1% erlaubt diese graphische Bestimmung

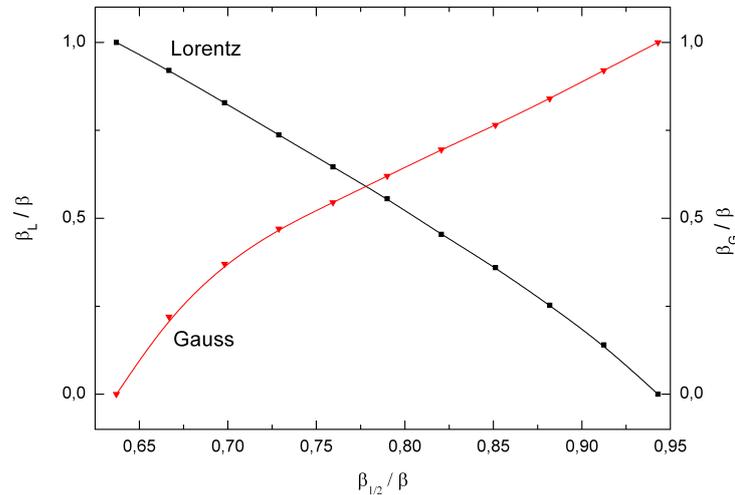


Abbildung 2.24: Auftragung zur Bestimmung des GAUSS- und LORENTZ-Anteiles nach [201]

eine meist hinreichende Entkopplung von size- und strain-Anteil der physikalischen Linienbreite [202]. Durch Modifizierung der Gleichungen 2.12 und 2.13 können Kristallitgröße und Verspannung berechnet werden. Hinsichtlich der Kristallitgröße ergibt sich der Ausdruck 2.20, während die Verspannung nach Gleichung 2.21 berechnet werden kann.

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta_L^f \cos \theta} \quad (2.20)$$

$$\eta = \frac{\beta_G^f}{4 \tan \theta} \quad (2.21)$$

Eleganter und exakter ist die Trennung dieser beiden Anteile durch Faltung, diese Methode eignet sich besonders bei Überlagerung mehrerer Reflexe und bei Berücksichtigung weiterer profilbeeinflussender Faktoren [202, 191, 192].

Die Williamson-Hall-Methode [203] geht davon aus, dass sowohl Kristallitgröße als auch Verspannung einen Beitrag zur Peakverbreiterung $\langle L \rangle$ liefern, so dass durch Kombination der Gleichungen 2.12 und 2.13 der folgende Ausdruck 2.22 erhalten wird.

$$\langle L \rangle = \frac{K \lambda}{D_{hkl} \cos \theta} + \eta \tan \theta \quad (2.22)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden röntgenographische Untersuchungen an Pulvern durchgeführt. Hierzu dient eine Stoe Transmissions-Diffraktometer, Modell Stadi P. Als Röntgenstrahlung wird Cu $K\alpha$ -Strahlung genutzt. Das 2θ -Fenster deckt den Bereich zwischen

20° bis 80° ab, die Schrittweite zwischen zwei Messpunkten beträgt jeweils 0,25°. Die Messzeit eines jeden Punktes wird auf 40 s eingestellt. Die Steuerung des Diffraktometers obliegt dem Programm WinXPOW des Herstellers Stoe. Aus den Pulver-Diffraktogrammen von SnO₂ wird die Kristallitgröße d_{XRD} mithilfe der SCHERRER-Gleichung berechnet. Hierzu werden die Integralbreiten der ersten vier Reflexe mit dem Programm WinXPOW aus den Pulverdiffraktogrammen bestimmt und mit einer VOIGT-Funktion approximiert. Das Programm geht dabei nach dem vorher beschriebenen Procedere vor. Als Standard zur Bestimmung der instrumentellen Linienbreite dient ein Pulver, bestehend aus zerkleinertem, einkristallinem Silicium, mit Partikelgrößen von mehreren Mikrometern. Nach Subtraktion der instrumentellen Linienbreite berechnet das Programm die mittlere Partikelgröße d_{REM} . Aufgrund der langen Messzeit von etwa 3 h pro Probe wird jede Messung nur einmal durchgeführt, eine Mittelwertbildung unterbleibt.

2.5.2 Elektronenmikroskopie

Die theoretischen Hintergründe zur Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), sowie zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) sind in diversen Fachbüchern ausführlich beschrieben [204, 205, 206].

Im Rahmen dieser Arbeit wird mit zwei Rasterelektronenmikroskopen gearbeitet, wobei Bilder von Partikeln mit einem Mikroskop der Firma JEOL, Modell JSM-6700F aufgenommen werden. Das REM verfügt über eine Feldemissionselektronenquelle, bei den Aufnahmen wird eine Beschleunigungsspannung von 2 kV angelegt. Von den Produkten werden Bilder von mindestens vier verschiedenen Probenbereichen aufgenommen. Aus den Bildern werden zum Einen Informationen über die Produktmorphologie abgeleitet, zum Anderen dienen die Bilder der Bestimmung der mittleren Partikelgröße, die in dieser Arbeit mit d_{REM} abgekürzt wird. Hierzu werden im Programm PhotoShop des Herstellers Adobe auf vier Bildern 100 zufällig ausgewählte Partikel vermessen. Aus den Partikelgrößen wird die mittlere Partikelgröße und deren Standardabweichung berechnet. Die Standardabweichung dient als erste Näherung einer Partikelgrößenverteilung, so dass eine Information über die Streuung der Partikelgröße getroffen werden kann. Vor dem Hintergrund des Arbeitsaufwandes und der großen Anzahl an Proben, die im Rahmen dieser Arbeit produziert wurden, erscheint eine genaue Bestimmung der Partikelgrößenverteilung aus den REM-Aufnahmen nicht sinnvoll. Exemplarische Bestimmungen zeigten, dass mindestens 200 Partikelgrößen benötigt werden, um eine Größenverteilungsfunktion mit hinreichender Genauigkeit zu erstellen.

Als zweites Rasterelektronenmikroskop wird mit einem Gerät des Herstellers FEI Philips, Modell XL 30 mit Wolfram Haarnadelkathode gearbeitet. Das Mikroskop ist mit

einem EDX-Detektor der Firma EDAX, Modell NEW XL-30 132-10 gekoppelt. An diesem Mikroskop werden EDX-Analysen der Produkte durchgeführt. Hierzu wird im REM bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV gearbeitet. Bei einem Arbeitsabstand von 10 mm wird bei 800facher Vergrößerung ein Bereich von $200 \times 150 \mu\text{m}$ von der EDX-Einheit, hinsichtlich der Elementverteilung, analysiert. Die Dauer eines einzelnen Scans beträgt 50 s. Dieses Procedere wird an mindestens vier verschiedenen Bereichen des mit Produkt glatt bestrichenen Probenträgers durchgeführt. Aus den Resultaten von jeweils vier Messungen werden die arithmetischen Mittel der jeweiligen Elementverteilungen berechnet.

Core/Shell-Partikel werden im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Hierzu wird ein Gerät der Firma JEOL, Modell JEM-2100F mit einem EDX-Detektor des Herstellers Oxford Instruments Modell INCA 200 verwendet. Bilder (Hellfeld und Dunkelfeld) der Produkte werden im STEM-Modus aufgenommen, auch die EDX-Analysen werden in diesem Modus durchgeführt. Die Messzeit eines Scans wird auf jeweils 30 min eingestellt. Eine Quantifizierung der Elemente wird nicht durchgeführt.

2.5.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die theoretischen Grundlagen zur UV-Vis-Spektroskopie sind in der Literatur hinreichend beschrieben [207]. Im Rahmen dieser Arbeit werden die optischen Bandlücken von Fluordotiertem Zinn(IV)-oxid durch Auswertung von UV-Vis-Spektren berechnet. Diese werden mit einem UV-Vis-Spektrometer des Herstellers Varian, Modell CARY 5 gemessen. Als Standard für totale Reflexion dient BaSO_4 . So wird die Absorption $F(R)$ aus der spektralen Reflexion R , nach der KUBELKA-MUNK-Theorie, berechnet [208]. Unter der Voraussetzung eines quantenmechanisch erlaubten Elektronenüberganges erfolgt die Bestimmung der Bandlücke nach dem TAUC-Verfahren [188, 209]. In dieser Aufragung wird das Quadrat des Produktes aus $F(R)$ und der Wellenzahl ν gegen die Wellenzahl ν dargestellt, ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 2.25 gezeigt. Es ergibt sich ein charakteristischer Verlauf mit einem ausgeprägten Anstieg für den Ausdruck $[F(R) \cdot \nu]^2$. Der Wendepunkt dieses Anstieges wird durch Bildung der ersten Ableitung berechnet, die Bandlücke kann hieraus durch lineare Extrapolation des Bereiches um den Wendepunkt bestimmt werden. Die Bandlückenenergie ergibt sich aus dem Wert ν des Schnittpunktes, der durch Extrapolation erhaltenen Gerade, mit der Abszisse.

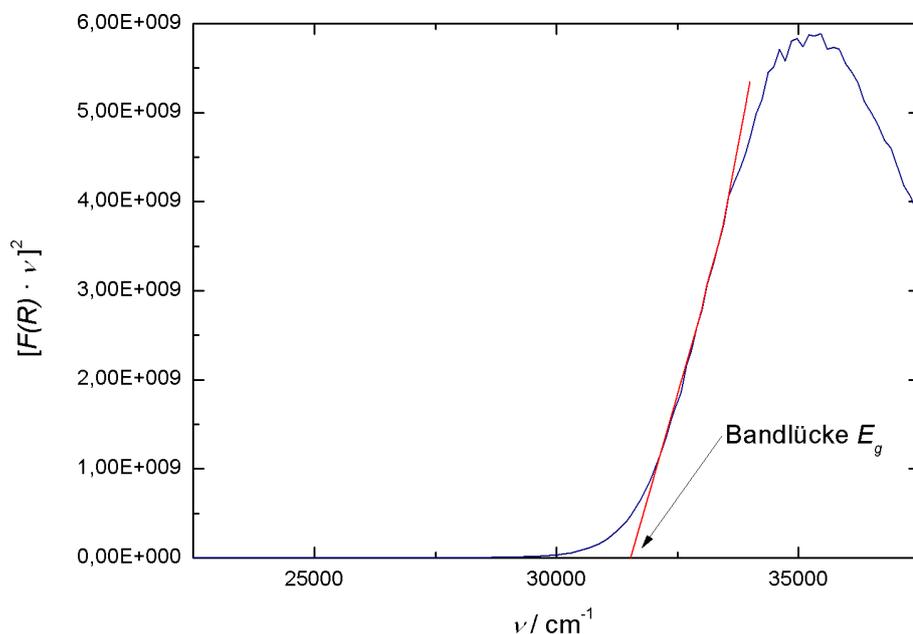


Abbildung 2.25: Bestimmung der Bandlücke nach TAUC [209]

2.5.4 Massenspektrometrie

Die Grundlagen der Massenspektrometrie sind in [210] erklärt.

Massenspektrometrische Untersuchungen werden in zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Die erste Apparatur ist aus einer Kopplung, bestehend aus einer beheizbaren KNUDSEN-Zelle mit nachgeschaltetem Massenspektrometer, aufgebaut. Die Massentrennung wird bei diesem Gerät, der Firma Varian, Modell MAT 212, im magnetischen Sektorfeld realisiert. Die Ionisierung erfolgt über Elektronenstoß-Ionisation. Der vorgeschaltete Aufbau beinhaltet eine evakuierbare Kammer, die mit einem horizontal angeordneten Rohrofen, mit zwei getrennt ansteuerbaren Heizzonen, bestückt ist. Im Rohrofen befindet sich eine KNUDSEN-Zelle, die räumlich getrennt mit bis zu zwei Feststoffen beschickt werden kann, die Temperierung der Feststoffe erfolgt über die beiden Heizzonen des darum angeordneten Ofens. Die Apparatur ist über ein Ventil mit einem außerhalb Voratsgefäß verbunden, aus dem unter Versuchsbedingungen eine verdampfbare Substanz in die Gasphase gebracht werden kann. Bei geöffnetem Ventil überströmt das Gas die, in der KNUDSEN-Zelle befindlichen Feststoffe, hierbei gebildete, verdampfbare Produkte werden ins Massenspektrometer überführt und dort detektiert. Folglich erlaubt dieser Aufbau die massenspektrometrische *in-situ*-Charakterisierung von verdampfbaren Produkten aus Fest-Gas-Reaktionen.

Als zweites Massenspektrometer findet ein Gerät der Firma Finnigan, Modell MAT SSQ 7000, Anwendung. Die Ionisation erfolgt auch hier durch Elektronenstoß-Ionisation, die Massentrennung wird im Quadrupol-Feld realisiert. Die Probenzufuhr ist sowohl mit einem Gaschromatographen des Herstellers Varian Modell Star 3400 CX, als auch direkt mittels einer Schubstange möglich. Die Regelung der Proben-Temperatur auf bis zu 300 °C erfolgt über eine, in der Schubstange befindliche, Widerstandsheizung. Vor Beginn einer Messung wird die Schubstange in das Massenspektrometer eingeführt und bei 300 °C für 20 min ausgeheizt. Die Probe wird in einem, ebenfalls für 20 min bei 300 °C im Hochvakuum ausgeheizten, Aluminium-Tiegel mit Deckel vorgelegt. Der Tiegel wird auf die Spitze der Schubstange aufgebracht und in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeführt. Durch ein, im Deckel befindliches, Loch strömen die, im Tiegel befindlichen Substanzen aus, werden ionisiert, hinsichtlich der Massen getrennt und detektiert.

Die Identifizierung der Fragmente aus den Massenspektren erfolgt durch Vergleich mit theoretisch berechneten Isotopenmustern. Der Anteil einer Spezies am Probengemisch wird durch Berechnung der Intensität des jeweiligen Isotopenmusters und dem Vergleich mit der Intensität einer Referenz-Spezies bestimmt. Bei den in Kapitel 5 beschriebenen Umsetzungen von SnBr_4 mit Sb dient das Isotopenmuster des Ions SnBr_3^+ als Referenz, der Anteil an antimonhaltigen Spezies ist hierauf bezogen.

2.5.5 Impedanzspektroskopie

Die elektrische Leitfähigkeit von ausgewählten Produkten wird durch Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Theorie zu dieser Analyse-Methode ist in [211] beschrieben.

Das zu vermessende Pulver wird in einem Presswerkzeug der Firma Hiller zu einer Tablette mit rundem Querschnitt gepresst. Der Radius der Grundfläche eines Presslings beträgt 4 mm. Das Presswerkzeug wird mit fünf Spatelspitzen des jeweiligen Pulvers gefüllt, verschlossen und mithilfe einer Membranpumpe auf einen Restdruck von etwa 10 mbar evakuiert. Das Pulver wird im evakuierten Presswerkzeug für 20 min einem Druck 7960 bar ausgesetzt. Die so erhaltene Tablette wird in eine Messzelle eingebracht und im Impedanz-Analysator vermessen. Hierbei handelt es sich um ein Gerät des Herstellers Hewlett Packard, Modell HP 4192A, die Steuerung obliegt dem Programm LabVIEW 8.5 des Herstellers National Instruments. In der Messzelle wird der Pressling über zwei Messing-Elektroden kontaktiert und mit dem Spektrometer verbunden. Die elektrische Leitfähigkeit, Kapazität und die dazugehörige Frequenz werden für den Bereich zwischen 5 Hz bis 13 MHz gemessen. Die Messung wird einmal wiederholt, dann werden die Dimensionen und Masse der Tablette bestimmt. Der Pressling wird erneut in das Presswerkzeug eingebracht und bei den gleichen Bedingungen, wie vorher beschrieben, gepresst und wiederum

zweimal vermessen. Dieses Vorgehen soll dichteabhängige Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit sichtbar machen. Die Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgt durch graphische Auftragung des Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit gegen den Logarithmus der jeweiligen Frequenz. In Abbildung 2.26 ist eine solche Auftragung exemplarisch dargestellt. Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich durch lineare Extrapolation des linearen

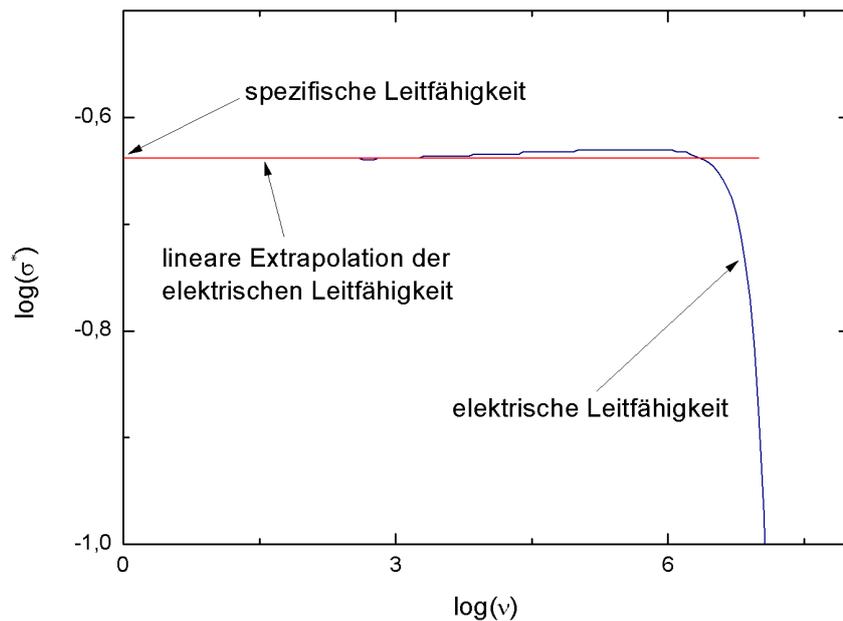


Abbildung 2.26: Auftragung zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit

Verlaufes der Messkurve bei niedrigen Frequenzen. Dies resultiert sich aus der Tatsache, dass die spezifische Leitfähigkeit keine Frequenzabhängigkeit aufweist und so in der Auftragung einen, zur Abszisse parallelen, Verlauf aufweist. Der Schnittpunkt der linearen Extrapolation dieses parallelen Bereiches mit der Ordinate bei 0 Hz dient zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit. Zur Normierung werden die Dimensionen des Presslings mit einbezogen, wie aus Gleichung 2.23 ersichtlich ist.

$$\sigma = \frac{\sigma^* l}{A} = \frac{\sigma^* l}{\pi r^2} \quad (2.23)$$

In diesem Ausdruck wird die gemessene elektrische Leitfähigkeit σ^* mit der kreisförmigen Grundfläche A deren Radius r bezeichnet ist und der Höhe des Presslings l normiert, so dass die spezifische Leitfähigkeit σ zugänglich wird. Diese Größe ist der Kehrwert des, in Gleichung 2.11 dargestellten, spezifischen Widerstandes ρ .

Kapitel 3

Apparaturen

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktionsapparaturen vorgestellt. Neben schematischen Zeichnungen werden auch Temperaturprofile der zur Partikelabscheidung genutzten Heißwandreakoren gezeigt.

3.1 Apparatur 1

In Abbildung 3.1 ist eine Reaktionsapparatur zur Darstellung oxidischer Partikel unter Verwendung eines flüssigen Precursors gezeigt. Neben der Synthese binärer Oxide erlaubt der Versuchsaufbau die Herstellung dotierter oder ternärer oxidischer Partikel durch Zusatz eines zweiten, festen Precursors. Die Apparatur beinhaltet einen mit 1 bezeichneten Schwebekörperdurchflussmesser (SDM) mit Nadelventil zur Regulierung eines konstanten Volumenstroms des im Prozess verwendeten Trägergases Argon. Das Gas durchströmt ein beheizbares Vorratsgefäß 4 zur Aufnahme eines flüssigen, verdampfenden Precursors. Der in der hinteren Kammer vorgelegte Precursor wird über den Ofen 3 temperiert, während Ofen 2 die Vortemperierung des Gasstromes ermöglicht. Der vom Gasstrom mitgetragene Precursor wird über eine beheizbare Glasleitung in den horizontal angeordneten Heißwandreaktor 7 mit einer Länge von 49 cm getragen, welcher mit einem Quarzrohr 5 der Länge 60 cm und dem Innendurchmesser 2,5 cm bestückt ist. In diesem Quarzrohr mit der Wandstärke 0,5 cm befindet sich ein Keramik-Schiffchen 6, welches zur Bereitstellung eines zweiten, verdampfenden Precursors dient. In diesem Reaktor kann eine Reaktion zwischen beiden Precursoren durchgeführt werden. Die Verdampfung des zweiten Precursors ohne zusätzliche Reaktionen der Precursoren ist jedoch ebenfalls möglich. Zur Herstellung binärer Oxide wird auf die Vorlage des zweiten Precursors verzichtet. Die gasförmigen Precursoren werden vom Trägergasstrom zum Zwecke der Abscheidung oxidischer Partikel in den mit 10 bezeichneten, vertikal angeordneten Heißwand-Strömungsrohrreaktor

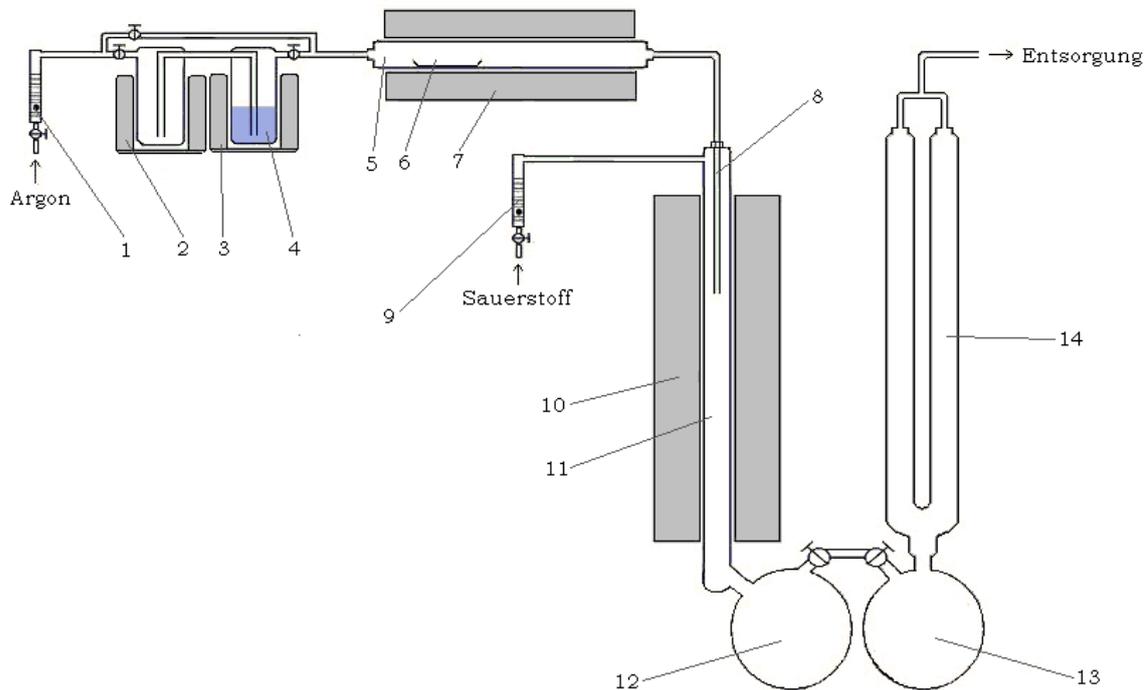


Abbildung 3.1: Apparatur 1 zur Darstellung oxidischer Partikel unter Verwendung eines flüssigen und eines festen Precursors

überführt. Nähere Angaben zum Reaktor sind im folgenden Absatz gegeben. In den Reaktor ist ein aus Pythagoras-Keramik bestehendes Reaktionsrohr 11 der Länge 86 cm, sowie einer Wandstärke von 0,6 cm eingesetzt; der Innendurchmesser des Rohres beträgt 2,2 cm. Die Zuführung der Precursoren in den Reaktor erfolgt durch das Quarz-Einleitungsrohr 8, welches 22 cm unterhalb der Oberkante des Reaktors endet. Die Regelung der Zuleitung des Prozessgases Sauerstoff erfolgt durch Einstellung eines konstanten Volumenstromes über den SDM 9. Nach Vermischung der gasförmigen Reaktanden findet bei Reaktionsbedingungen die Abscheidung oxidischer Partikel in einem CVS-Prozess statt. Gebildete Partikel, sowie erzeugte gasförmige Nebenprodukte werden vom Gasstrom in zwei Vorlagekolben 12 und 13 getragen, wobei die Partikel sedimentieren. Zur Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und somit der Verbesserung der Sedimentierung der Partikel aus dem Gasstrom schließen sich zwei mit 14 bezeichnete, vertikal angeordnete Rohre der Länge 100 cm mit den Innendurchmessern 6 cm an Kolben 13 an. Der resultierende Gasstrom wird zur Entsorgung reaktiver Spezies durch alkalische Natriumthiosulfat-Lösung geleitet.

Der Heißwandreaktor 10 besteht aus einem vertikal angeordneten Rohrofen der Firma Gero, Modell F 70-500/13. Der Ofen mit einer Gesamtlänge von 70 cm verfügt über eine

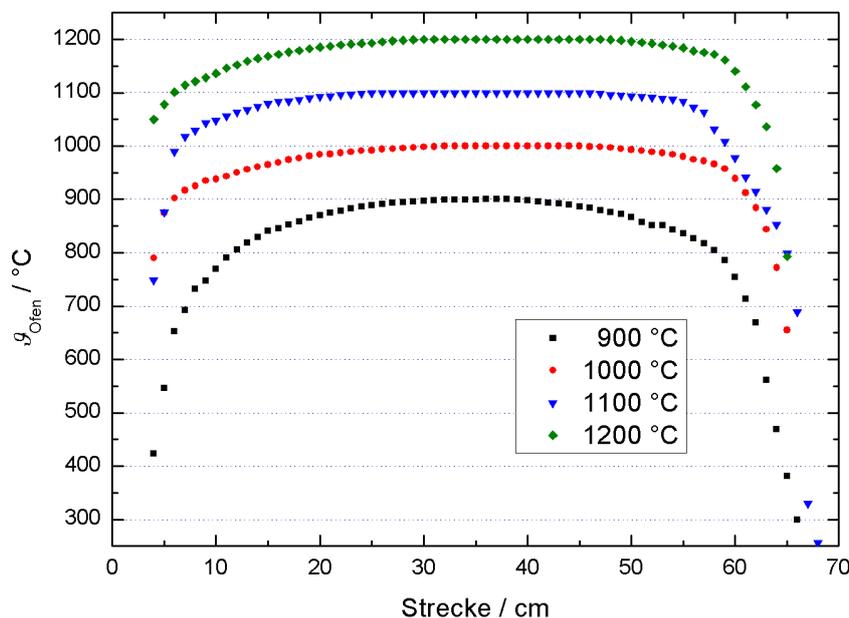


Abbildung 3.2: Temperaturprofile des Rohrofens Gero F 70-500/13 im Bereich zwischen 900 °C und 1200 °C bei vertikalem Betrieb

beheizbare Strecke von 50 cm. Die Steuerung des Reaktors erfolgt mittels einer Regeleinheit REST-E 230/3 der Firma Gero, die Temperatursteuerung obliegt einem Temperaturregler der Firma EUROTHERM, Modell 3216. In Abbildung 3.2 sind die Temperaturprofile des Ofens im Bereich zwischen 900 °C und 1200 °C dargestellt. Auf der Abszisse ist hierbei der Abstand von der Oberkante des Ofens dargestellt.

3.2 Apparatur 2

Die in Abbildung 3.3 gezeigte Reaktionsapparatur ist eine Variante von Apparatur 1, mit der die *in-situ*-Generierung eines gasförmigen Precursors zugänglich ist.

Die Apparatur beinhaltet einen mit 1 bezeichneten Schwebekörperdurchflussmesser (SDM) mit Nadelventil zur Regulierung eines konstanten Volumenstromes des im Prozess genutzten Trägergases Argon. Das Gas durchströmt ein temperierbares Vorratsgefäß 3 zur Aufnahme eines verdampfenden, flüssigen Reaktanden, der in der hinteren (rechten) Kammer vorgelegt wird. Die Temperatur des Reaktanden wird über ein mit 2 gekennzeichnetes Temperierbad mit angeschlossenen Kryoatkreislauf reguliert. Der Trägergasstrom befördert den verdampften Reaktanden in den horizontal angeordneten Heißwandreak-

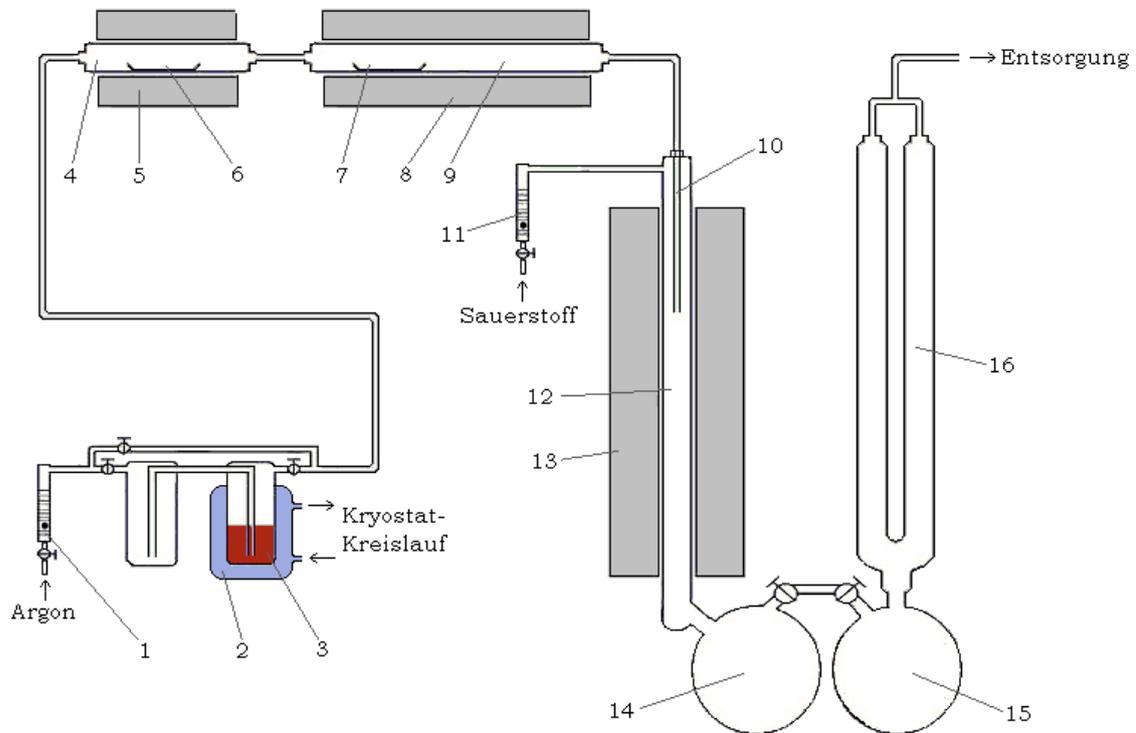


Abbildung 3.3: Apparatur zur Darstellung von dotierten und undotierten oxidischen Partikeln unter *in-situ*-Generierung eines gasförmigen Precursors

tor 5 mit einer Länge von 30 cm, welcher mit einem Quarzrohr 4 der Länge 40 cm und dem Innendurchmesser 3,5 cm bestückt ist. In diesem Rohr mit der Wandstärke 0,5 cm befindet sich ein Keramik-Schiffchen 6 zur Bereitstellung eines zweiten Reaktanden. Die quantitative Darstellung des gasförmigen Precursors erfolgt durch Fest-Gas- oder auch Flüssig-Gas-Reaktion beider Reaktanden im Reaktor 5.

Der so *in situ* erzeugte Precursor wird vom Gasstrom in den ebenfalls horizontal angeordneten Heißwandreaktor 8 mit einer Länge von 49 cm getragen, welcher mit einem Quarzrohr 9 der Länge 60 cm und einem Innendurchmesser 2,5 cm bestückt ist. In diesem Quarzrohr mit der Wandstärke 0,5 cm befindet sich ein weiteres Keramik-Schiffchen 7 zur Aufnahme des festen oder flüssigen Precursors. In diesem Reaktor kann eine Reaktion zwischen den Vorläuferverbindungen durchgeführt werden, jedoch ist auch die einfache Verdampfung des weiteren Precursors möglich. Zur Herstellung binärer Oxide wird auf die Vorlage dieses Stoffes verzichtet. Die gasförmigen Verbindungen werden vom Trägergasstrom zum Zwecke der Abscheidung oxidischer Partikel in den mit 13 bezeichneten vertikal angeordneten Heißwand-Strömungsrohrreaktor überführt. Details zu diesem Reaktor können

auf Seite 77 nachgelesen werden. In diesen ist ein aus der Pythagoras-Keramik bestehendes Reaktionsrohr 12 der Länge 86 cm mit einer Wandstärke von 0,6 cm eingesetzt, der Innendurchmesser des Rohres beträgt 2,2 cm. Die Zuführung der Precursoren in den Reaktor erfolgt durch das Quarz-Einleitungsrohr 10, welches 22 cm unterhalb der Oberkante des Reaktors endet. Die Regelung der Zuleitung des Prozessgases Sauerstoff erfolgt durch Einstellung eines konstanten Volumenstromes über den SDM 11. Nach Vermischung der Precursoren mit Sauerstoff findet die Umsetzung zu oxidischen Partikeln und gasförmigen Nebenprodukten statt. Die Partikel und die Nebenprodukte werden vom Gasstrom in die Vorlagekolben 14 und 15 getragen, in denen die Partikel sedimentieren. Zur Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit der Prozessgase und somit zur Verbesserung der Sedimentierung der Partikel schließen sich zwei mit 16 bezeichnete Steigrohre der Länge 100 cm mit einem Innendurchmesser von 6 cm an. Der resultierende Gasstrom wird zum Zwecke der Entsorgung reaktiver Substanzen durch alkalische Natriumthiosulfat-Lösung geleitet.

3.3 Apparatur 3

In Abbildung 3.4 ist eine Apparatur gezeigt, mit der die Generierung von oxidischen Core/Shell-Partikeln aus der Gasphase ermöglicht wird. Die im CVS-Prozess abgeschiedenen Kernpartikel können mittels Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition (APCVD) zum Einen mit einem binären Oxid ummantelt werden, zum Anderen sind auch Ummantelungen mit dotierten oder ternären Oxiden möglich. Die Kernpartikel werden durch Verdampfung eines flüssigen Precursors und anschließender Umsetzung zum Oxid hergestellt, der oxidische Mantel kann wahlweise durch Verdampfung von flüssigen oder festen Precursoren mit nachfolgender Reaktion mit Sauerstoff erhalten werden. Die Ummantelung mit dotierten oder ternären Oxiden erfolgt durch Verdampfung eines flüssigen sowie eines festen Precursors, gefolgt von einer Reaktion beider Komponenten mit Sauerstoff.

Der in Abbildung 3.4 gezeigte Versuchsaufbau wird nachfolgend, nach Prozess-Schritten gliedert, beschrieben.

Der mit 10 bezeichnete Schwebekörperdurchflussmesser (SDM) dient der Regulierung eines konstanten Volumenstroms des Trägergases Argon. Dieses durchströmt das mittels Ofen 11 temperierbare Voratsgefäß 12, in dem der flüssige Precursor zu Herstellung der Kernpartikel bereitgestellt wird. Der vom Gasstrom mitgetragene Precursor-Dampf wird in den Abscheidungsreaktor 13 überführt und dort mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht. Die Regelung der Sauerstoffzufuhr obliegt dem Schwebekörperdurchflussmesser 1. Der vertikal angeordnete Heißwandströmungsrohrreaktor 13 ist auf Seite 77 detailliert beschrieben.

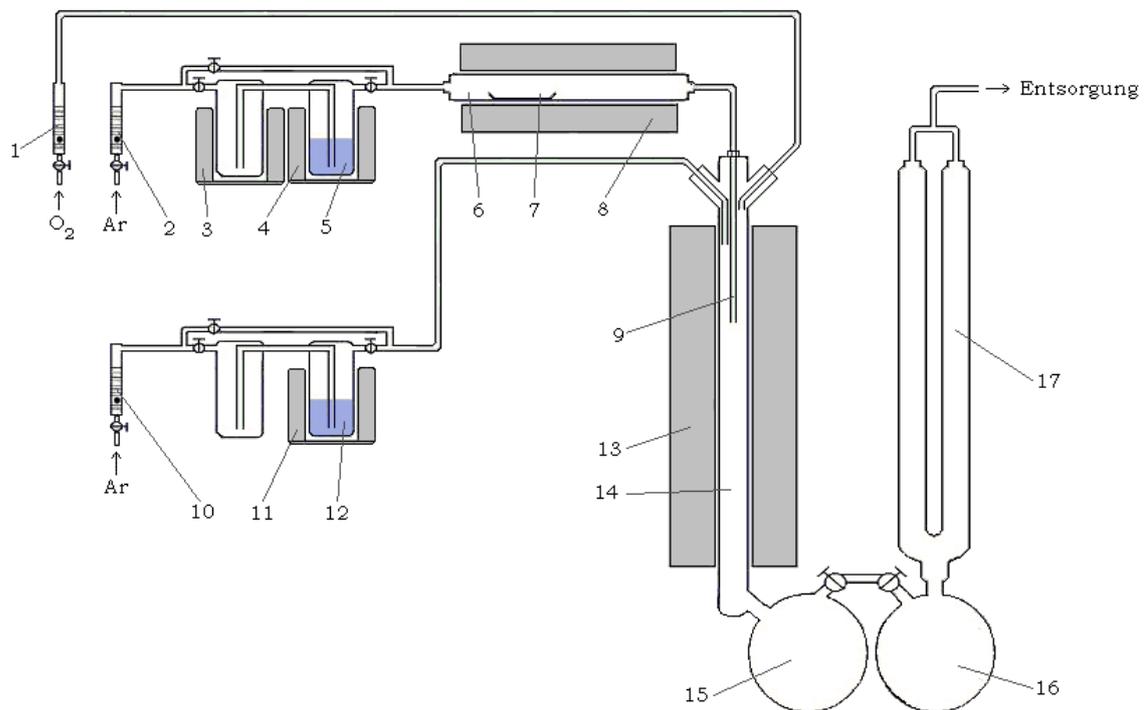


Abbildung 3.4: Apparatur zur Darstellung von oxidischen Core/Shell-Partikeln

Die Umsetzung zu den oxidischen Kern-Partikeln findet im 86 cm langen Reaktionsrohr 14 statt. Der Innendurchmesser des aus Pythagoras-Keramik bestehenden Rohres beträgt 2,2 cm, die Wandstärke ist mit 0,6 cm angegeben.

Der zweite (untere) Bereich des Reaktionsrohres 14 dient der Generierung des Mantels. So wird wiederum ein konstanter Argon-Trägergasstrom über einen mit 2 bezeichneten SDM reguliert, der das beheizbares Vorratsgefäß 4 durchströmt. Der flüssige Precursor wird in der rechten der beiden Kammern vorgelegt. Beide Gefäße können über die Öfen 3 und 4 getrennt temperiert werden. Der verdampfte Precursor wird vom Argon-Strom in den horizontal angeordneten Heißwandreaktor 8 getragen. Dieser ist mit dem 60 cm langen Quarzrohr 6 bestückt, das einen Innendurchmesser von 2,5 cm aufweist. In diesem Rohr mit der Wandstärke 0,5 cm befindet sich ein Keramik-Schiffchen 7 in welchem ein zweiter, verdampfbarer Precursor bereitgestellt werden kann. In diesem Reaktor können Reaktionen zwischen den beiden Precursoren durchgeführt werden, jedoch ist auch die Verdampfung des zweiten Precursors möglich. Zur Ummantelung mit binären Oxiden unterbleibt die Beschickung des Schiffchens mit dem zweiten Precursor. Die vom Trägergas mitgetragenen Vorläuferverbindungen werden mithilfe des Quarz-Einleitungsrohres 9 in

den Abscheidungsreaktor 13 eingebracht und dort mit Sauerstoff, der über des SDM 1 zugeregelt wird, in einem CVD-Schritt zum oxidischen Mantel auf den Kernpartikeln abgeschieden. Nach Passieren des Reaktors sind zwei Vorlagekolben 15 und 16 zur Aufnahme der Partikel geschaltet. Zur Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und somit zu einer Verbesserung der Sedimentierung der Partikel schließen sich zwei mit 17 bezeichnete vertikal angeordnete Rohre der Länge 100 cm mit den Innendurchmessern 6 cm an. Der resultierende Gasstrom wird zur Entsorgung reaktiver Spezies durch alkalische Natriumthiosulfat-Lösung geleitet.

3.4 Apparatur 4

In Abbildung 3.5 ist der schematische Aufbau einer Reaktionsapparatur zur Darstellung oxidischer Partikel gezeigt. Das hiermit herstellbare Produktspektrum reicht von binären bis hin zu quarternären Oxiden sowie gleichfalls zu Darstellung dotierter binärer und ternärer Oxide.

Die Produkte können unter Verwendung von bis zu drei Precursoren synthetisiert werden. Die Verdampfung zweier dieser Substanzen erfolgt bei moderaten Bedingungen bis 400 °C, die Überführung des dritten Precursors in die Gasphase kann bei Temperaturen von bis zu 1100 °C durchgeführt werden.

Der in Abbildung 3.5 gezeigte Versuchsaufbau wird nachfolgend, nach Prozess-Schritten gegliedert, beschrieben.

Der mit 3 bezeichnete Schwebekörperdurchflussmesser (SDM) dient der Regulierung eines konstanten Volumenstroms des im Prozess genutzten Trägergases Argon. Dieses durchströmt das im horizontal angeordneten Heißwandreaktors 5 befindliche Quarzrohr der Länge 60 cm. Der Innendurchmesser dieses Rohres mit der Wandstärke 0,5 cm beträgt 3,5 cm. Zum Zweck der Vortemperierung des Gasstromes ist Reaktor 5 in zwei unabhängig steuerbare Heizzonen unterteilt, so dass ein in der vorderen Zone temperierter Gasstrom den im Verbrennungsschiffchen 6 vorgelegten festen, sublimierbaren Precursor überströmt. Der verdampfte Precursor wird vom Gasstrom in den vertikal angeordneten Drei-Zonen-Heißwandreaktor 11 überführt, der weiter unten in einem gesonderten Absatz detailliert beschrieben ist.

Der mit 1 bezeichnete SDM dient der Einstellung eines zweiten konstanten Argonstromes. Dieses Gas durchströmt den ebenfalls mit einem Quarzrohr 9 bestückten, horizontal angeordneten, 25 cm langen Heißwandreaktor 7. Das Rohr mit dem Innendurchmesser von 3,5 cm sowie der Gesamtlänge von 40 cm ist wiederum mit einem Keramik-Schiffchen 8 bestückt, in dem ein weiterer, bevorzugt fester, sublimierbarer Precursor vorgelegt wird.

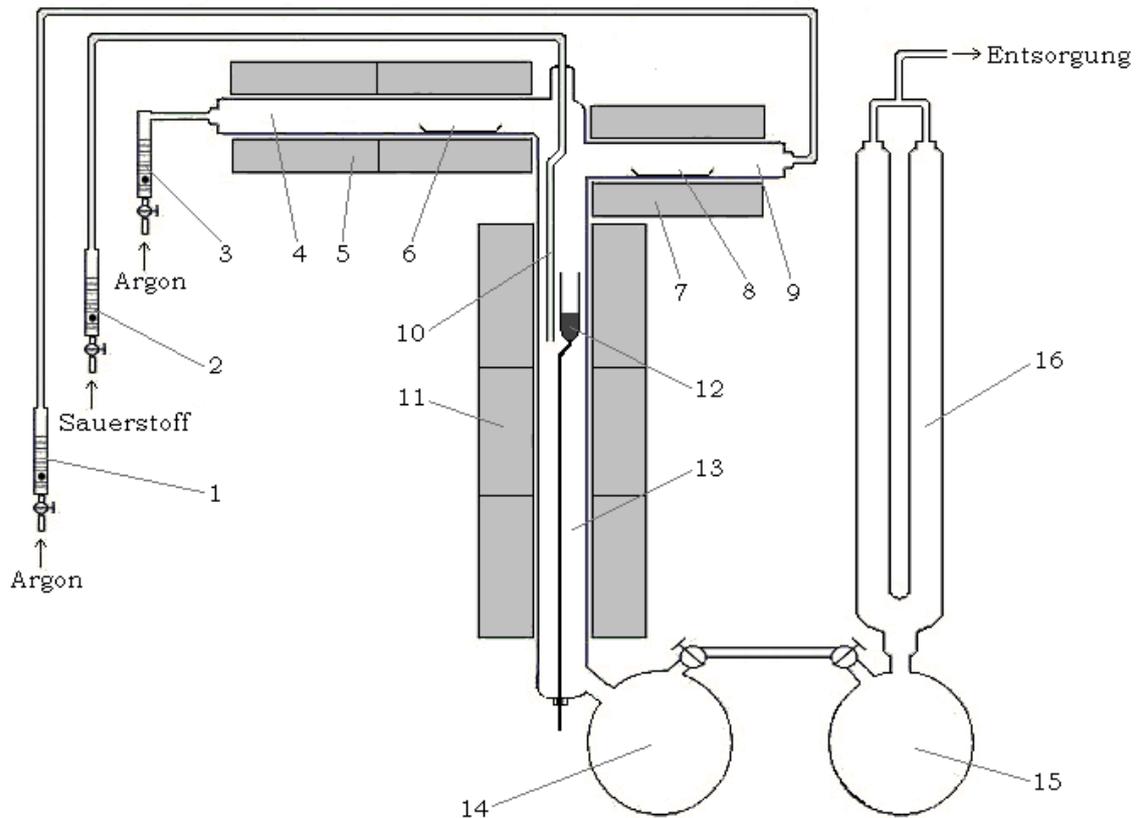


Abbildung 3.5: Apparatur zur Darstellung von ZnO- und ZnO:Al-Partikeln

Der hieraus verdampfte Precursor wird vom Trägergasstrom in den vertikalen Heißwandreaktor 11 überführt.

Der Heißwandreaktor 11, der Länge von 49 cm hat drei unabhängig voneinander ansteuerbare Heizzonen und ist mit einem 60 cm langen Reaktionsrohr 13 mit dem Innendurchmesser 3,5 cm bestückt. In diesem Rohr, im Bereich der oberen Heizzone, befindet sich ein mit dem dritten Precursor beschickter Tiegel 12, der auf einem Quarzstab befestigt, von unten in das Reaktionsrohr eingebracht wird. Auf der Höhe der Unterkante des Tiegels endet das Sauerstoff-Einleitungsrohr 10. Die Zuführung und Regulierung des Sauerstoffstromes erfolgt über den Schwebekörperdurchflussmesser 2. Die in der oberen Zone des Reaktors vermischten Precursoren werden vom Argonstrom in die unteren beiden Zonen des Reaktors befördert, mit Sauerstoff gemischt und zur Reaktion gebracht. Die gebildeten oxidischen Partikel werden in den beiden Vorlagekolben 14 und 15 aufgefangen. Zur Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und somit zu einer Verbesserung der Sedimentierung der Partikel, schließen sich zwei mit 16 bezeichnete vertikale Rohre der Länge 100 cm mit den Innendurchmessern 3,5 cm an. Der resultierende Gasstrom wird

zur Entsorgung reaktiver Spezies durch alkalische Natriumthiosulfat-Lösung geleitet.

Der Heißwand-Strömungsrohrreaktor 11 hat drei unabhängig voneinander ansteuerbare

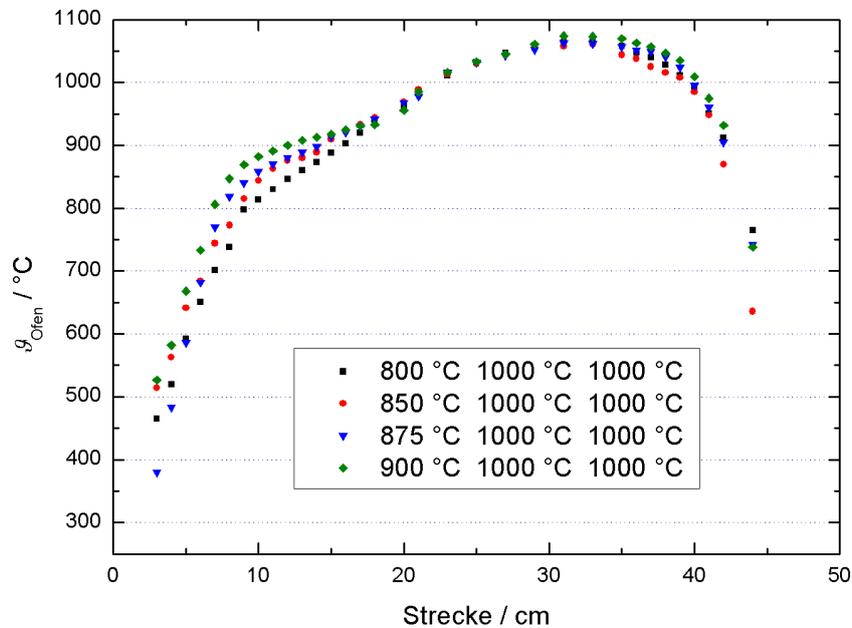


Abbildung 3.6: Temperaturprofile des Heißwand-Strömungsrohrreaktors 13 im vertikalen Betrieb unter Variation der Temperatur der oberen Zone

Heizzonen. Der Rohrofen der Länge 49 cm ist mit einem 52 cm langen Innenrohr, bestehend aus Pythagoras-Keramik, bestückt. In Abbildung 3.6 sind Temperaturprofile des Ofens im vertikalen Betrieb dargestellt. Berücksichtigt wurden hierbei alle im Rahmen dieser Arbeit eingestellten Kombinationen von Abscheidungstemperaturen. Die in der Legende dargestellten Werte sind die Temperaturen der einzelnen Zonen, ausgehend von der oberen Heizzone.

Kapitel 4

Fluor-dotiertes Zinn(IV)-oxid - $\text{SnO}_2\text{:F}$

4.1 Motivation und Zielsetzung

Im Focus des vorliegenden Kapitels steht die Darstellung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Partikeln in einem CVS-Prozess. Wie bereits in Kapitel 2.4.1 auf Seite 47 erwähnt, ist die Darstellung von FTO-Partikeln in einem CVS-Prozess in der Literatur bisher noch nicht beschrieben, so dass sich mit der Entwicklung eines hierfür geeigneten Verfahrens und der Untersuchung der so hergestellten Partikel ein völlig neues Betätigungsfeld mit vielfältigen Herausforderungen aus den Bereichen Chemie, Verfahrenstechnik und Physik erschließt.

Das Gesamtziel besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Gasphasenabscheidung von nanoskaligen $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Pulvern. Ein Aspekt beinhaltet die Findung geeigneter Precursoren, die anschließend hinsichtlich ihres Anwendungspotentials in der Partikelsynthese untersucht werden. Durch gezielte Variation von Prozessparametern wird der Einfluss von Reaktionsbedingungen auf physikalische Produkteigenschaften der abzuscheidenden Pulver herausgearbeitet. Ein weiteres Ziel besteht in der Charakterisierung dieser Eigenschaften. Ein besonderer Focus ist hierbei auf Kristallinität, Partikelmorphologie, -größe sowie auch auf die Größenverteilung gesetzt. Weiterhin sind neben dem Dotierungsgrad auch die elektrische Leitfähigkeit und die Bandlücken bei ausgesuchten Proben von Interesse.

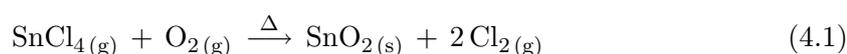
4.2 Theoretische Betrachtungen

Im Rahmen von Vorarbeiten konnte in der Arbeitsgruppe BINNEWIES eine Verfahren zur Gasphasensynthese von SnO_2 -Partikeln gefunden werden [212]. Im Rahmen einer drei

Versuche umfassenden Machbarkeitsstudie konnten hierbei erstmals FTO-Partikel aus der Gasphase abgeschieden werden. In diesem Verfahren wird Zinn(IV)-bromid als verdampfbarer Zinn-Precursor genutzt, die Abscheidung von SnO_2 -Partikeln findet bei Temperaturen über 1000°C in Anwesenheit von Sauerstoff in einem Korund-Rohr statt. Die Implementierung von Fluor in die SnO_2 -Struktur gelingt durch eine Fest-Gas-Reaktion zwischen SnBr_4 und PbF_2 als ein der Partikelabscheidung vorgelagerter Prozess-Schritt. Bei dieser Reaktion wird die Bildung von partiell fluorierten SnBr_4 -Derivaten realisiert, so dass die Herstellung des Fluorierungs-Precursors im Rahmen dieses Prozesses *in situ* und nur in den angestrebten Konzentrationen erfolgt. Vor dem Hintergrund, dass diese Synthese-Route lediglich als Machbarkeitsstudie durchgeführt wurde, bietet sich die Aufnahme der Arbeiten anknüpfend an diese Versuche an.

In einer weiteren Arbeit konnte die Abscheidung von SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:F}$ in Form dünner Filme auf Quarz-Oberflächen durch Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit Sauerstoff untersucht werden. Die Einkopplung von F^- erfolgte durch Reaktion von gasförmigem SnCl_4 mit PbF_2 [213]. Die Gasphasensynthese von Pulvern war bei den gewählten Reaktionsbedingungen jedoch nicht möglich. Vor dem Hintergrund, dass SnCl_4 ein im Rahmen von CVD-Prozessen recht häufig eingesetzter Precursor ist, wird eine mögliche Übertragbarkeit auf einen CVS-Prozess bei variierten Reaktionsbedingungen untersucht. Im Hinblick auf eventuelle Anwendungen sprechen auch der vergleichsweise geringe Beschaffungspreis, die gute Handhabbarkeit sowie die sehr gute Verfügbarkeit für die Verwendung dieses Precursors.

Die Umsetzung von gasförmigem SnCl_4 mit Sauerstoff liefert nach Gleichung 4.1 SnO_2 und Chlor als Nebenprodukt.



In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse thermodynamischer Berechnungen für die Umsetzung nach Gleichung 4.1 dargestellt. Anhand dieser Betrachtungen zeigt sich die Begünstigung der Reaktion aus thermodynamischen Gesichtspunkten. Zu bedenken ist jedoch, dass CVS-Prozesse, wie bereits in Abschnitt 2.2.2 auf Seite 21 geschildert, nicht im, sondern in vielen Fällen nahe am thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden. Vor diesem Hintergrund kann aus den berechneten Ergebnissen lediglich ein Hinweis auf die Durchführbarkeit der Reaktion erhalten werden.

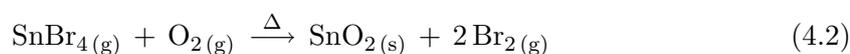
Die Dotierung von SnO_2 mit Fluorid-Ionen ist durch einen partiellen Ligandenaustausch am SnCl_4 möglich. Hierzu wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen feste Metallfluoride im Hochvakuum in einer KNUDSEN-Zelle von gasförmigem SnCl_4 bei erhöhten Temperaturen überströmt wurden. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in ein

Tabelle 4.1: Freie Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion nach Gleichung 4.1 bei verschiedenen Temperaturen nach [214]

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$\Delta G_{\text{R}}(\vartheta)/\text{kJ mol}^{-1}$	K
25	-88,0	$2,6 \cdot 10^{15}$
1000	-33,3	22,9
1050	-28,8	13,8
1100	-26,0	9,7
1150	-24,1	7,7
1200	-21,4	5,7

Massenspektrometer überführt und dort detektiert. Im Rahmen dieser Versuche konnte die Bildung von partiell fluorierten SnCl₄-Derivaten durch Fest-Gas-Reaktion zwischen SnCl₄ und PbF₂ nachgewiesen werden. Neben der Hauptkomponente SnCl₄ sind in den Massenspektren auch Isotopenmuster sichtbar die dem SnCl₃F zuzuordnen sind. Isotopenmuster von Blei-Verbindungen konnten nicht gefunden werden. In einer nachfolgenden Studie konnten SnO₂:F-Filme unter Anwendung dieser partiellen *in-situ*-Fluorierung mit einer Precursor-Kombination aus SnCl₄ und PbF₂ auf Quarz-Oberflächen abgeschieden werden. Hierzu wurde SnCl₄ verdampft, bei Temperaturen zwischen 200 °C und 400 °C über PbF₂ geleitet und anschließend bei Temperaturen zwischen 600 °C und 900 °C mit Sauerstoff zu SnO₂:F umgesetzt. Die Abscheidung von FTO-Partikeln konnte bei diesen Reaktionsbedingungen nicht durchgeführt werden. [213]. Nachfolgende Untersuchungen zeigten, dass die partielle Fluorierung von SnCl₄ ebenfalls unter Verwendung von ZnF₂ und KF möglich ist.

Der zweite Ansatz beruht auf der Umsetzung von SnBr₄ mit Sauerstoff zu SnO₂ und Brom als Nebenprodukt, einer chemischen Reaktion die in Gleichung 4.2 dargestellt ist.



Die in Tabelle 4.2 aufgeführten Freien Reaktionsenthalpien sowie die Gleichgewichtskonstanten zeigen eine deutlich ausgeprägtere thermodynamische Begünstigung der Reaktion gegenüber der Umsetzung von SnCl₄ mit Sauerstoff. So unterscheiden sich die Gleichgewichtskonstanten um zwei Größenordnungen. Vor dem Hintergrund dieser Informationen erklärt sich auch die erfolgreiche Abscheidung von SnO₂-Partikeln in einem CVS-Prozess unter Nutzung dieser Precursor-Kombination [212]. Im Rahmen einer sich anschließenden Machbarkeitsstudie wurde die Reaktion hinsichtlich ihres Potentials zur Herstellung von FTO-Partikeln untersucht. In Analogie zu den Versuchen mit SnCl₄ wurde auch die

Tabelle 4.2: Freie Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion nach Gleichung 4.2 bei verschiedenen Temperaturen nach [214]

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$\Delta G_{\text{R}}(\vartheta)/\text{kJ mol}^{-1}$	K
25	-149,2	$1,4 \cdot 10^{26}$
1000	-92,7	$6,3 \cdot 10^3$
1050	-88,6	$3,1 \cdot 10^3$
1100	-84,4	$1,6 \cdot 10^3$
1150	-80,0	$8,7 \cdot 10^2$
1200	-75,6	$4,8 \cdot 10^2$

Umsetzung von SnBr_4 mit verschiedenen Metallfluoriden in einer KNUDSEN-Zelle im Hochvakuum mit nachgeschaltetem Massenspektrometer untersucht. Die Ergebnisse in Tabelle 4.3 zeigen, dass die partielle *in-situ*-Fluorierung auch bei SnBr_4 möglich ist. Die in dieser Tabelle dargestellten relativen Intensitäten I_{rel} zeigen das anteilige Verhältnis der jeweiligen Komponenten zum höchsten, im Massenspektrum gefundenen Isotopenmuster, dem Ion SnBr_3^+ . Analog zu Untersuchungen mit SnCl_4 konnte bei der Umsetzung mit NaF ,

Tabelle 4.3: Relative Intensitäten der Isotopenmuster von SnBr_3F^+ und $\text{SnBr}_2\text{F}_2^+$ bezogen auf die relative Intensität von SnBr_3^+ [212]

Precursor	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$I_{\text{rel}}(\text{SnBr}_3\text{F}^+) / \%$	$I_{\text{rel}}(\text{SnBr}_2\text{F}_2^+) / \%$
PbF_2	200	5,6	/
PbF_2	230	8,2	/
PbF_2	280	17,1	4,2
PbF_2	310	23,5	7,8
ZnF_2	300	7,2	/
ZnF_2	340	11,3	3,0
KF	320	/	/
KF	370	1,7	/

CsF und NH_4F keine Bildung partiell fluorierter Spezies nachgewiesen werden. Aus den in Tabelle 4.3 dargelegten Intensitäten der Isotopenmuster geht hervor, dass der Anteil fluorierter Gasphasenspezies mit steigender Temperatur größer wird. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der Dotierungsgrad bei der Umsetzung mit Sauerstoff zu $\text{SnO}_2\text{:F}$ über die Temperatur der Reaktion zwischen SnBr_4 und dem Dotierungsprecursor beeinflussbar

sein sollte. Hinsichtlich der massenspektrometrischen Untersuchungen zur Umsetzung von SnBr_4 mit ZnF_2 ergibt sich eine starke Verunreinigung der Gasphase, hervorgerufen durch gasförmiges ZnBr_2 . Aus diesem Grund ist die Verbindung als Dotierungs-Precursor ungeeignet.

Die Implementierung von Fluorid-Ionen in die SnO_2 -Struktur erfolgte im Rahmen der Vorversuche analog zur Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit Bleifluorid, gefolgt von einer Reaktion mit Sauerstoff im Temperaturbereich von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1200\text{ }^\circ\text{C}$ zu nanokristallinen $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Pulvern [212]. In dieser Studie konnten jedoch lediglich drei Versuche durchgeführt werden, da das Reaktormaterial vermutlich verursacht durch eine Kombination der hohen Temperaturen und fluorhaltigen Gasphasenspezies zerstört wurde. Wie auch bei der Umsetzung von SnCl_4 wurde im Produkt eine geringe Menge an Blei nachgewiesen [213]. Reaktionen mit KF wurden nicht durchgeführt.

In Abbildung 4.1 sind die Dampfdruckkurven von SnBr_4 und SnCl_4 dargestellt. Der Dampfdruck von SnBr_4 berechnet sich nach Gleichung 4.3, der von SnCl_4 ergibt sich durch Anwendung von Gleichung 4.4 [215].

$$\lg\left(\frac{p}{\text{torr}}\right) = \frac{-3,5 \cdot 10^3 \text{ K}}{T} - 6,5 \cdot \lg\left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 27,63 \quad (4.3)$$

$$\ln\left(\frac{p}{\text{bar}}\right) = \frac{-3,26 \cdot 10^3 \text{ K}}{T} - 9,1 \cdot \lg\left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 32,04 \quad (4.4)$$

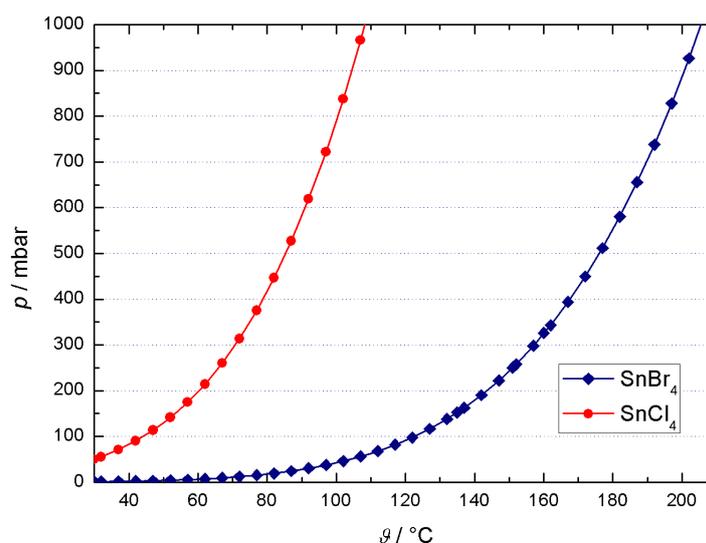


Abbildung 4.1: Dampfdrücke von SnBr_4 und SnCl_4 nach [215]

4.3 Konzeptionierung der Versuchsreihen

Die Gasphasensynthese von $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Partikeln durch Umsetzung von Zinn(IV)-Halogeniden mit Sauerstoff bei Anwesenheit gasförmiger Fluoride konnte bisher nur durch Reaktion von SnBr_4 in einer drei Versuche umfassenden Machbarkeitsstudie realisiert werden. Wie bereits erwähnt, wurde das Reaktormaterial Korund im Rahmen dieser Versuche, vermutlich aufgrund der hohen Temperaturen über 1000°C in Anwesenheit von gasförmigen Fluoriden, zerstört [212]. Die analoge Umsetzung von SnCl_4 im Temperaturbereich von 600°C bis 1000°C führte bisher nicht zu Bildung von Partikeln sondern lediglich zur Filmabscheidung [213]. Vor diesem Hintergrund liegt das Ziel einer ersten Versuchssequenz eine Untersuchung der Realisierbarkeit einer möglichen Abscheidung von SnO_2 - und $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Partikeln durch Umsetzung von SnCl_4 mit Sauerstoff bei höheren Reaktionstemperaturen. Im Focus weiterer Untersuchungen steht die eingehendere Beschreibung und Durchführung der Gasphasensynthese von $\text{SnO}_2\text{:F}$ durch Umsetzung von SnBr_4 mit Sauerstoff. Ein Aspekt dieser Versuchssequenzen ist die Findung eines, den Reaktionsbedingungen standhaltenden, Reaktormaterials. Durch die gezielte Variation von Strömungsgeschwindigkeiten sowie Abscheidungs- und Dotierungstemperaturen sollen Einflüsse der Prozessparameter auf die physikalischen Produkteigenschaften herausgearbeitet werden.

Im Focus eines Einsparpotentials ist die Generierung der Partikel zu minimierten Kosten von Interesse. Im Rahmen einer Machbarkeitstudie soll hierzu der Precursor SnBr_4 *in situ* kostengünstig aus den Elementen erzeugt und mit Sauerstoff zu $\text{SnO}_2\text{:F}$ umgesetzt werden.

4.4 Allgemeine Versuchsdurchführungen

4.4.1 Darstellung von SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:F}$ unter Verwendung von SnBr_4 und SnCl_4

Die Darstellung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Pulvern unter Verwendung von SnBr_4 und SnCl_4 wird in der auf Abbildung 3.1 auf Seite 77 vorgestellten Apparatur 1 durchgeführt.

Der vertikal angeordnete Heißwand-Strömungsrohrreaktor 10 wird in einem Argonstrom von 1 - 2 L/h auf eine Reaktionstemperatur zwischen 900°C und 1200°C aufgeheizt. Die Einstellung des Dampfdruckes des gewählten Zinn-Precursors (80 mL) erfolgt durch Temperierung mittels Ofen 3. Das Trägergas wird von Ofen 2 auf 175°C temperiert. Der gasförmige Precursor wird vom Trägergas Argon bei einem konstanten Volumenstrom in den horizontal angeordneten Heißwandreaktor 7 transportiert. Hier erfolgt die Umsetzung mit im Keramik-Schiffchen 6 vorgelegtem KF (0,5 g; 8,6 mmol) unter Bildung partiell fluorierter SnBr_4 -Derivate. Dieses Precursor-Gemisch wird vom Trägergasstrom in

den Heißwandreaktor 10 überführt und mit einem konstanten Sauerstoffstrom zu $\text{SnO}_2\text{:F}$ umgesetzt. Die erhaltenen Partikel werden in den Vorlagekolben 12 und 13 aufgefangen, während Nebenprodukte im Gasstrom der Entsorgung durch eine alkalische Lösung von Natriumthiosulfat zugeführt werden. Die Reaktionszeit beträgt jeweils eine Stunde. Nach Beendigung der Reaktion werden eventuell auf dem Produkt adsorbierte, verdampfbare Substanzen bei ca. 10^{-2} mbar für eine Stunde entfernt.

Die Darstellung von undotiertem SnO_2 erfolgt analog, mit dem Unterschied, dass im Schiffchen 6 kein Precursor vorzulegen ist. Die Temperatur im Heißwandreaktor 7 wird bei diesen Synthesen auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt.

4.4.2 Darstellung von SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:F}$ mit *in-situ*-Generierung von SnBr_4

Die Darstellung von FTO-Partikeln unter *in-situ*-Generierung von gasförmigem SnBr_4 und anschließender Umsetzung mit Sauerstoff erfolgt in der auf Abbildung 3.3 auf Seite 79 gezeigten Reaktionsapparatur 2.

Der vertikal angeordnete Heißwand-Strömungsrohrreaktor 13 wird im Argonstrom von 1 - 2 L/h auf eine Reaktionstemperatur zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Der Dampfdruck des im Vortagefäß 3 vorgelegten Broms (80 mL) wird durch Einstellung der Temperatur im Kryostatkreislauf von Temperierbad 2 gesteuert. Das verdampfende Brom wird vom Trägergas Argon bei einem konstanten Volumenstrom von 7,2 L/h in den horizontal angeordneten Heißwandreaktor 5 transportiert. Durch Reaktion mit dem in Schiffchen 6 vorgelegten Zinn (40 g; 336,9 mmol) bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ findet die quantitative Umsetzung zu SnBr_4 -Dampf statt. Dieser *in situ* erzeugte Precursor wird vom Trägergas in den Heißwand-Reaktor 8 überführt. Hier erfolgt die Reaktion mit dem im Keramik-Schiffchen 7 vorgelegten KF (0,5 g; 8,6 mmol) unter Bildung eines Anteils an partiell fluorierten SnBr_4 -Derivaten. Dieses Precursor-Gemisch wird anschließend vom Trägergasstrom in den Heißwandreaktor 13 überführt und mit einem konstanten Sauerstoffstrom zu $\text{SnO}_2\text{:F}$ umgesetzt. Die erhaltenen Partikel werden in den Vorlagekolben 14 und 15 aufgefangen. Gasförmige Nebenprodukte werden im Gasstrom der Entsorgung durch eine alkalische Lösung von Natriumthiosulfat zugeführt. Die Reaktionszeit beträgt jeweils eine Stunde. Nach Beendigung der Reaktion werden eventuell auf dem Produkt adsorbierte, verdampfbare Nebenprodukte bei ca. 10^{-2} mbar für eine Stunde entfernt.

In analoger Weise können SnO_2 -Partikel abgeschieden werden. Hierzu wird kein KF im Schiffchen 7 vorgelegt, die Temperatur in Reaktor 8 wird bei diesen Versuchen auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ geregelt.

4.5 Versuchssequenzen

4.5.1 Versuche mit SnCl_4 und O_2

Im Focus dieser Versuchsequenz steht die Untersuchung der Gasphasenabscheidung von SnO_2 -Partikeln durch Gasphasenreaktion von Zinn(IV)-chlorid mit Sauerstoff nach Gleichung 4.1.

Zur Untersuchung der Abscheidung von SnO_2 werden zwei Versuchsreihen unter Variation der Strömungsgeschwindigkeiten der Prozessgase Argon und Sauerstoff durchgeführt. Der in Abbildung 3.1 gezeigte Abscheidungsreaktor 10 ist bei diesen Versuchen mit einem Korund-Rohr mit gleichen Dimensionen wie das beschriebene Pythagoras-Rohr bestückt. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4: Reaktionsparameter der Versuchsreihen mit SnCl_4

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{SnCl}_4}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$
SnCl-A-01	7,2	7,2	250	850
SnCl-A-02	7,2	7,2	250	950
SnCl-A-03	7,2	7,2	250	1000
SnCl-A-04	7,2	7,2	250	1050
SnCl-A-05	7,2	7,2	250	1100
SnCl-A-06	7,2	7,2	250	1150
SnCl-A-07	7,2	7,2	250	1200
SnCl-A-08	7,2	7,2	250	1250
SnCl-B-01	3,6	3,6	250	850
SnCl-B-02	3,6	3,6	250	950
SnCl-B-03	3,6	3,6	250	1000
SnCl-B-04	3,6	3,6	250	1050
SnCl-B-05	3,6	3,6	250	1100
SnCl-B-06	3,6	3,6	250	1150
SnCl-B-07	3,6	3,6	250	1200
SnCl-B-08	3,6	3,6	250	1250

4.5.2 Vorversuche zur Gasphasenbeladung von Argon mit SnBr_4

Das Ziel dieser Versuche besteht in der Beschreibung der Stoffmenge an gasförmigem SnBr_4 pro Volumenelement bei Versuchsbedingungen.

Hierzu werden 80 mL SnBr_4 in dem in Abbildung 3.1 gezeigten Voratsgefäß 4 vorgelegt.

Ein mittels Ofen 2 auf $175\text{ }^\circ\text{C}$ vortemperierter Argon-Strom wird für eine Stunde durch das auf $152\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmte SnBr_4 geleitet. Bei dieser Temperatur weist die Verbindung nach Gleichung 4.3 ein Dampfdruck von 250 mbar auf. Das kontinuierlich vom Trägergas transportierte SnBr_4 -Dampf wird in einem Schlenkkolben bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ auskondensiert. Durch Differenzwägung des Kolbens sind die jeweils auskondensierten Stoffmengen an SnBr_4 zugänglich. Die Volumenströme des Trägergases Argon werden entsprechend den Strömungsgeschwindigkeiten zur Abscheidung von SnO_2 zwischen $7,2\text{ L/h}$ und 40 L/h variiert.

4.5.3 Referenzsystem - Umsetzung von SnBr_4 mit O_2

Im Focus dieser Sequenz steht die Herstellung von undotierten SnO_2 -Partikeln nach Gleichung 4.2 als Referenzsystem für $\text{SnO}_2\text{:F}$ - und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Partikel. Der Vergleich der hieraus erhaltenen Produkte mit den dotierten Pendanten dient der Herausarbeitung dotierungsbedingter Veränderungen im Material.

Hierzu wird eine Reihe von fünf Versuchen unter Variation der Reaktionstemperaturen durchgeführt. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 4.5 aufgeführt, die Durchführung ist auf Seite 90 beschrieben.

Tabelle 4.5: Reaktionsparameter der Versuchsreihe Sn-D

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{SnBr}_4}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$
Sn-D-01	7,2	7,2	250	1000
Sn-D-02	7,2	7,2	250	1050
Sn-D-03	7,2	7,2	250	1100
Sn-D-04	7,2	7,2	250	1150
Sn-D-05	7,2	7,2	250	1200

4.5.4 $\text{SnO}_2\text{:F}$ - Versuche bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit

Diese Versuchssequenz soll über mehrere Fragestellungen Aufschluß geben. Eine erste betrifft die Findung eines geeigneten Reaktormaterials. So konnte in Vorversuchen im Korund-Rohr bisher zwar nanokristallines $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Pulver generiert werden, jedoch verursachten die vermutlich zu aggressiven Reaktionsbedingungen eine Zerstörung des Reaktormaterials Korund [212]. Einen möglichen Lösungsansatz bietet die Wahl der Pythagoras-Keramik, bestehend aus 70% Al_2O_3 und 30% SiO_2 , die mit einem merklich geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $4 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ hinsichtlich thermischer Spannungen im Material deutlich widerstandsfähiger sein sollte.

Eine zweite Fragestellung betrifft den Einfluss der Abscheidungstemperatur auf Eigenschaften der zu bildenden FTO-Partikel. Dieses Problem soll durch Vergleich der Eigenschaften von Produkten aus Versuchen, die sich ausschließlich in der Reaktionstemperatur voneinander unterscheiden, gelöst werden.

Ein dritter Aspekt betrifft den Einfluss des Dotierungsgrades auf die herzustellenden FTO-Pulver. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollen zum Referenzsystem analoge Versuchsreihen bei ansteigender Dotierungstemperatur und somit vermutlich höherem Dotierungsgrad Aufschluss über Änderung von Produkteigenschaften geben.

In dieser Sequenz werden drei Versuchsreihen mit zum Referenzsystem analogen Versuchsbedingungen durchgeführt, die sich hinsichtlich ihrer Dotierungstemperatur unterscheiden. In Tabelle 4.6 sind die Reaktionsparameter der Versuchsreihe SnF-A, SnF-B und SnF-C dargestellt. In dieser Tabelle sind neben den bereits eingeführten Reaktortemperaturen ϑ_{R} auch die Temperaturen im Dotierungsreaktor ϑ_{D} angegeben. Die Durchführung entspricht dem auf Seite 90 beschriebenen allgemeinem Procedere. Im Unterschied zu Reihe SnF-A

Tabelle 4.6: Reaktionsparameter der Versuchsreihen SnF-A, SnF-B und SnF-C

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{SnBr}_4}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{D}}/^\circ\text{C}$
SnF-A-05	7,2	7,2	250	1000	300
SnF-A-02-a	7,2	7,2	250	1050	300
SnF-A-02-b	7,2	7,2	250	1050	300
SnF-A-01	7,2	7,2	250	1100	300
SnF-A-03	7,2	7,2	250	1150	300
SnF-A-04	7,2	7,2	250	1200	300
SnF-B-01	7,2	7,2	250	1000	400
SnF-B-02	7,2	7,2	250	1050	400
SnF-B-03	7,2	7,2	250	1100	400
SnF-B-04	7,2	7,2	250	1150	400
SnF-B-05	7,2	7,2	250	1200	400
SnF-C-01	7,2	7,2	250	1000	500
SnF-C-02	7,2	7,2	250	1050	500
SnF-C-03	7,2	7,2	250	1100	500
SnF-C-04	7,2	7,2	250	1150	500
SnF-C-05	7,2	7,2	250	1200	500
SnF-C-05-b	7,2	7,2	250	1200	500

wird bei der Versuchsreihe SnF-B die Temperatur des in Abbildung 3.1 auf Seite 77 dargestellten Heißwandreaktors 7 auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, während bei der Reihe SnF-C nochmals eine Erhöhung auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ realisiert wird.

Eine Besonderheit stellt der Versuch SnF-C-05-b im Rahmen dieser Sequenz dar. Das Produkt dieses Versuches wird durch zehnmahlige Wiederholung eines Versuches mit den Bedingungen des Versuches SnF-C-05 erhalten. Der Vergleich der Eigenschaften des vereinigten Produktes mit dem des Versuches SnF-C-05 soll Aufschluss über die Reproduzierbarkeit der Reaktionsbedingungen im Prozess geben.

4.5.5 $\text{SnO}_2\text{:F}$ - Versuche bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit

Im Focus dieser Versuchssequenz steht die Fragestellung nach dem Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die zu bildenden FTO-Partikel. So werden drei Versuchsreihen, die sich ausschließlich hinsichtlich ihrer Strömungsgeschwindigkeit unterscheiden, durchgeführt und die daraus erhaltenen Produkte anschließend charakterisiert. Durch Vergleich der Produkte

Tabelle 4.7: Reaktionsparameter der Versuchsreihen SnF-D und SnF-E

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{SnBr}_4}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{D}}/^\circ\text{C}$
SnF-D-01	20	20	250	1000	300
SnF-D-02	20	20	250	1050	300
SnF-D-03	20	20	250	1100	300
SnF-D-04	20	20	250	1150	300
SnF-D-05	20	20	250	1200	300
SnF-E-01	30	30	250	1000	300
SnF-E-02	30	30	250	1050	300
SnF-E-03	30	30	250	1100	300
SnF-E-04	30	30	250	1150	300
SnF-E-05	30	30	250	1200	300

aller drei Versuchsreihen sollen Einflüsse der Strömungsgeschwindigkeit auf die physikalischen Produkteigenschaften herausgearbeitet werden.

Als erste Versuchsreihe dient die in Abschnitt 4.5.4 beschriebene Versuchsreihe SnF-A. Die Reaktionsparameter der weiteren Versuchsreihen SnF-D und SnF-E sind nachfolgend beschrieben.

In der Reihe SnF-D wird die Temperatur des in Abbildung 3.1 auf Seite 77 dargestellten Heißwandreaktors 7 zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ variiert. Die Umsetzung von KF mit SnBr_4 wird bei dieser Reihe bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit des

Trägergases Argon wird auf 20 L/h reguliert. Von dieser Reihe unterscheidet sich die Versuchsreihe SnF-E lediglich durch eine nochmalige Erhöhung des Argon-Volumenstromes auf 30 L/h. Die Durchführung aller Versuche ist auf Seite 90 angegeben. In Tabelle 4.7 sind die Reaktionsparameter der Versuchsreihen SnF-D und SnF-E aufgeführt.

4.5.6 $\text{SnO}_2\text{:F}$ - *in-situ*-Synthese von SnBr_4 als Prozess-Schritt

In einer Machbarkeitsstudie soll die Darstellung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Pulvern durch Umsetzung von SnBr_4 mit KF und O_2 untersucht werden. Die Besonderheit dieser Versuchsreihe besteht darin, dass der Precursor SnBr_4 in einem integrierten Prozess-Schritt aus den Elementen erzeugt werden soll. Im Focus dieser Versuche steht die Kostenminimierung bei der Herstellung der FTO-Partikel, da die Beschaffungskosten für Zinn und Brom deutlich geringer sind als die des Zinn(IV)-bromids.

Die Versuche werden in der Apparatur 2 durchgeführt, die in Abbildung 3.3 auf Seite 79 schematisch dargestellt ist. Die Versuchsdurchführung ist in Abschnitt 4.4.2 beschrieben.

Tabelle 4.8: Reaktionsparameter der Versuchsreihe SnF-F

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{Br}_2}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{D}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Sn}}/^\circ\text{C}$
SnF-F-01	7,2	7,2	250	1000	400	600
SnF-F-01-b	7,2	7,2	250	1000	400	600
SnF-F-02	7,2	7,2	250	1050	400	600
SnF-F-02-b	7,2	7,2	250	1050	400	600
SnF-F-03	7,2	7,2	250	1100	400	600
SnF-F-03-b	7,2	7,2	250	1100	400	600
SnF-F-04	7,2	7,2	250	1150	400	600
SnF-F-04-b	7,2	7,2	250	1150	400	600
SnF-F-05	7,2	7,2	250	1200	400	600
SnF-F-05-b	7,2	7,2	250	1200	400	600

In Tabelle 4.8 sind die Versuche mit den jeweiligen Reaktionsparametern aufgelistet. Die in dieser Tabelle eingeführte Temperatur ϑ_{Sn} beschreibt die Temperatur in dem in Abbildung 3.3 mit 5 bezeichneten Reaktor. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit werden alle Versuche wiederholt. Auf diesem Wege ergeben sich die in Tabelle 4.8 aufgeführten Versuchspaare.

4.5.7 $\text{SnO}_2\text{:F}$ - Einfluss der Dotierungstemperatur auf Produkteigenschaften

Durch diese Versuche soll die Fragestellung nach einem Einfluss der Temperatur im Dotierungsreaktor ϑ_D auf die Eigenschaften der Produkt-Pulver untersucht und anschließend erörtert werden. Hierzu werden Versuche in der in Abbildung 3.1 gezeigten Apparatur 1 nach dem in Abschnitt 4.4.1 angegebenen Procedere durchgeführt. Hierbei wird die Temperatur im mit 7 bezeichneten Dotierungsreaktor im Bereich von 200 °C bis 1000 °C variiert.

Hinsichtlich dieser Versuchsbedingungen sind Produkte mit einem ansteigenden Dotierungsgrad zu erwarten. Im Focus der anschließend durchzuführenden Analysen stehen zum Einen die Betrachtung morphologischer Veränderungen und zum Anderen eine eventuell nachweisbare Phasensegregation im Produkt. Impedanzspektroskopische Messungen an den Materialien sollen eventuelle Einflüsse der Fluorid-Konzentration auf die elektrischen Leitfähigkeiten der Produkte eröffnen. UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen sollen mögliche Verschiebungen der Bandlücken zeigen.

In der nachfolgenden Tabelle 4.9 sind die Reaktionsbedingungen der Versuche dargestellt. Der zufällig ausgewählte Versuch SnF-G-01 wird zum Zwecke der Reproduzierung wiederholt, wodurch ein Hinweis auf die Reproduzierbarkeit erlangt werden soll.

Tabelle 4.9: Reaktionsparameter der Versuchsreihe SnF-G

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{SnBr}_4}/\text{mbar}$	$\vartheta_R/^\circ\text{C}$	$\vartheta_D/^\circ\text{C}$
SnF-G-01	7,2	7,2	250	1100	200
SnF-G-01-b	7,2	7,2	250	1100	200
SnF-G-02	7,2	7,2	250	1100	300
SnF-G-03	7,2	7,2	250	1100	400
SnF-G-04	7,2	7,2	250	1100	500
SnF-G-05	7,2	7,2	250	1100	600
SnF-G-06	7,2	7,2	250	1100	700
SnF-G-07	7,2	7,2	250	1100	800
SnF-G-08	7,2	7,2	250	1100	900
SnF-G-09	7,2	7,2	250	1100	1000

4.6 Resultate

Dieses Unterkapitel dient der Präsentation der Versuchsergebnisse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit findet die Interpretation der Ergebnisse sofort im Anschluß statt.

Bei den Resultaten ist zu beachten, dass die chemische Zusammensetzung der aus der Partikelsynthese erhaltenen Produkte, wie gelegentlich in der Literatur beschrieben, durch EDX-Analyse erfolgt. Die Werte sind vermutlich fehlerbehaftet und eher als Hinweis auf den Dotierungsgrad zu werten. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 auf Seite 53 erwähnt, erklärt sich dieses Vorgehen aufgrund der ausgeprägten Schwerlöslichkeit von SnO_2 . Vor diesem Hintergrund entzieht sich das Material den gebräuchlichen nasschemischen Verfahren zur Elementaranalyse, da die einzige beschriebene Aufschlussmethode für SnO_2 der „Freiberger Aufschluss“ meist nicht im quantitativen Maßstab durchführbar ist.

4.6.1 Versuche mit SnCl_4 und O_2

Die in Kapitel 4.5.1 auf Seite 92 beschriebenen Versuche zur Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit Sauerstoff führten bei den angegebenen Reaktionstemperaturen von 850°C bis 1250°C zur Auskondensation einer an der Luft rauchenden Flüssigkeit. Die Flüssigkeit

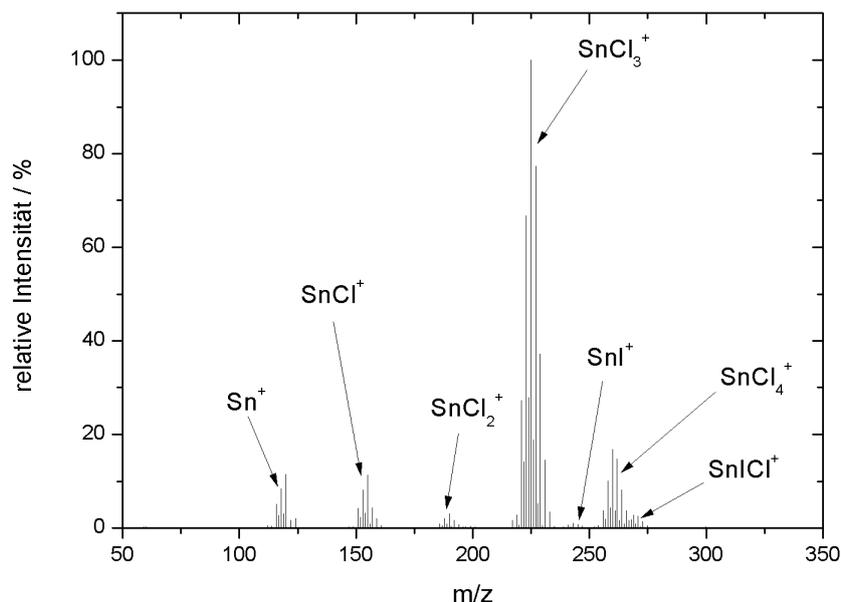


Abbildung 4.2: Messenspektrum der aus dem Versuch SnCl-A-03 erhaltenen Flüssigkeit

wurde massenspektrometrisch untersucht. Exemplarisch ist eines der Massenspektren in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Fragmente können dem SnCl_4 zugeordnet werden. Weiterhin wurden die Isotopenmuster von SnICl^+ und SnI^+ identifiziert. Dies lässt auf eine Verunreinigung des SnCl_4 schließen. Neben der Flüssigkeit war bei den Reaktionen bei 1200°C und 1250°C jeweils ein schwach gelb gefärbtes Gas im Vorlagekolben sichtbar, was auf die Bildung von Chlorgas hindeutet. Eine Ablagerung von Partikeln wurde jedoch nicht nachgewiesen. Auch der qualitative Nachweis anhand des TYNDALL-Effektes im Vorlagekolben zeigte kein positives Ergebnis.

Fazit Die Resultate deuten darauf hin, dass eine Gasphasenabscheidung oxidischer Partikel unter Verwendung von SnCl_4 und O_2 bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht durchführbar ist. Dieses Fazit wird auch durch die vorausgehende Arbeit gestützt [213]. Die beschriebene Gelbfärbung kann auf eine Bildung von SnO_2 -Filmen auf der Innenwand des Reaktionsrohres hindeuten, da jedoch eine zerstörungsfreie Untersuchung des Reaktionsrohres nicht möglich war, wurde dies nicht weiter untersucht.

4.6.2 Gasphasenbeladung von Argon mit SnBr_4

Das Ziel dieser Versuche besteht in der Bestimmung der Stoffmenge an SnBr_4 pro Volumenelement, die unter Versuchsbedingungen in die Gasphase übergehen. Durch Vergleich mit der Stoffmenge, die bei dem jeweiligen Dampfdruck im entsprechenden Zeitintervall in die Gasphase übergehen sollte kann eine Aussage über die jeweilige Gasphasenbeladung des Trägergases mit dem Precursor SnBr_4 getroffen werden. Die durch Bildung

Tabelle 4.10: Beladung eines Argonstromes mit SnBr_4 -Dampf bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten

$\dot{V}/\text{L h}^{-1}$	n_{O}/mmol	n_{p}/mmol	Abweichung/%
7,2	32,7	51,0	35,8
20,0	134,7	141,6	4,8
30,0	193,6	212,2	8,8
40,0	269,6	282,9	4,7

des arithmetischen Mittels von jeweils vier Werten erhaltenen Resultate der auskondensierten Stoffmengen n_{O} an SnBr_4 , die Volumenströme \dot{V} des Trägergases Argon, sowie die theoretisch zu erwartenden Stoffmengen n_{p} an Zinn(IV)-bromid sind in Tabelle 4.10 dargestellt. Es zeigen sich deutliche Abweichungen hinsichtlich den aus Dampfdruckberechnungen bestimmten Werten und den gemessenen Stoffmengen. Besonders bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten von $7,2\text{L/h}$ zeigen sich Abweichungen von etwa 36 %.

Fazit In allen Fällen ist die vom Trägergas transportierte Stoffmenge kleiner als die theoretisch zu erwartende.

4.6.3 Referenzsystem - Umsetzung von SnBr_4 mit O_2

Die Materialien werden als weiße Pulver erhalten. In Tabelle 4.11 sind die analytischen Befunde der Produkte hinsichtlich der mittleren Partikelgrößen sowie die Gitterkonstanten und das Volumina der Elementarzellen dargestellt. Für die mittleren Partikelgrößen werden zwei Werte angegeben: Die mit d_{REM} bezeichnete Partikelgröße gibt den durch Ausmessen von 100 Partikeln aus REM-Bildern berechneten Wert mit der dazugehörigen Standardabweichung an, während d_{XRD} die nach der SCHERRER-Gleichung 2.12 bestimmte mittlere Korngröße angibt. Anhand von Röntgenbeugungsdiagrammen werden die Pro-

Tabelle 4.11: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe Sn-D

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
Sn-D-01	92 ± 36	104	4,734	3,184	71,37
Sn-D-02	86 ± 30	88	4,735	3,184	71,38
Sn-D-03	73 ± 36	74	4,733	3,183	71,32
Sn-D-04	81 ± 22	80	4,735	3,186	71,42
Sn-D-05	107 ± 33	128	4,736	3,185	71,44

dukte als Cassiterit identifiziert. Hinsichtlich der Gitterkonstanten und Zellvolumina ist zu bemerken, dass sowohl die Gitterkonstanten als auch die Zellvolumina geringfügig kleiner bestimmt werden, als in der Literatur bekannt. So gibt BAUR die Gitterkonstanten für Cassiterit mit $a = 4,738 \text{ Å}$, $c = 3,187 \text{ Å}$ und das Zellvolumen mit $V = 71,5 \text{ Å}^3$ an [89]. Die gemessenen Gitterparameter weichen hiervon alle geringfügig ab. Als möglichen Grund hierfür können die bereits in Abschnitt 2.4.1 geschildert Konzentrationsschwankungen an Sauerstoff-Fehlstellen im Cassiterit betrachtet werden, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auch eine Auswirkung auf die Gitterparameter ausüben.

In Abbildung 4.3 sind die mittleren Partikelgrößen der Produkte als Funktion der jeweiligen Reaktionstemperaturen dargestellt. Die Auftragung verdeutlicht die Änderung der mittleren Partikelgrößen mit der Abscheidungstemperatur. Die aus den REM-Bildern bestimmte Partikelgröße nimmt im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1100 °C von 92 nm um etwa 20 nm ab und steigt dann bei 1200 °C erneut auf einen Wert von 107 nm an. Eine sehr ähnliche Tendenz ist aus den röntgenographisch berechneten Partikelgrößen d_{XRD} ersichtlich. Bei 1200 °C ist zwischen beiden Partikelgrößen eine deutliche Abweichung sichtbar, die

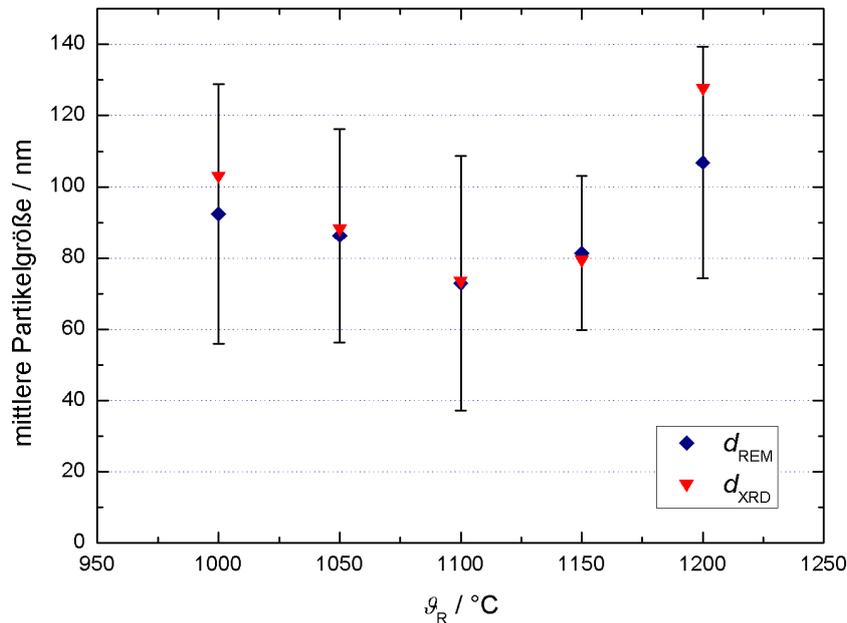


Abbildung 4.3: Versuchsreihe Sn-D: Mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

vermutlich durch die in diesem Größenbereich einsetzende Fehlerbehaftung der Ergebnisse der SCHERRER-Gleichung zurückzuführen ist. Eine mögliche Erklärung für den deutlichen Größenzuwachs der Partikel zwischen $1100\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ kann durch den bereits auf Seite 21 erwähnten temperaturbedingten Anstieg der Freien kritischen Keimbildungsenthalpie ΔG_{K}^* gegeben werden, der die Zahl der wachstumsfähigen Kristallkeime vermindert. Als Folge steht einer geringeren Zahl an Keimen eine größere Menge an Precursor zum Wachstum zur Verfügung [21]. Auch für die Abnahme der mittleren Partikelgröße von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$ bietet die Kristallbildungstheorie eine mögliche Deutung: So wird die Keimbildungsrate J nach Gleichung 2.5 mit steigender Temperatur größer, so dass auch die Zahl der wachstumsfähigen Keime zunimmt. Dem wirkt der eben beschriebene, temperaturbedingte Anstieg der Freien kritischen Keimbildungsenthalpie ΔG_{K}^* entgegen, der ebenfalls die Keimbildungsrate beeinflusst. Die Bildung kleinerer Partikel bei ansteigender Temperatur kann durch einen temperaturabhängigen geringen Einfluss der Änderung von ΔG_{K}^* erklärt werden [6, 21]. Dieses Verhältnis beider Größen kehrt sich vermutlich bei Temperaturen über $1100\text{ }^\circ\text{C}$ erneut um.

Die Morphologie der Produkte wird anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Partikel verdeutlicht. Die bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Produkte zeigen eine un-

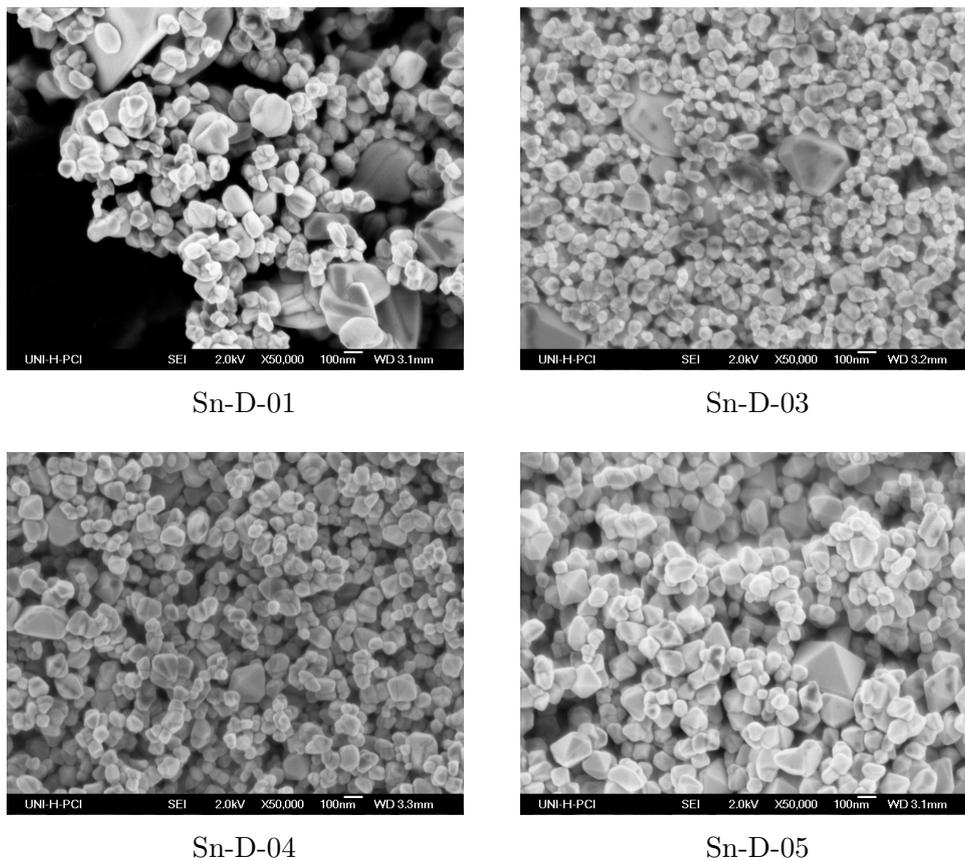


Abbildung 4.4: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihe Sn-D

einheitliche Morphologie und sind teilweise stark verwachsen. Auch die Größenverteilung der Partikel erscheint sehr uneinheitlich. Mit steigender Temperatur werden Partikel mit einheitlicheren Größen gebildet, die Tendenz zu Verwachsung nimmt ab, wie anhand der REM-Bilder deutlich wird. Die Bildung von weniger verwachsenen Partikeln mit steigender Temperatur kann durch die thermodynamische Begünstigung der homogenen Keimbildung gegenüber dem heterogenen Mechanismus bei höheren Temperaturen erklärt werden [21]. Weiterhin wird bei Betrachtung der REM-Bilder der Versuche Sn-D-01 und Sn-D-05 ein deutlicher Unterschied hinsichtlich des Kristallhabitus bei steigender Temperatur sichtbar. So sind auf dem Bildern der Produkte Sn-D-04 und Sn-D-05 Partikel mit ausgeprägten Kristallflächen sichtbar, was bei Sn-D-01 und Sn-D-03 nur in geringem Maße gefunden wird. So liegt die Vermutung nahe, dass mit steigender Temperatur eine ausgeprägtere Kristallisation möglich wird.

Die aus EDX-Messungen bestimmten chemischen Zusammensetzungen der Produkte sind in Tabelle 4.12 dargestellt. Die angegebenen Werte sind durch Bildung des arithmetischen Mittels aus jeweils vier Messungen erhalten. Es zeigt sich, dass neben Zinn und Sauerstoff

Tabelle 4.12: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe Sn-D

Versuch	$\chi(\text{O})/\text{At}\%$	$\chi(\text{Al})/\text{At}\%$	$\chi(\text{Si})/\text{At}\%$	$\chi(\text{Sn})/\text{At}\%$	$\chi(\text{Br})/\text{At}\%$
Sn-D-01	60,0	1,0	1,4	36,6	1,0
Sn-D-02	59,6	1,2	1,6	36,6	1,0
Sn-D-03	59,4	1,5	1,7	36,1	1,3
Sn-D-04	60,7	1,2	1,3	35,5	1,3
Sn-D-05	61,6	0,5	1,5	34,2	2,2

auch ein geringer Anteil an Aluminium, Brom und Silicium in den Produkten enthalten sind. Die Anwesenheit von Aluminium und Silicium kann auf das Reaktormaterial Pythagoras, einer Keramik, bestehend aus 70 % Al_2O_3 und 30 % SiO_2 , zurückgeführt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass bei den Reaktionsbedingungen Aluminium und Silicium aus dem Reaktormaterial herausgelöst und in die Partikel integriert werden. Das nachgewiesene Brom ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Partikeln adsorbiert, eine Anbindung ähnlich zu den in der Arbeitsgruppe BINNEWIES entwickelten Chlorsiloxan-Partikeln konnte durch eine entsprechende Rücktitration ausgeschlossen werden [216, 217, 218].

Die spezifische Leitfähigkeit des Materials wurde mittels impedanzspektroskopischer Untersuchungen bestimmt. Die Resultate sowie die dazugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 4.13 dargestellt. Die Leitfähigkeit für das aus dem Versuch Sn-D-01 er-

Tabelle 4.13: Spezifische Leitfähigkeiten von Produkten der Versuchsreihe Sn-D

Versuch	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
Sn-D-02	1050	$2 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$
Sn-D-03	1100	$1 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-6}$
Sn-D-04	1150	$3 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$
Sn-D-05	1200	$6 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$

haltene Produkt konnte aufgrund einer zu geringen Menge nicht bestimmt werden. Es zeigt sich, dass die spezifischen Leitfähigkeiten der vermessenen Produkte im Bereich von 10^{-4} S/cm anzusiedeln sind. Vor dem Hintergrund, dass die Presslinge durch Pressen des jeweiligen Pulvers hergestellt wurden und sich die Presslinge hinsichtlich ihrer Dichte unterscheiden, unterbleibt eine weiterführende Interpretation der spezifischen Leitfähigkeiten. Neben eventuellen dichtebedingten Effekten sind die Messungen möglicherweise auch von Inhomogenitäten innerhalb der Presslinge betroffen, so dass auch auf diesem Wege

Schwankungen der Leitfähigkeit nicht auszuschließen sind. So erscheint es sinnvoll, die Größenordnung der jeweiligen Werte zu betrachten.

4.6.4 $\text{SnO}_2\text{:F}$ - Versuche bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit

In diesem Unterkapitel werden die Resultate der Versuche der Reihen SnF-A, SnF-B und SnF-C zuerst einzeln innerhalb der Reihen ausgewertet und interpretiert. Im Anschluss findet dann der Vergleich der Reihen untereinander sowie mit den Ergebnissen des in Abschnitt 4.6.3 vorgestellten Referenzsystems aus undotiertem SnO_2 statt.

Resultate der Reihe SnF-A

In Tabelle 4.14 sind die mittleren Partikelgrößen sowie die Gitterkonstanten und die Volumina der Elementarzellen der Produkte, geordnet nach ansteigender Abscheidungstemperatur, dargestellt. Die in Form weißer Pulver abgeschiedenen Produkte kristallisieren in

Tabelle 4.14: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnF-A

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
SnF-A-05	112 ± 28	115	4,735	3,185	71,40
SnF-A-02-a	105 ± 26	98	4,737	3,185	71,47
SnF-A-02-b	105 ± 28	114	4,737	3,185	71,46
SnF-A-01	88 ± 25	98	4,739	3,187	71,56
SnF-A-03	104 ± 33	104	4,738	3,187	71,54
SnF-A-04	130 ± 27	271	4,736	3,185	71,43

der Cassiterit-Struktur. Die Gitterkonstanten und Zellvolumina des Materials sind etwas größer als in den undotierten Produkten der Reihe Sn-D, eine einheitliche Tendenz innerhalb der Versuchsreihe ist jedoch nicht zu erkennen. Mögliche Gründe hierfür können sowohl Kristallfehler, als auch Einlagerungen von Fremdatomen im Kristallgitter sein.

In Abbildung 4.5 sind die mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt. Anhand des Verlaufes der mittleren Partikelgrößen, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, ist im Bereich von 1000 °C bis 1100 °C eine Tendenz zur Verringerung der Partikelgrößen sichtbar. Von 1100 °C bis 1200 °C ist ein erneuter Anstieg zu verzeichnen. Ein analoger Verlauf wird auch bei dem Referenzsystem, der Reihe Sn-D gefunden. Vor diesem Hintergrund kann das Verhalten auf dem gleichen Wege gedeutet werden: Die Abnahme der mittleren Partikelgrößen kann durch einen temperaturbedingten Zuwachs der Keimbildungsrate J erklärt werden. Der Einfluss des Anstieges der Keim-

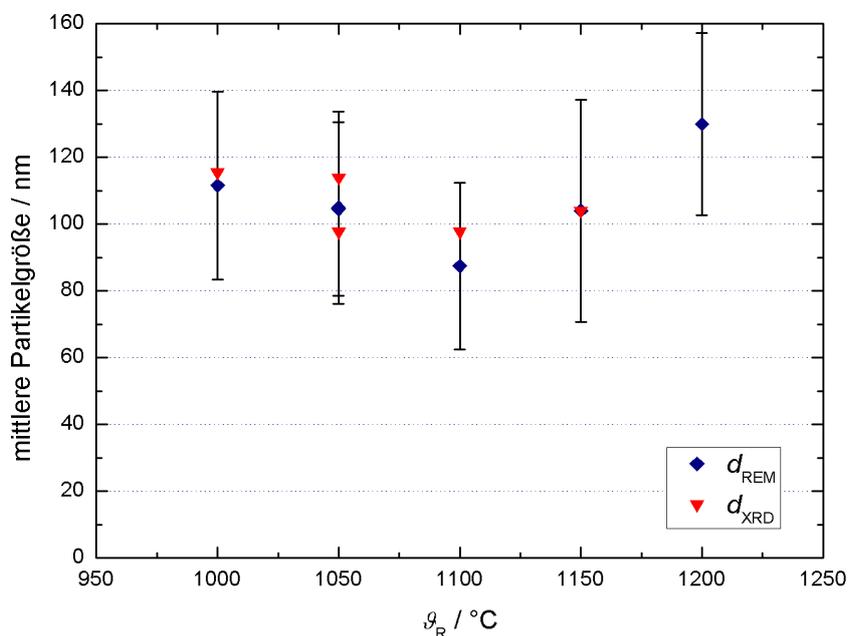


Abbildung 4.5: Versuchsreihe SnF-A: Mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

bildungsarbeit ΔG_{K}^* ist im Temperaturbereich von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$ vermutlich weniger stark ausgeprägt als der Zuwachs der Keimbildungsrate, was kleiner werdende Partikel bedingt. Es ist anzunehmen, dass sich das Verhältnis beider Parameter zwischen $1100\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ zugunsten von ΔG_{K}^* umkehrt, so dass ein Anstieg der Partikelgröße zu verzeichnen ist.

Für das bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ erzeugte Produkt weichen die beiden Partikelgrößen d_{REM} und d_{XRD} mit 130 nm und 271 nm sehr stark voneinander ab. Der Grund ist im zunehmenden Fehler der Korngrößenbestimmung nach SCHERRER bei Partikelgrößen über 100 nm zu suchen. In diesem Größenbereich ist die korngrößenbedingte Peakverbreiterung der Beugungsreflexe so minimal, dass in den meisten Fällen deutlich zu hohe Werte für die mittleren Korngrößen berechnet werden. Vor diesem Hintergrund kann der nach der SCHERRER-Gleichung berechnete Wert vernachlässigt werden und ist nicht in Abbildung 4.5 aufgeführt. Hinsichtlich der Morphologie zeigt sich mit steigender Reaktionstemperatur eine Tendenz zur Bildung einzeln vorliegender Partikel. So sind die Produkte der Versuche bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1050\text{ }^\circ\text{C}$ noch teilweise stark verwachsen und zeigen keinen einheitlichen Kristallhabitus. Bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ hingegen sinkt der Anteil verwachsener Strukturen im Produkt zugunsten einzeln vorliegender Primärpartikel, ein Verlauf der sich bis $1200\text{ }^\circ\text{C}$ fort-

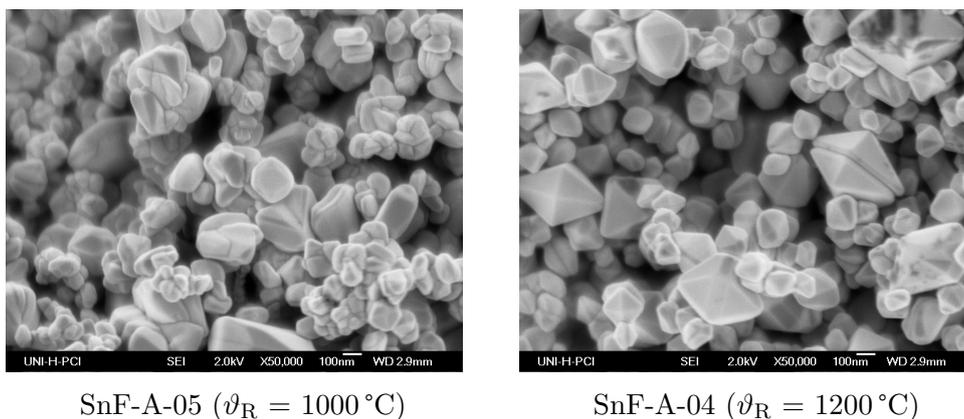


Abbildung 4.6: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihe SnF-A

setzt. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 4.6 rasterelektronenmikroskopische Bilder der Produkte SnF-A-05 und SnF-A-04 dargestellt. Bei letzterem Produkt liegen nahezu alle Partikel einzeln vor und weisen zudem ausgeprägte Kristallflächen auf. Die Tendenz zur Bildung einzelner, nicht aggregierter Partikel kann durch eine mit steigender Temperatur zunehmende thermodynamische Begünstigung des homogenen gegenüber dem heterogenen Keimbildungsmechanismus erklärt werden. Ein analoges Resultat wird auch bei den undotierten Produkten der Versuchsreihe Sn-D beobachtet.

Die Resultate der EDX-Messungen sind in Tabelle 4.15 aufgeführt. Die durch Bildung des

Tabelle 4.15: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnF-A

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{F})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$
SnF-A-05	63,4	2,5	0,7	1,5	31,7	0,3	0,08
SnF-A-02-a	62,9	2,4	1,5	1,7	30,4	1,1	0,08
SnF-A-02-b	57,2	2,6	1,6	1,8	34,3	2,5	0,08
SnF-A-01	63,9	2,7	1,2	1,8	29,9	0,4	0,09
SnF-A-03	59,2	2,8	1,3	1,4	34,9	0,5	0,08
SnF-A-04	58,0	2,8	1,5	1,0	36,3	0,4	0,08

^a

^aAngaben für χ in At%

arithmetischen Mittels aus vier Messungen berechneten Werte geben Hinweise auf die chemische Zusammensetzung der Produkte.

Ausgehend von der Annahme, dass ein systematischer Fehler vorliegt, gibt der in Tabelle dargestellte Quotient $\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$ der Stoffmengenverhältnisse beider Komponenten einen

weiteren Anhaltspunkt für den relativen Anteil von Fluor im Material. Dieses Verhältnis soll einen Vergleich der Dotierungsgrade erleichtern.

Die Resultate der EDX-Messungen deuten darauf hin, dass die Produkte etwa 2,5 At% bis 2,8 At% Fluor enthalten. Das Verhältnis von Fluor zu Zinn beträgt etwa 0,08. Weiterhin werden auch Verunreinigungen durch Silicium und Aluminium im Bereich von etwa 1 - 2 At% in den Proben gefunden. Diese Elemente wurden mit großer Wahrscheinlichkeit während der Reaktion aus dem Reaktormaterial herausgelöst und in die Struktur implementiert. Diese Vermutung wird auch durch den Anstieg des Aluminium-Anteiles bei Erhöhung der Reaktionstemperatur innerhalb der Reihe gestützt. Der mögliche Einbau dieser Fremd-Ionen in das SnO_2 -Gitter und die damit verbundene Verspannung in der Struktur kann als Erklärung für die in Tabelle 4.14 aufgeführten Schwankungen der Gitterkonstanten und Zellvolumina dienen. Ein Vergleich des Stoffmengenanteils von Fluor mit den Gitterkonstanten und dem Zellvolumen des jeweiligen Produktes nach der VEGARDSchen Regel zeigt keine Verkleinerung der Zellparameter mit Zunahme des Fluorid-Anteils.

Die elektrische Leitfähigkeit des Materials wurde durch impedanzspektrometrische Messungen bestimmt. Die hieraus erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4.16 dargestellt. Aus

Tabelle 4.16: Spezifische Leitfähigkeiten von Produkten der Versuchsreihe SnF-A

Versuch	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
SnF-A-05	$2 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-5}$
SnF-A-02-a	$5 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$
SnF-A-01	$9 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$
SnF-A-03	$1 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-3}$
SnF-A-04	$4 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$

den Werten geht hervor, dass die spezifische Leitfähigkeit der Materialien bis zu einer Größenordnung höher ist, als die in Tabelle 4.13 dargestellten Leitfähigkeiten der undotierten Proben der Reihe Sn-D. Es ist nicht auszuschließen, dass die Werte Schwankungen unterliegen. Somit sind die gemessenen Leitfähigkeiten als Hinweis auf die Größenordnung der jeweiligen elektrischen Leitfähigkeit zu betrachten.

Resultate der Reihe SnF-B

Die Produkte der Reihe SnF-B werden in Form weißer Pulver erhalten. In Tabelle 4.17 sind die mittleren Partikelgrößen, sowie die Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte

dargestellt. Aus röntgenographischen Untersuchungen geht hervor, dass alle Produkte in der Cassiterit-Struktur kristallisieren. Die Werte der Gitterkonstanten und Zellvolumina

Tabelle 4.17: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnF-B

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
SnF-B-01	88 ± 20	79	4,735	3,185	71,40
SnF-B-02	69 ± 14	74	4,734	3,184	71,36
SnF-B-03	69 ± 16	66	4,734	3,184	71,36
SnF-B-04	68 ± 15	63	4,735	3,185	71,40
SnF-B-05	97 ± 31	148	4,734	3,184	71,36

sind Schwankungen unterworfen.

In Abbildung 4.7 sind die mittleren Partikelgrößen als Funktion der Reaktionstemperatur dargestellt. Mit steigender Reaktionstemperatur von 1000 °C auf 1150 °C wird ein Absinken der mittleren Partikelgrößen d_{REM} von 88 nm auf 68 nm gemessen, das dann bei weiterer Temperaturerhöhung in einen neuerlichen Zuwachs der Partikelgrößen auf 97 nm übergeht. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Abweichung zwischen den durch Auswertung der REM-Aufnahmen berechneten Partikelgrößen und den aus der SCHERRER-Gleichung resultierenden mittleren Korngößen im Bereich zwischen 1000 °C und 1150 °C nur wenige Nanometer betragen.

Aus Tabelle 4.17 sowie auch aus Abbildung 4.7 ist für das aus Versuch SnF-B-05 erhaltene Produkt eine deutliche Abweichung der Partikelgrößen d_{REM} und d_{XRD} von 97 nm zu 148 nm zu erkennen. Der aus den röntgenographischen Daten berechnete Wert von 148 nm ist mit sehr großer Wahrscheinlichkeit fehlerhaft und kann aufgrund der auf Seite 105 angeführten Gründen vernachlässigt werden.

Hinsichtlich der Morphologie der Produkte ist eine ausgeprägte temperaturabhängige Änderung des Kristallhabitus erkennbar. Diese kann auf den in Abbildung 4.8 dargestellten REM-Bildern verfolgt werden. Auf dem Bild des Produktes aus dem Versuch SnF-B-01 sind die Partikel deutlich zu kettenartigen Aggregaten verwachsen. Bis zu einer Temperatur von 1150 °C sind diese Strukturen auf den REM-Bildern sichtbar. Auf dem Bild des Produktes aus SnF-D-04 sind erste einzelne Partikel zu sehen, der größte Teil erscheint jedoch noch aggregiert. Erst bei 1200 °C wird aus dem Versuch SnF-B-05 ein Produkt, bestehend aus einzeln vorliegenden Primärpartikeln, erhalten. Die mit ansteigender Temperatur abnehmende Tendenz zu dieser Kettenbildung lässt den Schluss zu, dass hier keine Sinterung zu Aggregaten vorliegt, denn in diesem Falle sollte das Aggrega-

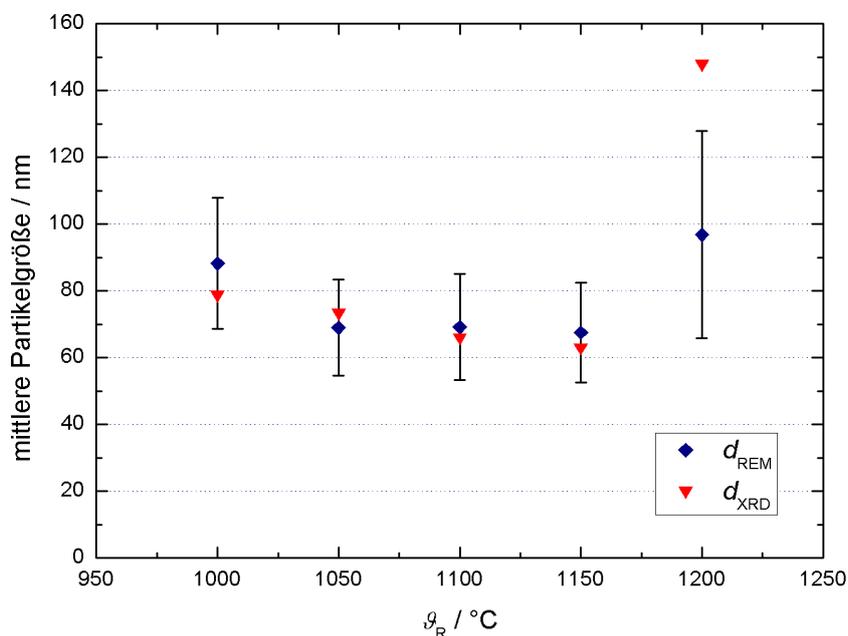


Abbildung 4.7: Versuchsreihe SnF-B: Mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

tionsbestreben, wie auch von SWIHART beschrieben, mit steigender Temperatur zunehmen [18]. Vor dem Hintergrund, dass die Tendenz jedoch mit abnehmender Reaktionstemperatur stärkere Ausprägung erfährt, werden die Ketten vermutlich aufgrund von heterogener Keimbildung auf bereits vorhandene Partikel aufgebaut. Durch Aufwachsung immer neuer Keime kommt es dann zur Ausbildung der kettenartigen Struktur. Ein möglicher Einfluss des Fluor-Gehaltes auf die Morphologie kann erst bei Vergleich der Versuchsreihen dieser Sequenz diskutiert werden.

Im Focus weiterer Betrachtungen steht die chemische Zusammensetzung der in dieser Reihe generierten Produkte. Die Resultate der EDX-Messungen sind in Tabelle 4.18 dargestellt. Aus den EDX-Daten geht hervor, dass die Probe Fluor enthält. Die Absolutwerte hierfür liegen im Bereich von 2,7 - 3,0 At%. Das Verhältnis von $\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$ variiert schwach zwischen 0,08 und 0,09 und erscheint somit geringfügig höher als bei der Reihe SnF-A. Die im Vergleich zur Reihe SnF-A um 100 °C höhere Temperatur im Dotierungsreaktor 7 lässt eine Konzentrationszunahme des fluorhaltigen Precursors und somit einen höheren Dotierungsgrad im Produkt erwarten.

Wie auch bei vorherigen Synthesen sind Verunreinigungen durch Aluminium und Silicium in den Produkten vorhanden und wurden vermutlich aus dem Reaktormaterial heraus-

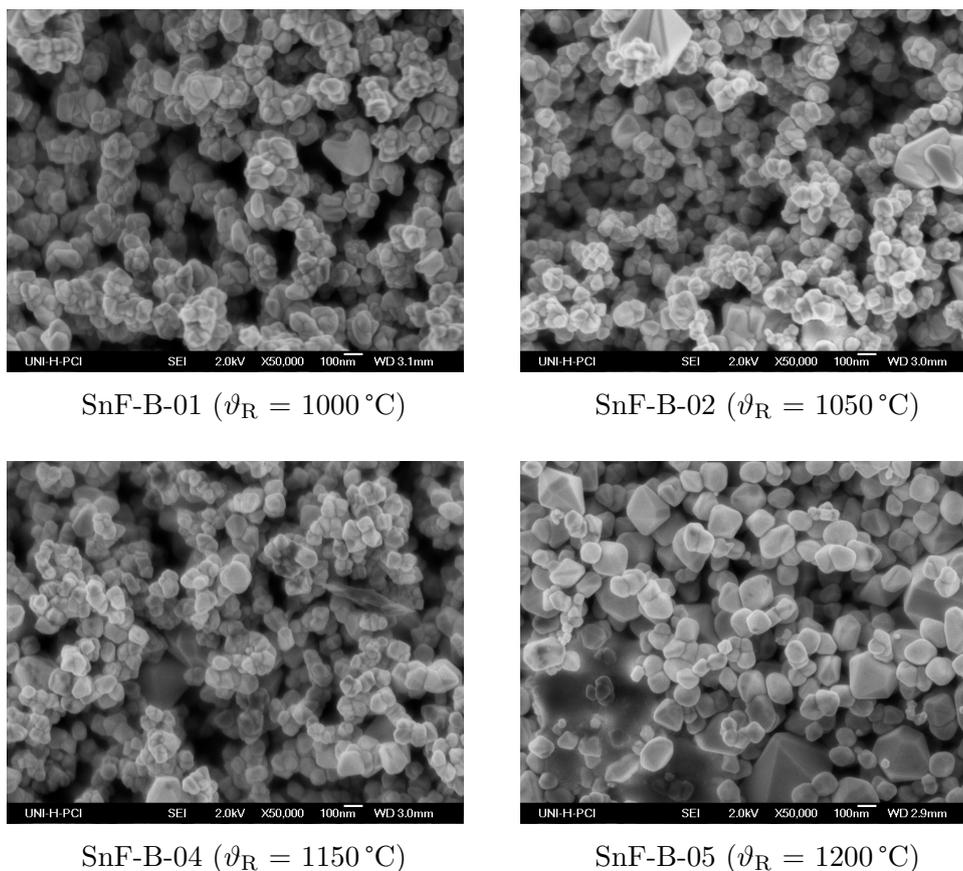


Abbildung 4.8: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihe SnF-B

gelöst. Analog zu Reihe SnF-A steigt auch hier der Aluminium-Anteil mit zunehmender Reaktionstemperatur. Die Implementierung dieser Spezies in das Kristallgitter kann eventuell auch die Schwankungen der in Tabelle 4.17 aufgeführten Gitterkonstanten und Zell-

Tabelle 4.18: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnF-B

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{F})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$
SnF-B-01	63,1	2,7	1,0	1,8	31,0	0,4	0,09
SnF-B-02	61,5	2,7	0,7	1,3	33,4	0,4	0,08
SnF-B-03	60,0	2,8	0,8	1,3	34,9	0,2	0,08
SnF-B-04	58,5	3,0	0,9	1,5	35,9	0,4	0,08
SnF-B-05	58,9	2,8	1,4	1,4	35,1	0,4	0,08

^a^aAngaben für χ in At%

volumina durch Fehlstellenbildung verursachen.

Vor dem Hintergrund eventueller Besonderheiten bei der Oberflächenbeschaffenheit der abgeschiedenen Materialien wurde exemplarisch die BET-Oberfläche des aus dem Versuch SnF-B-05 erhaltenen Produktes gemessen. Die Adsorptionsmessung wurde mit Stickstoff durchgeführt, die spezifische Oberfläche der Probe wird zu $6 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Dieser geringe Wert deutet darauf hin, dass das Material keine hohe Oberfläche aufweist, was ein Vorhandensein von Poren nahezu ausschließt.

Resultate der Reihe SnF-C

Hinsichtlich der Tatsache, dass die Dotierung in dieser Reihe bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde, sollte, verglichen mit den zuvor beschriebenen Versuchsreihen mit Dotierungstemperaturen bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und $400 \text{ }^\circ\text{C}$, eine Zunahme der Fluorid-Konzentration in den Produkten dieser Reihe zu finden sein.

In Tabelle 4.19 sind die Resultate der Größenbestimmungen der Produkte neben den jeweiligen Zellparametern dargestellt. Die Produkte werden in Form weißer Pulver erhalten,

Tabelle 4.19: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnF-C

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
SnF-C-01	50 ± 26	40	4,735	3,184	71,37
SnF-C-02	46 ± 10	41	4,731	3,184	71,26
SnF-C-03	31 ± 6	35	4,731	3,182	71,24
SnF-C-04	37 ± 7	44	4,733	3,184	71,33
SnF-C-05	56 ± 16	55	4,733	3,184	71,30
SnF-C-05-b	54 ± 13	61	4,738	3,187	71,58

aus röntgenographischen Untersuchungen wird die Kristallstruktur des Materials als Cassiterit identifiziert.

Zur Verdeutlichung der temperaturabhängigen Entwicklung der mittleren Partikelgrößen sind die Werte d_{REM} und d_{XRD} in Abbildung 4.9 als Funktion der Reaktionstemperatur ϑ_{R} dargestellt. Hinsichtlich einer temperaturabhängigen Änderung der Partikelgrößen wird in Abbildung 4.9 ein Trend sichtbar. Im Bereich zwischen $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ist eine Verkleinerung der mittleren Partikelgröße d_{REM} von 50 nm auf 31 nm zu verzeichnen. Die aus den Röntgenbeugungsreflexen berechneten Korngrößen folgen dieser Tendenz. Die Verkleinerung ist hier, ausgehend von etwa 40 nm auf 35 nm , gering ausgeprägt. Nach Passieren dieses lokalen Minimums der mittleren Partikelgröße schließt sich ein erneuter

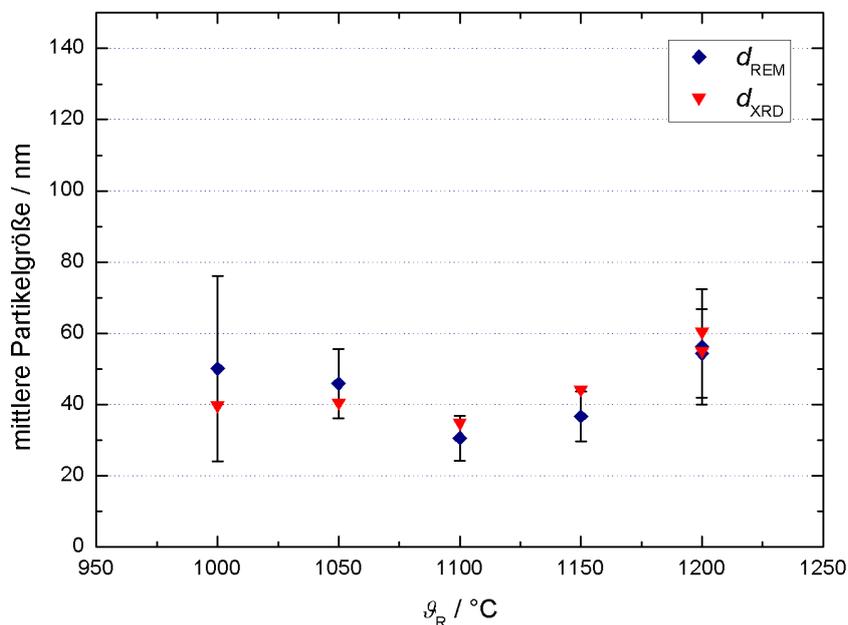


Abbildung 4.9: Versuchsreihe SnF-C: Mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Anstieg an. Für das Produkt aus Versuch SnF-C-05 werden Werte von 56 nm für d_{REM} und 55 nm für d_{XRD} ermittelt. Für das Produkt aus Versuch SnF-C-05-b ergibt sich eine analoge Tendenz.

Interessante Aspekte zeigen sich hinsichtlich der Morphologie der Produkte dieser Reihe. So ist in Abbildung 4.10 beispielhaft ein rasterelektronenmikroskopisches Bild des bei 1000 °C dargestellten Materials gezeigt. Auf diesem Bild wird deutlich, dass sich die Partikel zu größeren Strukturen zusammenlagern und verwachsen. Diese Strukturen zeichnen sich durch einen zumeist kettenartigen Habitus aus, der in den Enden teilweise kugelartig abschließt. Der Trend zur Verwachsung zieht sich durch alle Produkte der Versuchsreihe und wird so bei allen Reaktionstemperaturen gefunden. Unterschiede finden sich in der Größe der Aggregate. Während diese Gebilde bei einer Reaktionstemperatur von 1000 °C noch aus einer Vielzahl von Partikeln bestehen und eher als kugelartig zu beschreiben sind, werden, wie in Abbildung 4.11 gezeigt, im bei 1200 °C abgeschiedenen Produkt Aggregate, bestehend aus deutlich weniger Partikeln, gefunden. Letztere Aggregate zeigen ebenfalls eine deutlich geringer ausgeprägte Kugelform.

Der Trend zu geringerer Verwachsung der Partikel bei steigender Reaktionstemperatur wird bereits bei den vorherigen Versuchsreihen der Sequenz gefunden und ist vermut-

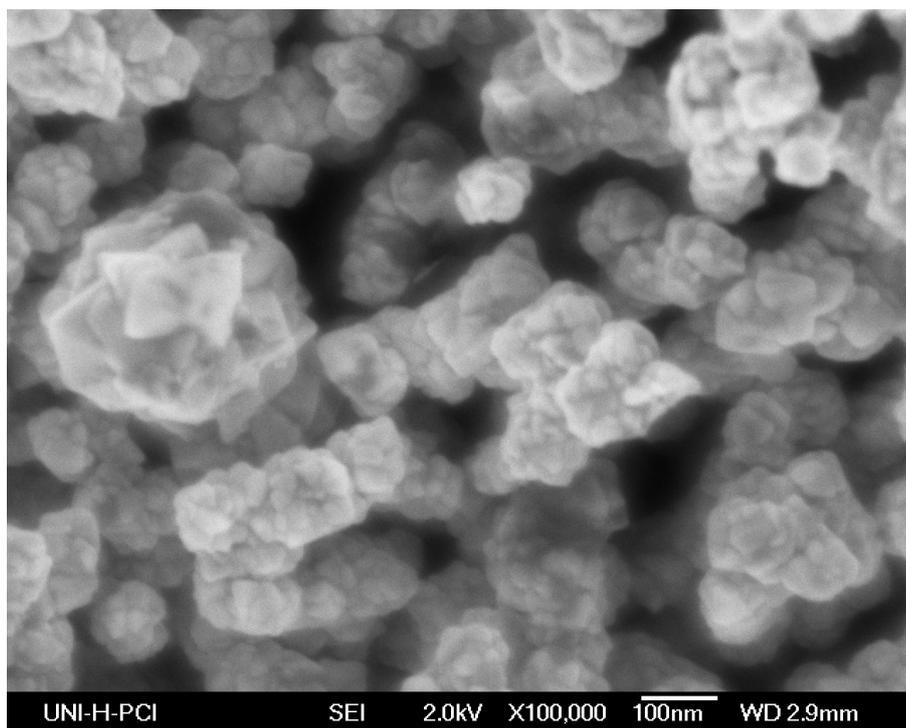


Abbildung 4.10: REM-Bild des bei 1000 °C dargestellten Produktes aus Versuch SnF-C-01 in 100000facher Vergrößerung

lich wiederum auf eine thermodynamische Begünstigung der homogenen Keimbildung gegenüber des heterogenen Mechanismus zurückzuführen.

In Tabelle 4.20 ist die durch EDX-Analyse bestimmte chemische Zusammensetzung der aus Reihe SnF-C erhaltenen Produkte dargestellt. Die Resultate der EDX-Analyse deu-

Tabelle 4.20: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnF-C

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{F})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$
SnF-C-01	61,1	2,9	0,8	2,0	32,7	0,5	0,09
SnF-C-02	59,9	3,0	0,7	1,5	34,8	0,1	0,09
SnF-C-03	58,3	3,1	1,6	1,6	35,1	0,2	0,09
SnF-C-04	60,7	2,8	0,1	1,3	33,1	0,1	0,09
SnF-C-05	58,4	3,0	1,2	1,7	35,2	0,5	0,09
SnF-C-05-b	58,2	2,9	1,2	1,3	35,8	0,7	0,08

^a

^aAngaben für χ in At%

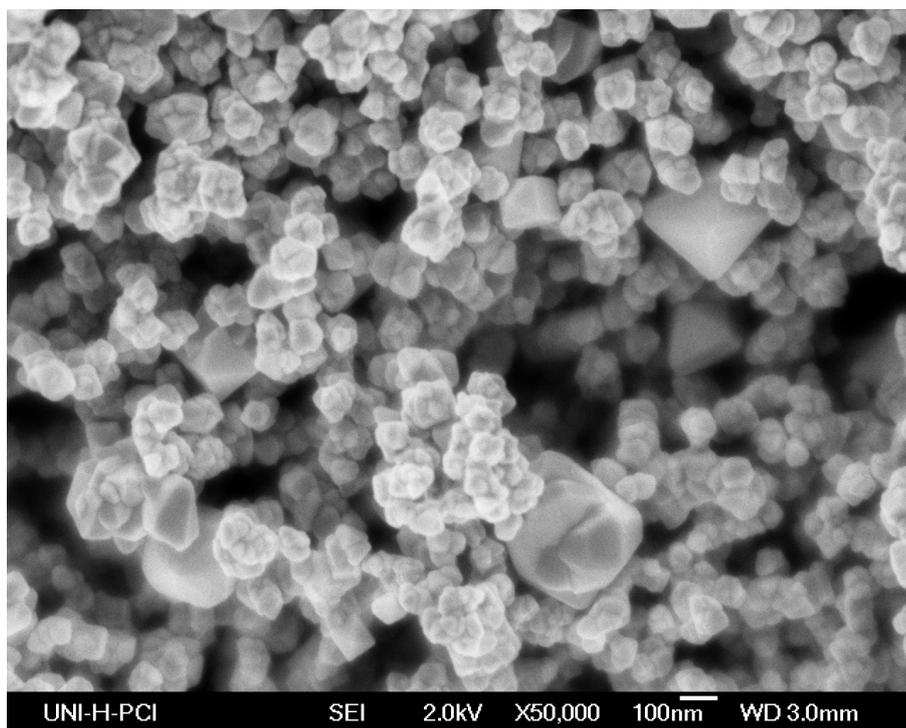


Abbildung 4.11: REM-Bild des bei 1200 °C dargestellten Produktes aus Versuch SnF-C-05 in 50000facher Vergrößerung

ten auf das Vorhandensein von Fluor im SnO_2 hin. Die Mittelwerte liegen etwa im Bereich von 2,8 - 3,1 At%. Das Verhältnis von Fluor zu Zinn beträgt 0,09, lediglich das Produkt SnF-C-05-b weicht mit einem Wert von 0,8 geringfügig ab.

Wie auch bei den vorherigen Versuchsreihen der Sequenz werden in den Produkten die Elemente Aluminium und Silicium nachgewiesen, Verunreinigungen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Rohmaterial des Abscheidungsreaktors entstammen. Der Vergleich der in Tabelle 4.19 aufgeführten Gitterparameter mit den in Tabelle 4.20 gezeigten Dotierungsgraden zeigt innerhalb der Reihe keinen nachweisbaren, dotierungsbedingten Einfluss auf die Kristallstruktur, der sich anhand der VEGARDSchen Regel auswerten ließe. Vermutlich ist die Ausprägung einer Verkleinerung der Gitterparameter innerhalb der Reihe zu gering oder wird von strain-Effekten überlagert.

Wie bereits erwähnt, wurde das mit SnF-C-05-b bezeichnete Produkt durch Vereinigung der Produkte von zehn Einzelansätzen gleicher Reaktionsparameter erhalten. Hinsichtlich der in Tabelle 4.19 aufgeführten mittleren Partikelgrößen für die Versuche SnF-C-05 und SnF-C-05-b zeigen sich nur minimale Abweichungen von 2 nm für d_{REM} und 6 nm für den aus den röntgenographischen Daten berechneten Wert. Die Standardabweichung der mittleren Partikelgröße d_{REM} als erste Näherung für die Partikelgrößenverteilung ist mit 13 nm

zusätzlich noch um etwa 3 nm kleiner als bei dem Produkt aus SnF-C-05. Unterschiede zwischen den beiden Produkten werden lediglich bei den Gitterkonstanten und Zellvolumina gefunden. Auch hinsichtlich der in Tabelle 4.20 gezeigten chemischen Zusammensetzungen beider Proben sind nur minimale Unterschiede zu finden. Bei der Reaktionsführung im Rahmen dieser Arbeit ist zu beachten, dass die Reaktoren im Batch-Modus betrieben wurden, so dass vermutlich jeweils bei Beginn und Beendigung einer Reaktion Pulver mit deutlich abweichenden Eigenschaften gebildet werden. Trotz dieser Einschränkungen lassen die vorliegenden Resultate den Schluss zu, dass die Reproduzierbarkeit der Versuche in hinreichendem Maße gegeben ist.

Fazit

In dieser Kurzzusammenfassung werden die Ergebnisse und Tendenzen zur Änderung von Stoffeigenschaften innerhalb einer Versuchsreihe präsentiert, der Vergleich der Versuchsreihen und die daraus abzuleitenden Ergebnisse werden im Abschnitt 4.6.5 gezeigt.

Das Reaktormaterial Pythagoras eignet sich für die Gasphasenabscheidung von FTO-Partikeln. Im Gegensatz zu Korund wird das Material bei den Synthesen nicht zerstört. Der Nachweis der Elemente Aluminium und Silicium in den Produkten deutet jedoch auf einen Angriff des Reaktormaterials hin.

Hinsichtlich der Abscheidungstemperaturen ergibt sich für alle Versuchsreihen ein mit ansteigender Abscheidungstemperatur charakteristischer Verlauf. Von 1000 °C bis etwa 1100 °C sinkt die mittlere Partikelgröße der Produkte und steigt bis 1200 °C erneut an.

Im Bereich zwischen 1000 °C und 1200 °C steigt die Tendenz zur Bildung nicht-aggregierter Partikel mit steigender Reaktionstemperatur.

Die exemplarische Bestimmung der BET-Oberfläche durch Stickstoff-Adsorptionsmessung zeigt, dass die spezifische Oberfläche der gebildeten Partikel etwa 6 m²/g beträgt, was eine Oberflächenstruktur mit einem nennenswerten Anteil an Poren nahezu ausschließt.

4.6.5 Einfluss der Dotierungstemperatur

In diesem Abschnitt werden die zur ersten Versuchssequenz gehörigen Versuchsreihen untereinander und mit den Referenzversuchen der Reihe Sn-D verglichen. Das Ziel besteht in der Herausarbeitung von dotierungsbedingten Änderungen der Produkteigenschaften.

In Abbildung 4.12 sind die Verläufe der aus den REM-Aufnahmen bestimmten mittleren Partikelgrößen d_{REM} in Abhängigkeit von der jeweiligen Reaktionstemperatur aufgetragen. Der Übersichtlichkeit halber sind die aus den röntgenographischen Daten berechneten Werte und die Standardabweichungen nicht mit aufgeführt. Die Versuchsbedingungen bei

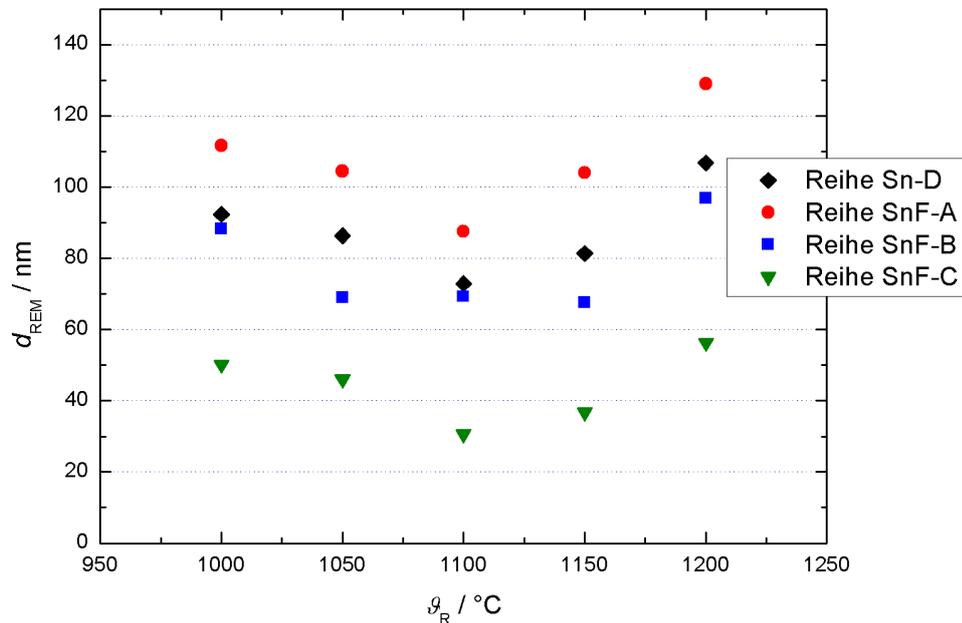


Abbildung 4.12: Mittlere Partikelgrößen für FTO mit verschiedenen Dotierungsgraden

den verschiedenen Reihen unterscheiden sich lediglich hinsichtlich ihrer Dotierungstemperatur und im Falle der Reihe Sn-D durch die Abwesenheit von KF als Dotierungsreagenz. So ist Reihe Sn-D undotiert, während die Dotierungstemperatur ϑ_D bei Reihe SnF-A 300 °C, bei Versuchsreihe SnF-B auf 400 °C sowie in Versuchsreihe SnF-C auf 500 °C geregelt wurde. In Abbildung 4.12 fallen mehrere Beobachtungen auf. So sinkt die mittlere Partikelgröße in allen Versuchsreihen von 1000 °C bis 1100 °C und steigt dann erneut an. Bei 1200 °C werden Partikel gebildet, die jeweils deutlich größer sind als ihre bei 1000 °C hergestellten Pendanten. Weiterhin fällt auf, dass die mittleren Partikelgrößen des undotierten Zinnoxides unterhalb der bei 300 °C dotierten Produkte gefunden werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur im Dotierungsreaktor bedingt einen deutlichen Abfall der mittleren Partikeldurchmesser.

Vor dem Hintergrund, dass sich die Versuchsparameter lediglich in ihrer Dotierungstemperatur unterscheiden, ist anzunehmen, dass das eben beschriebene Verhalten vorwiegend von der Dotierung mit Fluor dominiert wird. Der Anstieg der mittleren Partikeldurchmesser von Reihe Sn-D bis zu SnF-A deutet auf ein vermehrtes Kristallwachstum hin. Hierfür bieten sich anhand der Kristallbildungstheorie mehrere Erklärungsmöglichkeiten an. Durch eine geringere Keimbildungsrate J kann die Anzahl der wachstumsfähigen Kei-

me limitiert werden, so dass diesen Keimen eine größere Anzahl an Precursor-Teilchen zum Aufbau des Kristalles zur Verfügung steht. Ein zweiter Ansatz geht von einer Erhöhung der Keimbildungsarbeit ΔG_K^* mit Implementierung von Fluor in die SnO_2 -Struktur aus. Die Folge wäre eine vermutlich kleinere Anzahl an wachstumsfähigen Keimen. Neben diesen Möglichkeiten kann jedoch auch eine Änderung des Keimbildungsmechanismus von vorwiegend homogener Keimbildung zu vermehrter heterogener den Zuwachs der mittleren Partikelgrößen zwischen den Reihen Sn-D und SnF-A erklären. Mit dem Wechsel der Gewichtung beider Mechanismen sollte eine Änderung der Keimbildungsarbeit und der Keimbildungsrate einhergehen, was wiederum vermutlich Auswirkungen auf die Partikelgröße hätte. In der Literatur wird ein solches Verhalten nicht beschrieben, was möglicherweise darauf beruht, dass nahezu alle Veröffentlichungen die Abscheidung von FTO-Filmen thematisieren, während eingehendere Untersuchungen an Partikeln nicht beschrieben sind. Das weitere Verhalten mit Bildung geringerer Partikelgrößen bei ansteigender Dotierungstemperatur ist bei FTO-Filmen von ESTEVES und MOHOLKAR beschrieben [120, 112]. So wird die Keimbildungsrate vermutlich mit steigendem Fluor-Anteil in der Gasphase größer, was eine vermehrte Keimbildung zur Folge hat. Aufgrund der großen Zahl an Kristallkeimen wird vermutlich die Stoßzahl der Keime mit weiteren Precursor-Teilchen kleiner, was wiederum das Kristallwachstum beeinträchtigt.

Anhand der Resultate der Versuchsreihen fällt noch eine weitere Gemeinsamkeit aller Produkte auf. Innerhalb einer jeden Versuchsreihe wird mit steigender Reaktionstemperatur eine Abnahme der Tendenz zur Aggregation gefunden. Dies kann durch eine Zurückdrängung der heterogenen Keimbildung zugunsten des homogenen Mechanismus begründet werden. Hinsichtlich der Morphologie sind jedoch deutliche Unterschiede der jeweiligen Produktgruppen zu sehen. In Abbildung 4.13 sind exemplarisch REM-Bilder aller vier bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedener Pulver dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur im Dotierungsreaktor vermehrt verwachsene Partikel gebildet werden. Dieser Trend ist nicht auf die Abscheidungstemperatur $1200\text{ }^\circ\text{C}$ beschränkt, sondern kann bei allen Temperaturen nachvollzogen werden. Zum Aufbau verwachsener Partikel müssen entweder Sinterprozesse innerhalb von lockeren Agglomeraten angenommen werden oder aber eine Bevorzugung der heterogenen Keimbildung, die neue Kristallkeime auf den Flächen bereits vorhandener aufwachsen lässt. Da bei Sinterprozessen innerhalb einer Reihe mit steigender Temperatur die Aggregation stärker ausgeprägt sein sollte, was im vorliegenden Fall aber nicht beobachtet wird, wird eine Bevorzugung der heterogenen Keimbildung mit steigender Dotierungstemperatur als Grund hierfür vermutet.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zeigt der Vergleich, der in den Tabellen 4.15, 4.18 und 4.20 dargestellten Werte, eine Zunahme des Fluorid-Anteiles mit steigender

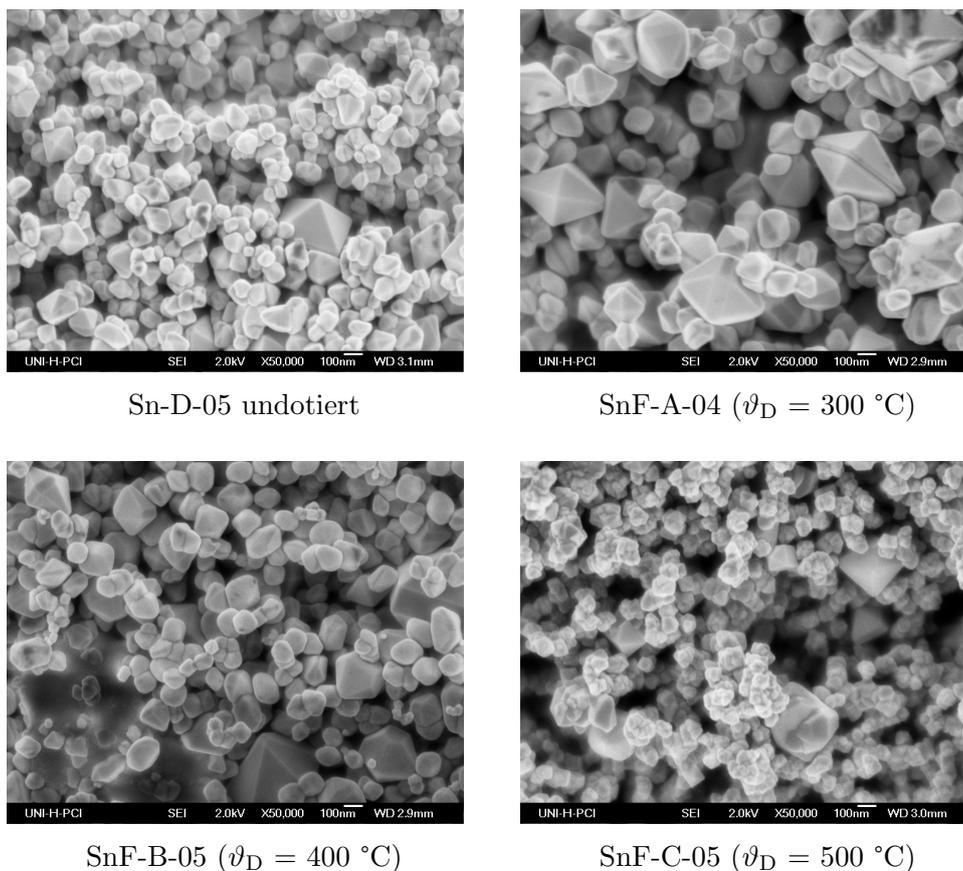


Abbildung 4.13: REM-Bilder von Produkten bei verschiedenen Dotierungstemperaturen

Dotierungsemperatur in den Partikeln. Gestützt wird dieser Sachverhalt durch die Zunahme des Quotienten $\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$ in den Reihen SnF-A bis SnF-C. Ein weiteres Indiz für die Zunahme des Fluorierungsgrades bieten die Gitterparameter der Versuchsreihen. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 erwähnt, besetzt das kleinere Fluorid-Ion im $\text{SnO}_2\text{:F}$ teilweise die Positionen der Sauerstoff-Atome im Kristallgitter, so dass mit steigendem Dotierungsgrad eine Verkleinerung der Gitterparameter nach der VERGARDSchen Regel zu erwarten ist [112, 109]. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 4.14 die Zellvolumina der Produkte der Reihen SnF-A, SnF-B und SnF-C gegen die Dotierungstemperaturen aufgetragen. Diese Abbildung zeigt deutlich, dass mit steigender Dotierungstemperatur eine Verkleinerung der Zellvolumina nachweisbar ist, was auf eine Zunahme des Dotierungsgrades hindeutet.

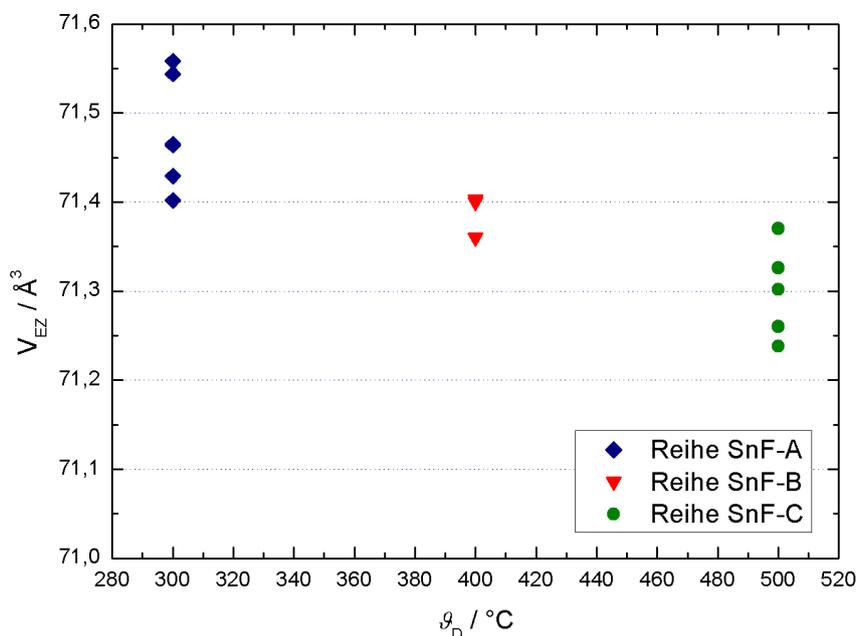


Abbildung 4.14: Volumina der Elementarzellen als Funktion der Dotierungstemperatur für die Versuchsreihen SnF-A, SnF-B und SnF-C

4.6.6 $\text{SnO}_2\text{:F}$ - Versuche bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit

Dieser Abschnitt dient der Präsentation der Resultate der Versuchsreihen bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit. Die Reaktionsparameter der Versuchsreihen sind im Abschnitt 4.5.5 aufgeführt.

Nachfolgend werden Resultate der Versuchsreihen SnF-D und SnF-E dargestellt. Im Anschluss findet der Vergleich dieser Reihen mit den Ergebnissen der in Abschnitt 4.6.4 vorgestellten Reihe SnF-A statt.

Resultate: Reihe SnF-D

In Tabelle 4.21 sind die Resultate der Partikelgrößenbestimmungen der Produkte neben den jeweiligen röntgenographisch bestimmten Zellparametern dargestellt. Die Produkte werden als weiße Pulver erhalten, deren Kristallstruktur durch Vergleich der aus röntgenographischen Untersuchungen erhaltenen Daten mit Literaturangaben als Cassiterit identifiziert wird [89]. Die Werte der Gitterkonstanten und Volumina der Elementarzellen sind Schwankungen unterworfen, wie aus Tabelle 4.21 erkennbar ist.

Zur Verdeutlichung des Verlaufes der mittleren Partikelgrößen d_{REM} und d_{XRD} als Funkti-

Tabelle 4.21: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnF-D

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
SnF-D-01	83 ± 25	86	4,736	3,185	71,34
SnF-D-02	75 ± 18	75	4,735	3,184	71,40
SnF-D-03	73 ± 14	73	4,732	3,185	71,32
SnF-D-04	93 ± 14	86	4,735	3,184	71,33
SnF-D-05	111 ± 23	102	4,735	3,184	71,40

on der Reaktionstemperatur sind diese in Abbildung 4.15 dargestellt. Im Bereich zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ist eine Abnahme der mittleren Partikelgrößen zu sehen. Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ist ein erneuter Anstieg der mittleren Partikelgrößen zu verzeichnen. Eine Interpretation dieses bereits bei vorherigen Versuchsreihen beobachteten Verhaltens ist in Abschnitt 4.6.4 beschrieben.

In Abbildung 4.16 sind exemplarisch REM-Bilder der Produkte dieser Versuchsreihe gezeigt. Anhand dieser Bilder wird die Änderung der Morphologie durch Erhöhung der

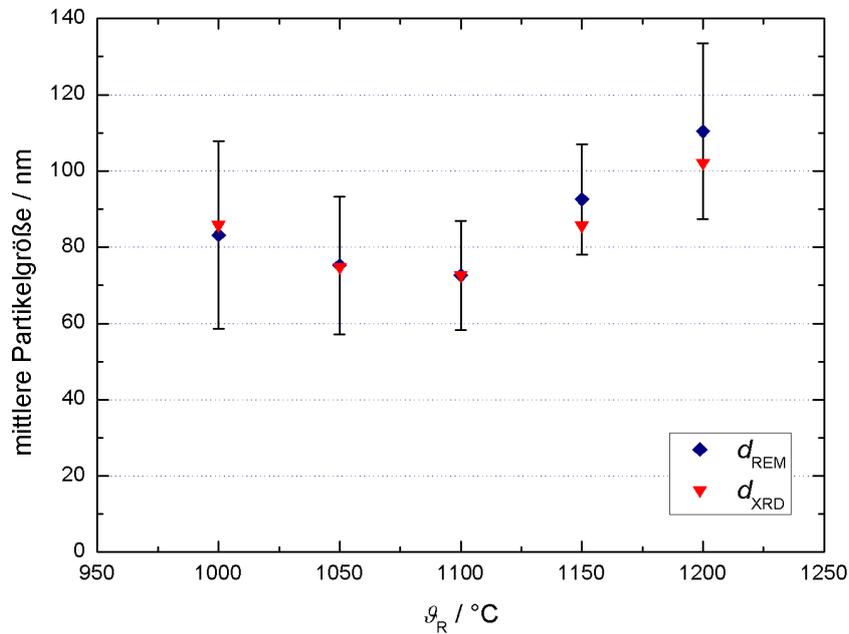


Abbildung 4.15: Mittlere Partikelgrößen der Produkte der Reihe SnF-D in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

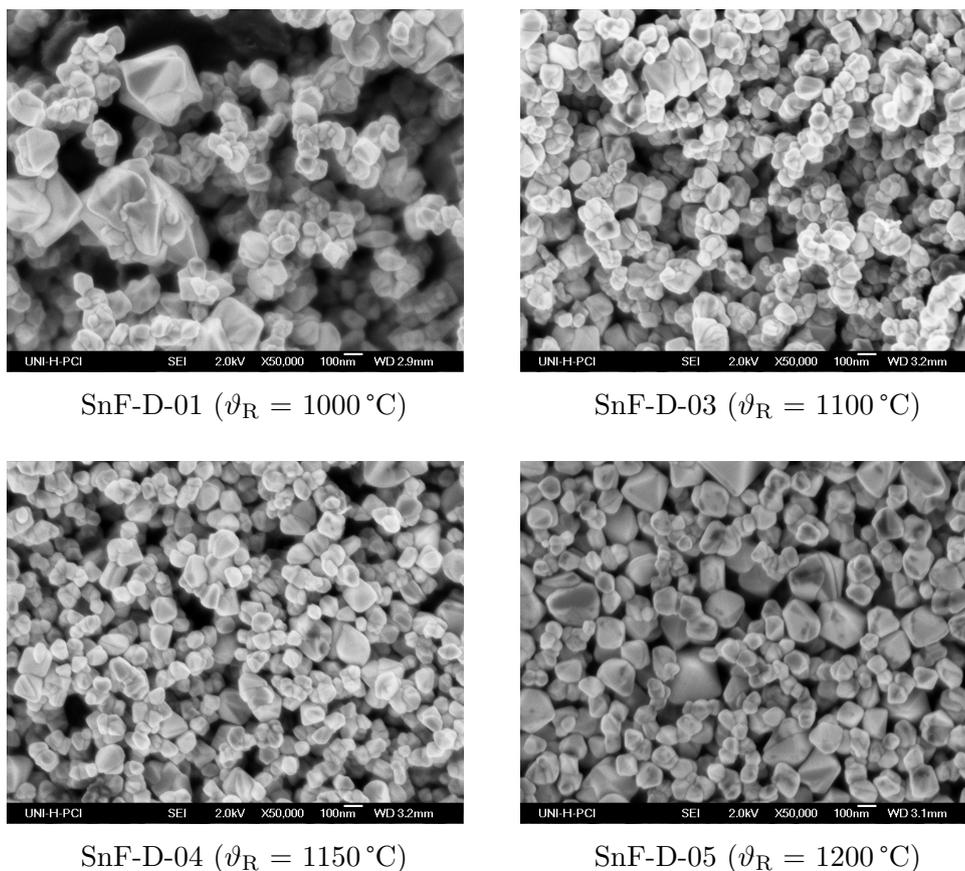


Abbildung 4.16: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihe SnF-D

Reaktionstemperaturen verdeutlicht. Analog zu den im Abschnitt 4.6.4 gezeigten Versuchsreihen wird auch hier eine Tendenz zur Abnahme der Aggregation mit steigender Reaktionstemperatur sichtbar. Mit diesem Trend einhergehend nimmt auch das Bestreben zur Ausbildung von glatten, gut ausgebildeten Kristallflächen zu. Dies kann als Indiz dafür betrachtet werden, dass bei diesen Reaktionsbedingungen eine verbesserte Kristallbildung realisiert wird.

Die Resultate der EDX-Analysen der Produkte sind in Tabelle 4.22 aufgeführt. Die Ergebnisse der Messungen weisen auf das Vorhandensein von Fluor im SnO_2 hin. Die Mittelwerte liegen etwa im Bereich von 2,4 - 3,0 At%, so dass auch das Verhältnis $\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$ bei 0,08 liegt. Lediglich die Produkte SnF-D-04 und SnF-D-05 weichen geringfügig ab. Auf Basis der Messungen werden auch bei diesen Produkten Verunreinigungen von Aluminium und Silicium nachgewiesen. Ein Vergleich der Gitterparameter aus Tabelle 4.21 mit dem im EDX bestimmten Fluorid-Gehalt der Proben zeigt innerhalb dieser Reihe keinen sichtbaren, dotierungsbedingten Einfluss nach der VEGARDSchen Regel.

Die elektrische Leitfähigkeit der Materialien wurde durch impedanzspektrometrische Un-

Tabelle 4.22: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnF-D

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{F})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$
SnF-D-01	60,7	2,9	0,9	1,4	33,8	0,6	0,08
SnF-D-02	57,4	2,9	0,8	1,6	36,6	0,7	0,08
SnF-D-03	58,9	2,9	1,0	1,4	35,1	0,8	0,08
SnF-D-04	61,4	3,0	1,2	1,7	32,0	0,7	0,09
SnF-D-05	59,3	2,4	1,2	1,5	35,5	0,2	0,07

^a^aAngaben für χ in At%

tersuchungen bestimmt. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 4.23 zusammengefasst. Wie auch bei den Leitfähigkeiten der bisher vorgestellten Reihen sind auch bei diesen Werten Schwankungen, bedingt durch nicht-ideales Pressen der Proben, nicht auszuschließen. So sind die Werte vorwiegend als Hinweis auf die Größenordnung der spezifischen Leitfähigkeit zu betrachten. Der Vergleich mit dem Referenzsystem, der Reihe Sn-D, zeigt

Tabelle 4.23: Spezifische Leitfähigkeiten von Produkten der Versuchsreihe SnF-D

Versuch	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
SnF-D-01	$7 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$
SnF-D-02	$6 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3}$
SnF-D-03	$5 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
SnF-D-04	$6 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3}$
SnF-D-05	$5 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$

jedoch eine deutliche Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Produkte der Reihe SnF-D gegenüber dem undotierten SnO_2 um etwa ein bis zwei Größenordnungen. Die höhere Leitfähigkeit des Produktes SnF-D-05 erklärt sich in Kombination mit den Resultaten der EDX-Analysen über den vermutlich idealeren Dotierungsgrad.

Resultate: Reihe SnF-E

Nachfolgend werden die Resultate der Versuchsreihe SnF-E vorgestellt und diskutiert. In Tabelle 4.24 sind die aus den REM-Bildern und den röntgenographischen Daten bestimmten mittleren Partikelgrößen sowie die Zellparameter der Produkte dargestellt. Die

Tabelle 4.24: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnF-E

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
SnF-E-01	82 ± 26	81	4,734	3,184	71,34
SnF-E-02	80 ± 24	77	4,732	3,182	71,24
SnF-E-03	71 ± 23	72	4,735	3,184	71,38
SnF-E-04	96 ± 21	91	4,735	3,185	71,40
SnF-E-05	110 ± 24	113	4,735	3,185	71,41

Änderung der Partikelgrößen bei Erhöhung der Reaktionstemperatur zeigt das, bereits bei den vorher beschriebenen Versuchsreihen, gefundene Verhalten. Dieses Resultat wird auch durch die in Abbildung 4.17 gezeigte graphische Darstellung der mittleren Partikelgrößen als Funktion der Reaktionstemperatur besonders verdeutlicht.

Durch Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme mit Literaturdaten wird die Kristallstruktur als Cassiterit identifiziert. Die Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Bilder zeigt einen zur Reihe SnF-D analogen Verlauf der Partikelmorphologie als Funktion

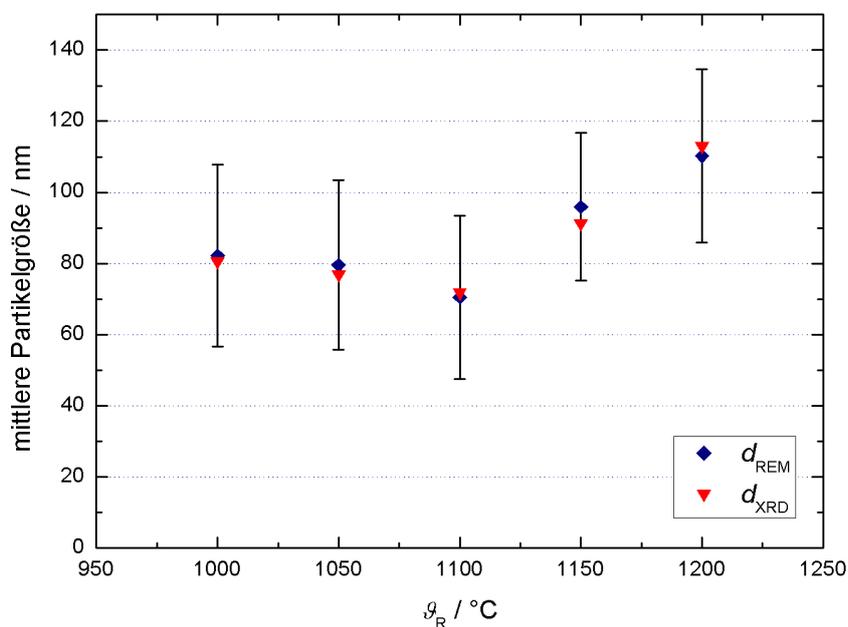


Abbildung 4.17: Mittlere Partikelgrößen der Produkte der Reihe SnF-E in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

der Reaktionstemperatur. So wird auch bei dieser Reihe mit steigender Reaktionstemperatur eine Tendenz zu verminderter Aggregation der Partikel bei gleichzeitig verbesserter Ausbildung von Kristallflächen gefunden.

In Tabelle 4.25 sind die Resultate der EDX-Analysen an den Produkten aufgeführt. Es zeigt sich, dass neben Fluor auch Aluminium und Silicium nachgewiesen werden, was auf Verunreinigung der Produkte mit diesen Elementen schließen lässt. Hinsichtlich der Lokalisierung dieser Atome im Kristallgitter kann keine Aussage getroffen werden. In den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen werden keine Reflexe von weiteren kristallinen Stoffen gefunden. Auf Basis dieser Information kann die Anwesenheit von kristallinen Verunrei-

Tabelle 4.25: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnF-E

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{F})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$
SnF-E-01	57,2	2,8	1,2	1,5	36,5	0,7	0,08
SnF-E-02	57,8	2,9	1,2	1,6	36,1	0,7	0,08
SnF-E-03	57,7	2,9	1,2	1,3	36,1	0,8	0,08
SnF-E-04	58,0	2,8	1,7	1,2	35,6	0,7	0,08
SnF-E-05	58,8	2,7	1,0	1,3	35,7	0,7	0,07

^a

^aAngaben für χ in At%

nigungen durch aluminium- oder siliciumhaltigen Phasen mit Konzentrationen im Prozentbereich ausgeschlossen werden. Kristalline Materialien sollten in dieser Konzentration bereits im Rahmen von Röntgenbeugungsexperimenten nachweisbar sein. Die Bildung amorpher Domänen im FTO kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Die spezifische Leitfähigkeit der Produkte wurde durch Auswertung von impedanzspektroskopischen Untersuchungen bestimmt. Die hieraus erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4.26 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass alle Werte im Bereich von 10^{-2} S/cm liegen. Der Vergleich mit der als Referenzsystem dienenden Reihe Sn-D zeigt eine deutliche Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Materialien um etwa zwei Größenordnungen. Über Trends einer möglichen Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb dieser Versuchsreihe kann anhand der Daten keine Aussage gemacht werden, da uneinheitliche Präparation der zur Messung hergestellten Presslinge nicht auszuschließen ist. Ungeachtet dessen, geben die Werte jedoch einen Einblick in die Größenordnung der spezifischen Leitfähigkeit dieser Produkte.

Tabelle 4.26: Elektrische Leitfähigkeit der aus Versuchsreihen SnF-E erhaltenen Produkte

Versuch	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
SnF-E-01	$2 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
SnF-E-02	$2 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-3}$
SnF-E-03	$6 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$
SnF-E-04	$4 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$
SnF-E-05	$8 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$

4.6.7 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Eigenschaften von FTO-Partikeln

Im nachfolgenden Abschnitt soll der Einfluss einer ansteigenden Strömungsgeschwindigkeit auf die Eigenschaften der abzuschneidenden Partikel untersucht werden. Hierzu werden die Produkteigenschaften der Versuchsreihen SnF-A, SnF-D und SnF-E miteinander verglichen.

In Abbildung 4.18 sind die aus den REM-Aufnahmen bestimmten mittleren Partikelgrößen d_{REM} aller drei Versuchsreihen, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Angabe der, über die SCHERRER-Gleichung berechneten Werte d_{XRD} und die Standardabweichungen der Werte für d_{REM} , verzichtet. Die Volumenströme des Prozessgases Argon der betrachteten Versuchsreihen betragen 7,2 L/h für die Reihe SnF-A, 20 L/h für die Versuche der Reihe SnF-D sowie 30 L/h für die Versuche der Reihe SnF-E. In Abbildung 4.18 zeigen sich deutliche Analogien hinsichtlich der Verläufe der mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Interessanterweise zeigen alle drei Versuchsreihen, unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor, einen nahezu deckungsgleichen Verlauf der Änderung der mittleren Partikelgrößen bei ansteigender Reaktionstemperatur. Ein zweiter, ebenfalls interessanter Aspekt ergibt sich aus dem Abstand der jeweiligen Werte-Tripel zueinander. So ist ein Anstieg der Volumenströme von 7,2 L/h auf 20 L/h mit einer Abnahme der mittleren Partikelgrößen verbunden, während eine weitere Erhöhung des Volumenstromes auf 30 L/h nahezu keine Auswirkung zeigt.

Die Verkleinerung der Partikeldurchmesser zwischen den Reihen SnF-A und SnF-D erklärt sich vermutlich einfach durch eine Verkürzung der Verweilzeit im Reaktor. Bedingt durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit wird auch die Wachstumszone im Reaktor schneller passiert, was eine Verringerung der Partikelgröße plausibel werden lässt. Diese Erklärung widerspricht jedoch vordergründig der nahezu konstant bleibenden Partikel-

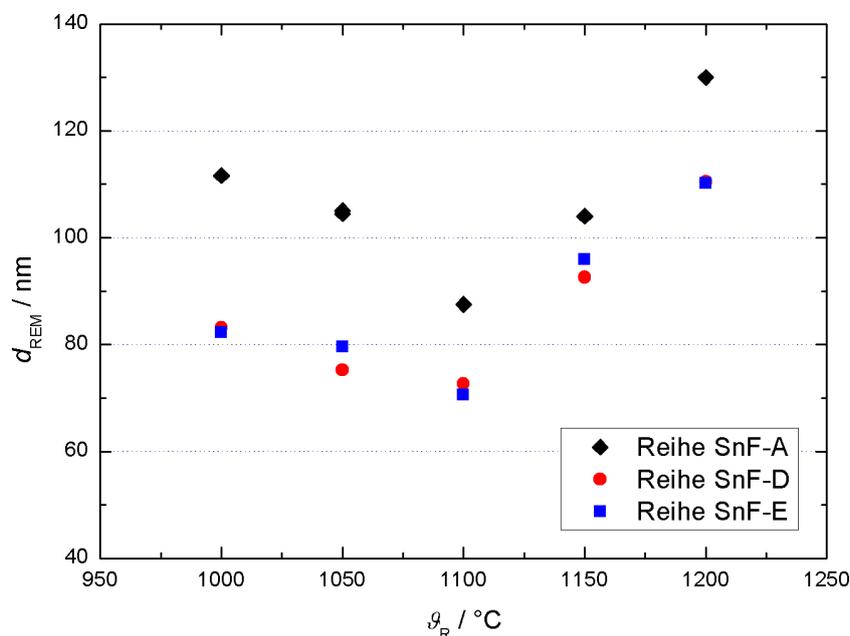


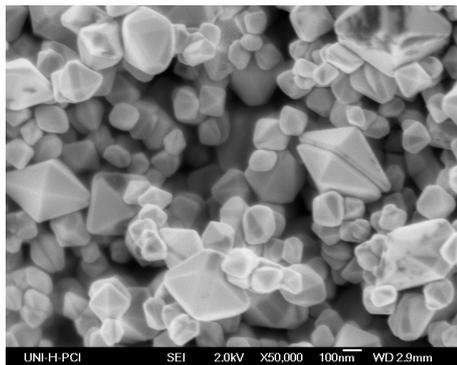
Abbildung 4.18: Mittlere Partikelgrößen der Produkte der Reihen SnF-A, SnF-D und SnF-E in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

größe zwischen den Versuchsreihen SnF-D und SnF-E, obwohl der Argon-Volumenstrom bei der Versuchsreihe SnF-E eine Erhöhung um 10 L/h erfährt. Unter der Annahme, dass die Wachstumszone des Reaktors durch Erhöhung des Volumenstromes in einer kürzeren Zeit passiert wird und somit ein schwächer ausgeprägtes Partikelwachstum zu erwarten ist, sollte die Erklärung der gleichbleibenden mittleren Partikelgrößen bei der Keimbildung zu finden sein.

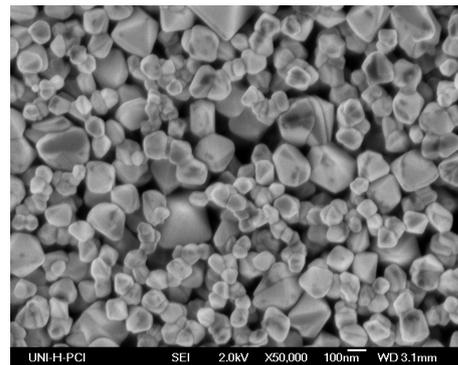
Eine mögliche Erklärung kann in der Zahl der gebildeten Kristallkeime gefunden werden. Wird mit steigender Strömungsgeschwindigkeit eine kleinere Anzahl an Kristallkeimen gebildet, steht für diese in der Wachstumszone eine größere Menge an Precursor zum Kristallwachstum zur Verfügung. Auch die Stoßzahl eines Keimes mit weiteren Precursor-Teilchen sollte zunehmen. Als Folge würden Partikel mit größerem Durchmesser generiert. Dem wirkt jedoch vermutlich eine verkürzte Verweilzeit entgegen, die eine Verringerung der Partikelgröße nach sich zieht. Unter der Annahme, dass sich die Resultate beider Effekte aufheben, werden trotz Anhebung der Strömungsgeschwindigkeit Partikel mit gleicher Größe gebildet. Auf dieser Basis erscheint die nahezu identische Partikelgröße der Produktpaare beider Versuchsreihen plausibel. Eine geringere Anzahl an Keimen könnte mehrere Ursachen haben: So sind kinetische Effekte, bedingt durch die verkürzte Verweilzeit in

der Keimbildungszone des Reaktors denkbar, aber auch eine Änderung des Keimbildungsmechanismus ist nicht auszuschließen. Ebenfalls ist zu bedenken, dass sich die Reaktion vermutlich durch die steigende Strömungsgeschwindigkeit weiter vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt, so dass kinetische Faktoren die Keimbildung vermutlich vermehrt beeinflussen können.

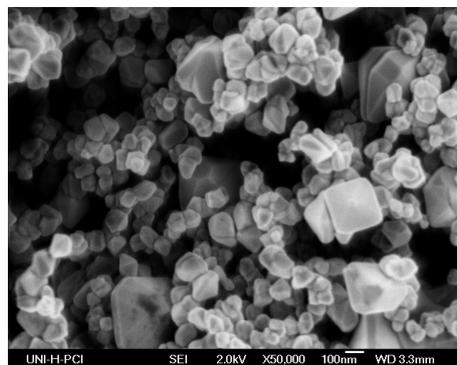
Hinsichtlich eines Einflusses der steigenden Strömungsgeschwindigkeit auf die Morphologie, fällt ein Trend hin zu vermehrter Aggregation der Partikel auf. Diese Beobachtung wird



SnF-A-04 ($\dot{V}_{\text{Ar}} = 7,2 \text{ L/h}$)



SnF-D-05 ($\dot{V}_{\text{Ar}} = 20 \text{ L/h}$)



SnF-E-05 ($\dot{V}_{\text{Ar}} = 30 \text{ L/h}$)

Abbildung 4.19: REM-Bilder von Produkten die bei unterschiedlichen Gesamtvolumenströmen hergestellt wurden

anhand des Vergleiches der REM-Bilder der bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellten Produkte deutlich, die in Abbildung 4.19 gezeigt sind. Das Resultat deutet auf eine Bevorzugung von heterogener Keimbildung mit steigender Strömungsgeschwindigkeit hin. Ein möglicher Grund hierfür kann die verkürzte Verweilzeit in der Keimbildungszone sein. Diese bedingt eventuell eine geringere Stoßwahrscheinlichkeit mit der Reaktorwand und somit eine vermutlich geringere Energieaufnahme eines Precursor-Teilchens, so dass heterogene Keimbildung aufgrund der hierfür niedrigeren Energie bevorzugt wird.

Die in den Tabellen 4.15, 4.22 und 4.25 aufgeführten Fluorid-Anteile zeigen nahezu keine Unterschiede. Eine deutliche Änderung der aus den röntgenographischen Untersuchungen berechneten Gitterparameter ist ebenfalls nicht zu verzeichnen. Aufgrund der Ungenauigkeit von EDX-Messungen kann eine mögliche Änderung des Dotierungsgrades mit ansteigender Strömungsgeschwindigkeit eventuell nicht detektiert werden. Weiterhin zeigen sich deutliche Veränderungen der Gitterparameter vermutlich erst bei größeren Änderungen der Zusammensetzung im Kristall. Vor diesem Hintergrund kann keine Aussage über einen eventuellen Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Dotierungsgrad der Produkte getroffen werden.

Trotz der nicht nachweisbaren Änderung des Dotierungsgrades mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wurde die elektrische Leitfähigkeit der Produkte dieser Sequenz untersucht. Die Resultate der impedanzspektrometrischen Messungen sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Anhand der Abbildung wird deutlich, dass die elektrische Leitfähigkeit mit steigen-

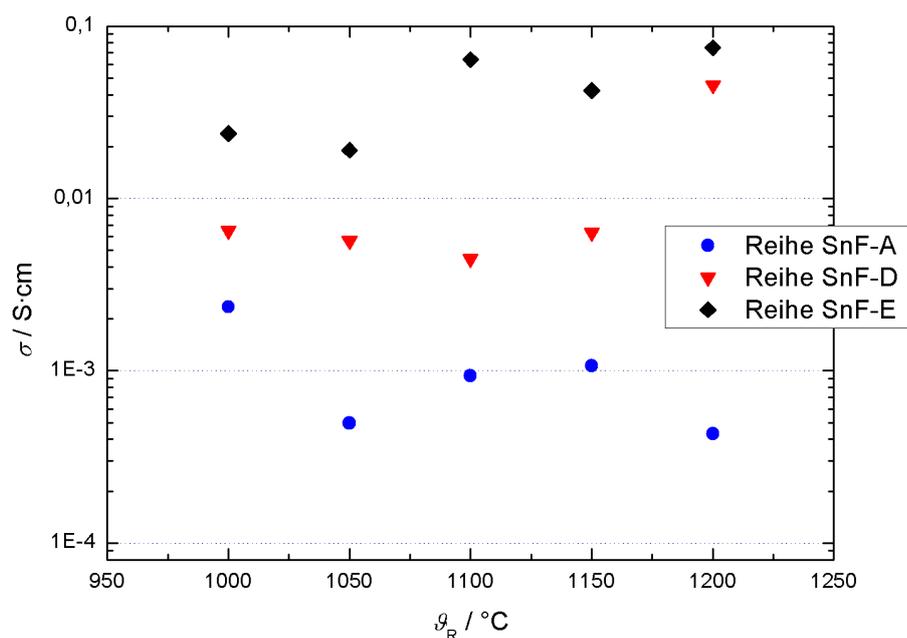


Abbildung 4.20: Spezifische Leitfähigkeiten von Produkten der Versuchsserien SnF-A, SnF-D und SnF-E in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

der Strömungsgeschwindigkeit eine Erhöhung von 10^{-3} S/cm auf etwa 10^{-1} S/cm erfährt. Die Gründe für diese deutliche Steigerung sind nicht einwandfrei festzustellen, da vermutlich viele Faktoren die Werte beeinflussen. So spielt neben dem Dotierungsgrad auch die

die Größe der Fläche mit der sich die Partikel im Pressling berühren eine wichtige Rolle, da hierdurch Korngrenzeneffekte verstärkt oder auch abgeschwächt werden. Dieses Kriterium wird mit Sicherheit vom Aggregationsgrad der Partikel beeinflusst, da mit hoher Aggregation eine verbesserte Berührung der Partikel einhergehen sollte. Einen weiteren Effekt sollte der Kristallhabitus beitragen, da vermutlich je nach Oberflächenbeschaffenheit der Partikel die Berührungsflächen der Partikel untereinander Änderungen unterworfen sind. Weiterhin ist zu bedenken, dass die Atome des Dotanden für eine optimale Leitfähigkeit homogen im Material verteilt sein müssen, so dass lokale Konzentrierungen vermieden werden, die gegebenenfalls als Elektronenstreuungszentren dienen. Auch ist zu vermuten, dass mit sinkendem Dotierungsgrad die Ladungsträger-Mobilität zunimmt, ein Effekt, der eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bedingen kann. Anhand der Aufzählung dieser Vielzahl an möglichen Faktoren, die im übrigen an Pulvern zumeist schwer bestimmbar sind, wird deutlich, dass eine tiefere Interpretation der vorliegenden Resultate auf Basis der Messdaten nicht weiter erfolgen kann.

Fazit Der Vergleich der Resultate analoger Versuchsreihen, die sich hinsichtlich ihrer Strömungsgeschwindigkeit der Prozessgase bei der Synthese unterscheiden, zeigt mehrere Trends auf. So wird erstmals mit steigendem Volumenstrom des Trägergases von 7,2 L/h auf 20 L/h eine Reduzierung der mittleren Partikelgrößen erreicht, jedoch bleibt diese bei weiterer Erhöhung auf 30 L/h konstant. Vermutlich ist die Kompensation von Effekten der Änderungen von Keimbildungsarbeit ΔG_K^* und der Keimbildungsrate J hierfür verantwortlich. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nimmt die Tendenz zur Bildung aggregierter Partikel zu, was vermutlich auf eine Bevorzugung von heterogener Keimbildung zurückzuführen ist. Die spezifischen Leitfähigkeiten der Produkte nehmen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zu, was vermutlich auf eine idealere Dotierung zurückzuführen ist.

4.6.8 $\text{SnO}_2\text{:F}$ - *in-situ*-Synthese von SnBr_4 als Prozess-Schritt

In diesem Abschnitt werden die Resultate der Versuchsreihe SnF-F vorgestellt und interpretiert. Bei dieser Reihe erfolgte die Darstellung des Zinn-Precursors SnBr_4 *in situ* durch Reaktion der Elemente Zinn und Brom als ein, in den Prozess integrierter Schritt. Die Reaktionsparameter der Versuchsreihen sind Tabelle 4.8 auf Seite 96 aufgeführt.

In Tabelle 4.27 sind die Resultate der Partikelgrößenbestimmungen der Produkte neben den aus den röntgenographischen Untersuchungen bestimmten Zellparametern aufgeführt. In Abbildung 4.21 sind weiterhin die mittleren Partikelgrößen als Funktion der Reaktionstemperatur dargestellt. In dieser Abbildung zeigt sich für die mittleren Partikelgrößen

Tabelle 4.27: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnF-F

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
SnF-F-01	60 ± 14	42	4,737	3,186	71,51
SnF-F-01-b	62 ± 15	56	4,734	3,184	71,34
SnF-F-02	51 ± 12	48	4,733	3,183	71,29
SnF-F-02-b	57 ± 14	60	4,735	3,185	71,41
SnF-F-03	61 ± 14	60	4,736	3,186	71,47
SnF-F-03-b	50 ± 17	58	4,734	3,185	71,33
SnF-F-04	48 ± 10	52	4,734	3,184	71,36
SnF-F-04-b	55 ± 14	52	4,733	3,184	71,34
SnF-F-05	66 ± 13	67	4,736	3,186	71,44
SnF-F-05-b	64 ± 20	63	4,734	3,184	71,34

im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1200 °C keine eindeutige Tendenz zu einer Vergrößerung oder auch Verkleinerung der Partikel. Auch weichen die mittleren Partikel-

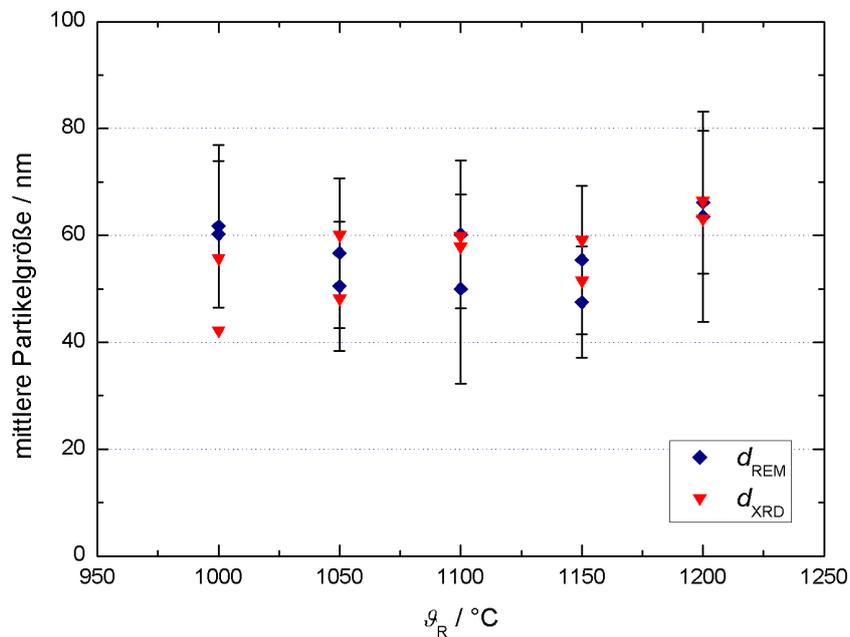


Abbildung 4.21: Mittlere Partikelgrößen der Produkte der Reihe SnF-F in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

größen d_{REM} und d_{XRD} der jeweiligen Versuche teilweise deutlich voneinander ab. Besonders ausgeprägt zeigt sich dieses Verhalten bei den, bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1100\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Produkten. Dies mag durch die in Abbildung 4.22 gezeigten deutlich inhomogene Partikelgrößenverteilung bedingt sein, die eine Bestimmung der mittleren Partikelgrößen aus XRD- und REM-Daten eventuell verfälscht. Grundsätzlich zeigen die Resultate, dass eine Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Partikelgrößen nur bedingt gegeben ist. Dies Verhalten ist vermutlich durch ungleichmäßige Zufuhr von SnBr_4 in den Prozess zu erklären.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die Produkte in der Cassiterit-Struktur kristallisieren. Weitere kristalline Phasen sind nicht nachweisbar.

Hinsichtlich der Produktmorphologie geben rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Aufschluss, von denen eine exemplarische Auswahl in Abbildung 4.22 dargestellt ist. Die

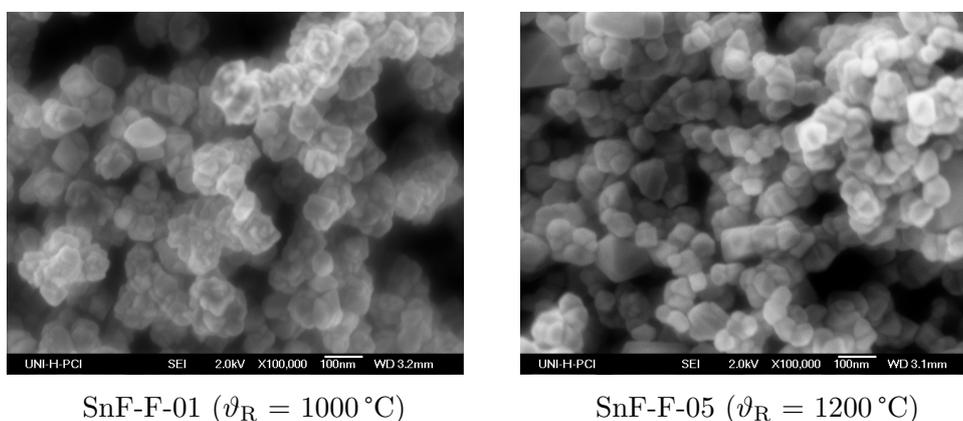


Abbildung 4.22: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihe SnF-F

Produkte werden in Form verwachsener Partikel erhalten. Der Grad der Verwachsung nimmt hierbei mit steigender Reaktionstemperatur ab, ein Trend der bereits in den vorher beschriebenen Versuchsreihen zur Darstellung von FTO-Partikeln gefunden wird. Die Ausbildung ebener, gut ausgebildeter Kristallflächen ist auf den REM-Bildern der Produkte jedoch nur in stark untergeordnetem Maße sichtbar.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zeigen sich deutliche Abweichungen der Dotierungsgrade der einzelnen Produkte. Die Resultate der EDX-Analysen sind in Tabelle 4.28 aufgeführt. Die chemischen Zusammensetzungen der jeweiligen Produkt-Paare unterscheiden sich in den EDX-Analysen zumeist deutlich voneinander. Diese Abweichungen sind nicht ausschließlich auf Messfehler zurückzuführen, sondern sollten auch die reale Zusammensetzung der Proben widerspiegeln. Eine Erklärung lässt sich nur durch uneinheitliche Dotierung im Material finden. Die Messungen deuten darauf hin, dass der Dotierungsgrad mit dem so gewählten Versuchsaufbau lediglich unzureichend reproduzierbar ist.

Tabelle 4.28: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnF-F

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{F})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$
SnF-F-01	59,2	4,5	1,8	1,4	33,1	0,14
SnF-F-01-b	64,8	3,4	1,1	1,2	29,5	0,12
SnF-F-02	59,7	4,8	1,7	1,4	32,5	0,15
SnF-F-02-b	60,0	3,7	1,3	1,3	33,6	0,11
SnF-F-03	59,4	3,4	1,2	1,4	35,7	0,11
SnF-F-03-b	59,5	3,6	1,4	1,2	34,3	0,11
SnF-F-04	58,2	3,9	2,0	1,8	34,2	0,12
SnF-F-04-b	61,3	2,8	0,8	1,2	33,8	0,09
SnF-F-05	63,0	2,8	1,5	1,6	31,2	0,09
SnF-F-05-b	59,7	3,6	1,6	1,5	33,6	0,11

^a^aAngaben für χ in At%

Fazit Die röntgenographischen Daten zeigen die Entstehung von Partikeln in der Cassiterit-Struktur. Hinsichtlich der mittleren Partikelgrößen werden, bei Reproduktion der Versuche, teilweise ausgeprägte Abweichungen gefunden. REM-Bilder zeigen die Bildung verwachsener Partikel-Strukturen. Die Untersuchung per EDX-Analyse liefert Hinweise, dass eine Reproduzierbarkeit der Dotierungsgrade nur in einem unzureichendem Maße möglich ist.

Im Hinblick auf diese Resultate wird geschlossen, dass die Herstellung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Partikeln auf diesem Wege möglich ist, die Reproduzierbarkeit ist jedoch nur bedingt gegeben. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der ungleichmäßigen Zufuhr von SnBr_4 in den Prozess. Nach Optimierung der Synthese sollte die Herstellung von Produkten einer gleichbleibenden Qualität bei guter Reproduzierbarkeit jedoch gegeben sein. Ein möglicher Lösungsansatz ist die Integrierung eines temperierbaren Reservoirs zur Aufnahme von überschüssigem SnBr_4 in die Reaktionsapparatur. Dieses sollte zwischen den in Abbildung 3.3 gezeigten Reaktoren 5 und 8 eingefügt werden, so dass eine gleichmäßige Verdampfung des *in situ* produzierten Zinn(IV)-bromids aus diesem erfolgen kann.

4.6.9 $\text{SnO}_2\text{:F}$ - Einfluss der Dotierungstemperatur auf Produkteigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Resultate der Versuchsreihe SnF-G vorgestellt und diskutiert. Wie den in Abschnitt 4.5.7 gezeigten Prozessparametern zu entnehmen ist, wurden bei den Synthesen alle Parameter mit Ausnahme der Dotierungstemperatur konstant gehalten. Diese wurde im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 1000 °C variiert.

In Tabelle 4.29 sind die mittleren Partikelgrößen sowie die aus den Resultaten der röntgenographischen Untersuchungen berechneten Gitterparameter der Produkte aufgeführt. Die Änderung der mittleren Partikelgrößen als Funktion der Temperatur im Dotierungs-

Tabelle 4.29: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnF-G

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
SnF-G-01	99 ± 50	94	4,734	3,184	71,35
SnF-G-01-b	94 ± 49	92	4,733	3,184	71,35
SnF-G-02	87 ± 40	87	4,735	3,185	71,38
SnF-G-03	64 ± 22	56	4,733	3,184	71,31
SnF-G-04	41 ± 10	38	4,733	3,183	71,33
SnF-G-05	33 ± 7	34	4,735	3,185	71,33
SnF-G-06	31 ± 12	32	4,734	3,184	71,36
SnF-G-07	29 ± 11	30	4,733	3,183	71,32
SnF-G-08	43 ± 11	41	4,734	3,184	71,36
SnF-G-09	54 ± 18	55	4,734	3,184	71,34

reaktor ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Die mittleren Partikelgrößen der Produkte dieser Versuchsreihe zeigen im Bereich zwischen 200 °C und 500 °C einen ausgeprägten Trend, hin zu kleineren Werten. So sinkt die mittlere Partikelgröße von etwa 100 nm bei einer Dotierungstemperatur von 200 °C auf einen Wert von etwa 30 nm ab. Mit zunehmender Temperaturerhöhung werden bis 800 °C Produkte erhalten, die nahezu gleiche Partikelgrößen aufweisen. Ein weiteres Ansteigen der Temperatur bedingt einen erneuten Zuwachs der mittleren Partikelgrößen auf einen Wert von etwa 55 nm bei 1000 °C. Die durch Auswertung der röntgenographischen Daten berechneten mittleren Korngrößen d_{XRD} zeigen einen analogen Verlauf.

Auf Basis der in Abschnitt 4.2 vorgestellten massenspektrometrischen Untersuchungen hat eine Temperaturerhöhung bei der Reaktion zwischen einem Metallfluorid und SnBr_4 einen erhöhten Anteil an partiell fluorierten SnBr_4 -Derivaten zur Folge. Vor diesem Hin-

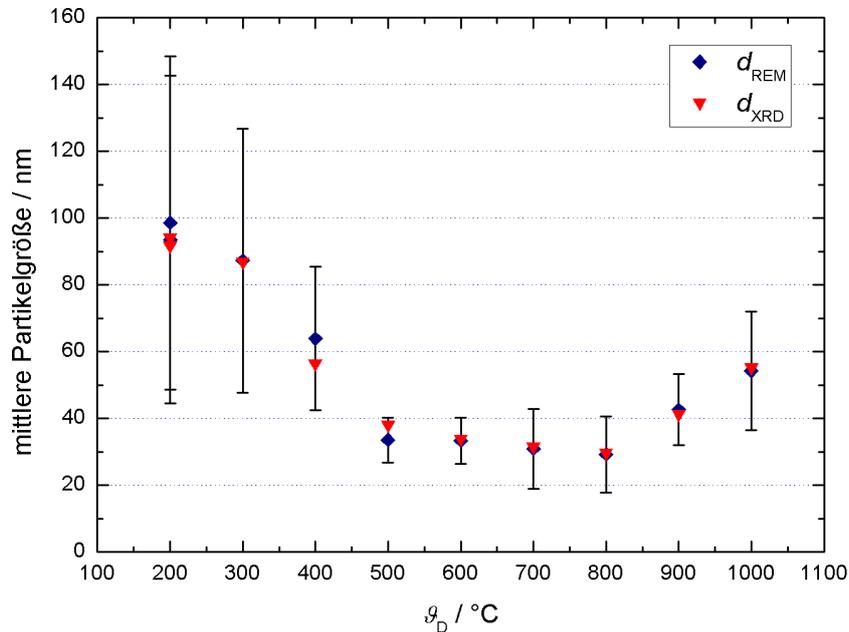


Abbildung 4.23: Mittlere Partikelgrößen der Produkte der Reihe SnF-G in Abhängigkeit von der Temperatur im Dotierungsreaktor ϑ_D

tergrund liegt der Schluss nahe, dass eine Erhöhung der Temperatur im Dotierungsreaktor eine Zunahme des Dotierungsgrades im SnO_2 bedingt. Da innerhalb der Reihe, mit Ausnahme der Temperatur im Dotierungsreaktor, alle weiteren Versuchsparameter konstant gehalten wurden, ist der in Abbildung 4.23 gezeigte Verlauf der mittleren Partikelgrößen als Folge des Fluorid-Anteiles im Zinn(IV)-oxid zu verstehen. Die Abnahme der Partikelgrößen zwischen 200 °C und 500 °C kann als Analogie zu den von ESTEVES und MOHOLKAR beschriebenen Beobachtungen an FTO-Filmen betrachtet werden [120]. Mit zunehmendem Dotierungsgrad werden so kleinere Partikel erhalten. Dies deutet vermutlich auf eine dotierungsabhängige Erhöhung der Keimbildungsrate J hin. Da zwischen einer Dotierungstemperatur von 500 °C und 800 °C keine merkliche Verringerung der Partikelgröße beobachtet wird, eine Zunahme des Fluorid-Anteiles im Precursor-Gemisch aber anzunehmen ist, scheint dieser Einfluss nur in einem eingeschränkten Konzentrationsbereich die Partikelgröße des Produktes zu dominieren. Die Keimbildungsrate bleibt so zwischen 500 °C und 800 °C vermutlich konstant. Die bei 800 °C einsetzende Zunahme der mittleren Partikelgrößen deutet auf eine Bevorzugung des Partikelwachstums bei steigendem Fluorid-Gehalt hin. Dieses Verhalten kann mehrere Ursachen haben: So kann mit einer Vergrößerung der Keimbildungsarbeit ΔG_K^* gerechnet werden, die durch den Zuwachs an

Fluorid-Ionen im System bedingt wird. Diese veränderte Keimbildungsarbeit erniedrigt vermutlich wiederum die Zahl der wachstumsfähigen Keime, was ein Wachstum der gebildeten Keime fördert. Als weitere Erklärung kann dieses Resultat durch ein verändertes Kristallisationsverhalten gedeutet werden, das vermutlich zunehmend von den partiell fluorierten SnBr_4 -Derivaten beeinflusst wird. Hinsichtlich der Morphologie der Produkte sind

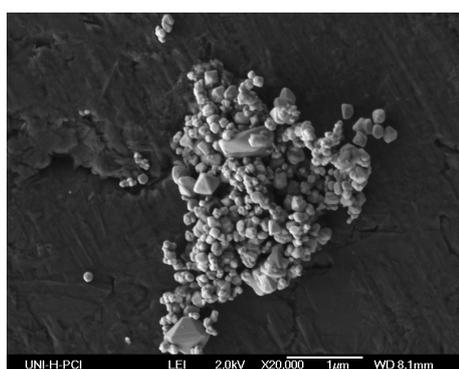
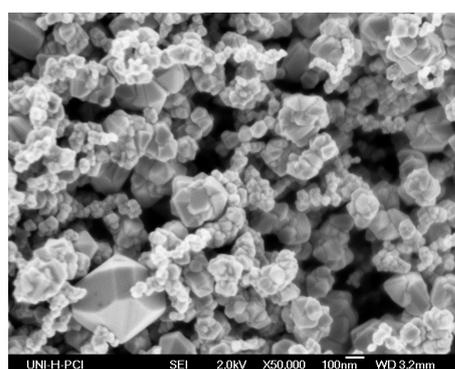
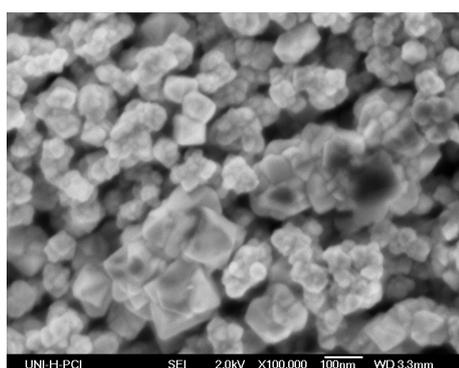
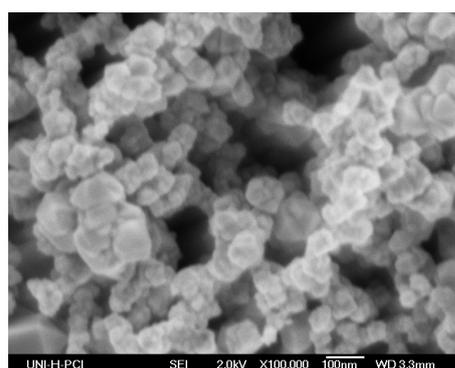
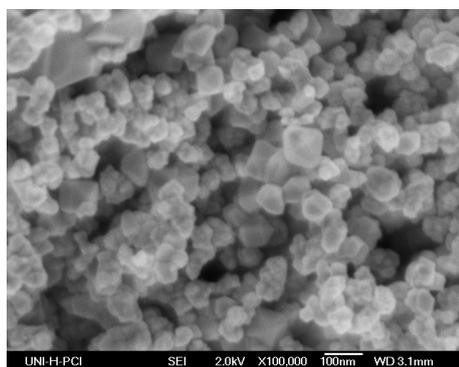
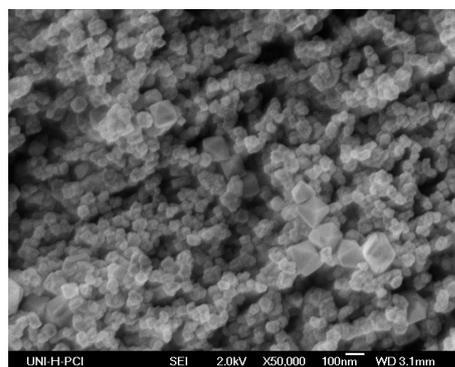
SnF-G-01 ($\vartheta_D = 200\text{ °C}$)SnF-G-03 ($\vartheta_D = 400\text{ °C}$)SnF-G-04 ($\vartheta_D = 500\text{ °C}$)SnF-G-06 ($\vartheta_D = 700\text{ °C}$)SnF-G-07 ($\vartheta_D = 800\text{ °C}$)SnF-G-09 ($\vartheta_D = 1000\text{ °C}$)

Abbildung 4.24: Exemplarische Auswahl von REM-Bildern der Produkte der Versuchsreihe SnF-G

interessante Trends durch Auswertung der REM-Bilder ersichtlich. In Abbildung 4.24 ist eine Auswahl der von den Produkten aufgenommenen REM-Bildern gezeigt. So wird bei 200 °C ein Produkt erhalten, das aus einzelnen nicht aggregierten Partikeln besteht. Die Streuung der Partikelgrößen ist jedoch sehr ausgeprägt, was sich in der Standardabweichung der mittleren Partikelgröße d_{REM} in Abbildung 4.23 deutlich sichtbar widerspiegelt. Bereits bei 300 °C ändert sich dieses Verhalten und es wird ein Material gebildet, welches, neben einer sehr viel weniger uneinheitlichen Größenverteilung, eine Tendenz zur Aggregation zeigt. Dieses Aggregationsbestreben setzt sich auch bei weiterer Temperaturerhöhung fort, so dass bei einer Dotierungstemperatur von 400 °C ein Produkt erhalten wird, in dem die Partikel kettenartig verwachsen sind. Ein weiteres Ansteigen der Temperatur im Dotierungsreaktor bedingt eine Verstärkung dieses Effektes. So werden zwischen 500 °C und 700 °C Partikel gebildet, die zu größeren, vorwiegend kugelartigen Aggregaten zusammenwachsen. Dieser Trend ist bereits bei 800 °C rückläufig, eine Entwicklung die sich bis 1000 °C fortsetzt. Das Produkt, dessen Precursor bei 1000 °C mit KF umgesetzt wurde,

Tabelle 4.30: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnF-G

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{F})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{F})/\chi(\text{Sn})$
SnF-G-01	61,3	2,8	0,7	1,2	33,7	0,3	0,08
SnF-G-01-b	61,2	2,7	1,8	1,3	33,0	0,0	0,08
SnF-G-02	60,5	2,7	1,1	1,4	33,6	0,8	0,08
SnF-G-03	62,2	2,8	1,2	1,4	31,8	0,6	0,09
SnF-G-04	60,3	3,0	1,3	1,6	33,6	0,2	0,09
SnF-G-05	60,6	3,3	0,6	1,4	34,1	0,0	0,10
SnF-G-06	60,4	3,3	1,2	2,2	32,8	0,0	0,10
SnF-G-07	61,6	3,7	1,1	2,1	31,6	0,0	0,12
SnF-G-08	60,2	3,9	1,0	2,0	33,0	0,0	0,12
SnF-G-09	59,7	4,2	1,1	1,7	33,4	0,0	0,12

^a

^aAngaben für χ in At%

besteht aus einzeln vorliegenden Partikeln, wie in Abbildung 4.24 sichtbar ist. Diese Änderung des Kristallhabitus kann ein Hinweis auf eine veränderte Kristallisation der Produkte sein. Vermutlich ist dies ein Effekt der zunehmenden Konzentration an partiell fluorierten SnBr_4 -Derivaten im Gasphasengemisch.

Anhand der Röntgenbeugungsdiagramme zeigt sich, dass die Produkte in der Cassiterit-

Struktur kristallisieren. Weitere kristalline Phasen werden nicht gefunden. Die in Tabelle 4.29 aufgeführten Werte für die Gitterkonstanten und Zellvolumina zeigen mit ansteigender Temperatur im Dotierungsreaktor keine Tendenz zur Verkleinerung. Im Hinblick auf die in Tabelle 4.30 aufgeführten ansteigenden Fluor-Gehalte ist jedoch ein anwachsender Dotierungsgrad anzunehmen. Ein homogener Einbau der Fluorid-Ionen in die SnO_2 -Matrix kann jedoch nicht bewiesen werden, da das Ausbleiben einer Verkleinerung der Gitterparameter keinen Hinweis auf eine homogene Dotierung gibt. Auf Basis dieses Resultates ist eine lokale Anlagerung von fluoridhaltigen Spezies nicht auszuschließen. Diese können sowohl amorph als auch in geringen Konzentrationen kristallin vorhanden sein, ohne dass die Einschlüsse in von Röntgenbeugungsexperimenten nachweisbar sind. Die EDX-Analysen bestätigen die Anwesenheit von Aluminium und Silicium in den Proben, deren Einbau in die Kristalle vermutlich zur Fehlstellenbildung beiträgt. Die in Tabelle 4.29 gezeigten Schwankungen der Gitterkonstanten und Zellvolumina können hiervon verursacht werden. Die spezifische Leitfähigkeit der Materialien wurde durch Impedanzspektroskopie bestimmt. Die hieraus erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4.31 dargestellt. In Abbildung 4.25 ist

Tabelle 4.31: Spezifische Leitfähigkeiten der aus Versuchsreihe SnF-G erhaltenen Produkte

Versuch	$\vartheta_{\text{D}}/^\circ\text{C}$	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
SnF-G-01-b	200	$3 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$
SnF-G-02	300	$5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$
SnF-G-03	400	$1 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$
SnF-G-04	500	$4 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
SnF-G-05	600	$9 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4}$
SnF-G-06	700	$1 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-7}$
SnF-G-07	800	$1 \cdot 10^{-7} \pm 1 \cdot 10^{-7}$
SnF-G-08	900	$4 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
SnF-G-09	1000	$1 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-7}$

die spezifische Leitfähigkeit der Produkte als Funktion der Dotierungstemperatur dargestellt. Zum Vergleich sind auch zwei Werte für undotiertes SnO_2 eingefügt. Der erste Wert beschreibt die Leitfähigkeit des analog hergestellten Produktes Sn-D-03, das sich nur dadurch von den Produkten der Reihe SnF-G unterscheidet, dass es nicht dotiert ist. Alle weiteren Reaktionsparameter entsprechen denen dieser Versuchsreihe. Der zweite Wert ist die spezifische Leitfähigkeit von kommerziell erhältlichem, nanokristallinem SnO_2 mit einer Partikelgröße von etwa 100 nm (Sigma-Aldrich). Hinsichtlich der Änderung der

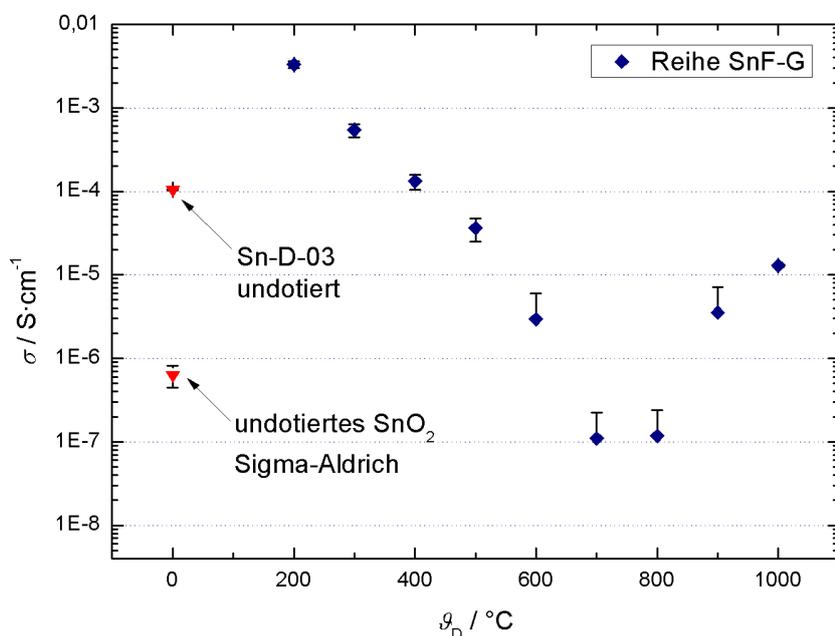


Abbildung 4.25: Elektrische Leitfähigkeit der Produkte der Reihe SnF-G in Abhängigkeit von der Temperatur im Dotierungsreaktor ϑ_D

elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Dotierungstemperatur ergibt sich aus dieser Auftragung ein eindeutiges Bild: Mit der Dotierung bei 200 °C steigt die Leitfähigkeit um etwa zwei Größenordnungen im Vergleich zum undotierten Material des Produktes aus dem Versuch Sn-D-03. Ebenfalls ist es bemerkenswert, dass sich selbst die undotierten Materialien in der Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen voneinander unterscheiden. Dies kann beispielsweise durch unterschiedliche Anzahlen an Sauerstoff-Fehlstellen beründet sein. Nach Passieren eines lokalen Maximums der elektrischen Leitfähigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei einer Dotierungstemperatur von 200 °C beginnt ein Abfall der Leitfähigkeit auf einen Wert von etwa 10^{-7} S/cm für das, bei 700 °C dotierte Produkt. Dieser Wert liegt unterhalb der Leitfähigkeit des undotierten Materials. Bis zu einer Dotierungstemperatur von 800 °C bleibt die Leitfähigkeit auf diesem niedrigen Wert konstant und steigt zwischen 800 °C und 1000 °C auf etwa 10^{-5} S/cm an. Die vergleichsweise hohe spezifische Leitfähigkeit des bei 200 °C dotierten Produktes lässt den Schluss zu, dass gerade bei diesen niedrigen Dotierungstemperaturen Produkte mit hoher elektrischer Leitfähigkeit gebildet werden. Vermutlich ist dies mit einer guten Ladungsträgermobilität zu erklären. Vor dem Hintergrund, dass die in Tabelle 4.30 dargestellten Resultate der EDX-Messungen mit steigender Temperatur eine Zunahme des Dotierungsgrades zeigen, ist der in Abbildung 4.25 dargestellte

Abfall der Leitfähigkeit und der erneute Anstieg vermutlich nicht allein eine Folge der Implementierung von Fluor-Atomen in die SnO_2 -Struktur. Die möglichen Gründe hierfür sind vielfältig und wurden bereits in Abschnitt 4.6.7 angeschnitten. Vor diesem Hintergrund unterbleibt eine eingehendere Beleuchtung dieses Problems an dieser Stelle. Es sei nur darauf hingewiesen, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit neben dem Dotierungsgrad, der Ladungsträger-Mobilität, der Kontaktfläche der Partikel im Pressling, wie auch die Ausprägung der Homogenität der Dotierung Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit liefern. Der erneute Anstieg der Leitfähigkeit bei Dotierungstemperaturen zwischen 800°C und 1000°C kann eventuell strukturell bedingt sein. So zeigen die REM-Bilder den Rückgang der Bildung von kugelartigen Aggregaten, hin zu einzeln vorliegenden Partikeln, was eventuell eine verbesserte Kontaktierung der Partikel zur Folge hat.

Vor dem Hintergrund, dass in dieser Reihe mit einer Änderung des Dotierungsgrades zu rechnen ist, wurden von den Produkten dieser Reihe UV-Vis-Spektren gemessen. Anhand der KUBELKA-MUNK-Theorie kann die Absorption $F(R)$ aus der gemessenen Reflexion R berechnet werden. Aus $F(R)$ ist wiederum die Bandlücke über die TAUC-Auftragung zugänglich. Dieses Verfahren ist in Abschnitt 2.5.3 eingehender beschrieben. Die Resultate der Bandlückenbestimmung sind in Tabelle 4.32 gezeigt. Die Breite der Bandlücke im undotierten Cassiterit wird mit Werten zwischen $3,54 - 3,6\text{ eV}$ angegeben [90, 91, 92]. Die

Tabelle 4.32: Bandlücken der aus Versuchsreihe SnF-G erhaltenen Produkte

Versuch	$\vartheta_{\text{D}}/^\circ\text{C}$	E_{g}/eV
SnF-G-01	200	3,85
SnF-G-01-b	200	3,87
SnF-G-02	300	3,88
SnF-G-03	400	3,89
SnF-G-04	500	3,90
SnF-G-05	600	3,90
SnF-G-06	700	3,91
SnF-G-07	800	3,94
SnF-G-08	900	3,94
SnF-G-09	1000	3,91

in Tabelle 4.32 dargestellten Werte weichen hiervon deutlich ab. Eine so ausgeprägte Abweichung sollte auf einen systematischen Fehler bei den Messungen hinweisen. Ungeachtet dieses Fehlers ist aus den Werten jedoch eine Tendenz zu sehen. Eine ansteigende Tempera-

tur im Dotierungsreaktor ist mit einer Verbreiterung der Bandlücke im $\text{SnO}_2\text{:F}$ verknüpft. Hinsichtlich der Tatsache, dass diese Entwicklung mit einer Zunahme des Dotierungsgrades verbunden ist, liegt der Schluss nahe, dass es sich hierbei um einen dotierungsbedingten Effekt, wie den in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen BUSTEIN-MOSS-Shift handelt.

Fazit Eine ansteigende Temperatur im Dotierungsreaktor ist mit einem Zuwachs des Dotierungsgrades bei FTO-Partikeln verbunden. Hinsichtlich der Partikelgrößen ergibt sich mit ansteigender Dotierungstemperatur eine deutliche Abnahme der mittleren Partikelgrößen, die bei weiterer Temperaturerhöhung in einem größeren Temperaturbereich vorerst konstant bleiben und anschließend erneut ansteigen. Die Partikel zeigen mit steigendem Dotierungsgrad eine Morphologieänderung hin zu vermehrter Aggregation, während die Partikelgröße abnimmt. Diese Tendenz ist mit dem neuerlichen Anstieg der Partikelgröße, bei weiterer Anhebung der Temperatur, rückläufig. Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich der Trend, dass die höchsten Werte bei den bei vergleichsweise tiefen Dotierungstemperaturen hergestellten Produkten gemessen werden. Im vorliegenden Falle liegt die Temperatur bei $200\text{ }^\circ\text{C}$. Mit weiterer Erhöhung der Dotierungstemperatur wird die elektrische Leitfähigkeit geringer, wobei Werte erreicht werden, die unterhalb des undotierten SnO_2 liegen. Die elektrische Leitfähigkeit der Pulver ist vermutlich stark von Korngrenzeneffekten abhängig, so dass der Kristallhabitus und der Aggregationsgrad einen vermutlich nicht unerheblichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit ausüben. Die Bandlücken der Produkte werden mit steigender Dotierungstemperatur und somit steigendem Fluorid-Anteil breiter.

Kapitel 5

Antimon-dotiertes Zinn(IV)-oxid - $\text{SnO}_2:\text{Sb}$

5.1 Motivation und Zielsetzung

Im Focus der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen steht die Herstellung von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, dem Antimon-dotierten Zinn(IV)-oxid als weiteren Vertreter der SnO_2 -basierten TCOs. Dieses Material soll in Form von Partikeln in einem CVS-Prozess abgeschieden und anschließend hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften charakterisiert werden. Wie bereits in Kapitel 2.4.1 erwähnt, wird eine solche Gasphasensynthese des Materials in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

Eine erstes Ziel besteht in der Übertragung des im vorangehenden Kapitel beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von $\text{SnO}_2:\text{F}$ auf die Generierung von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Pulvern. Hierzu ist ein geeigneter Precursor zur Bereitstellung von Antimon zu finden. Ein weiterer Aspekt besteht in der anschließenden Darstellung von ATO-Pulvern unter Verwendung dieses Stoffes. Ein Schwerpunkt wird hierbei auf die Untersuchung von Einflüssen der Prozessparameter auf physikalische und chemische Produkteigenschaften gesetzt. Der Focus wird hierbei besonders auf Morphologie, Größe, Größenverteilung und Kristallinität der abzuschneidenden Partikel gelenkt. Die Analyse des Dotierungsgrades, der elektrischen Leitfähigkeit sowie die Bestimmung der Bandlücken ausgesuchten Produkten sind ebenfalls Ziel der Untersuchungen.

Auf Basis dieser Resultate sollen dann die sich hieraus ergebenden Trends und Tendenzen herausgearbeitet werden, so dass bei späteren Anwendungen des Verfahrens eine gezielte Beeinflussung von Produkteigenschaften durch Variation bestimmter Prozessparameter möglichst wird.

5.2 Theoretische Betrachtungen

Ausgehend von der in Kapitel 4 eingeführten Methode zur Darstellung von nanokristallinen $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Pulvern soll das Verfahren eine Modifizierung erfahren, so dass mit möglichst minimalem Aufwand auch Partikel, bestehend aus Antimon-dotiertem Zinn(IV)-oxid, zugänglich werden. Der zur $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Darstellung entwickelte Prozess besteht aus drei einzelnen Schritten. Zur Rekapitulation seien diese nochmals aufgeführt. So findet in einem ersten Schritt die Verdampfung des Precursors SnBr_4 und die Beladung des Trägergasstromes mit dieser Substanz statt. Im zweiten Schritt wird der Precursor dahingehend modifiziert, dass das zur Dotierung bestimmte Fluorid durch einen Ligandenaustausch integriert wird. Im folgenden dritten Schritt wird dann die eigentliche Umsetzung des Precursor-Gemisches aus Zinn(IV)-bromid und partiell fluorierten Derivaten dieser Verbindung mit Sauerstoff zum dotierten Oxid durchgeführt. Vor dem Hintergrund dieser Prozessführung sollte eine Herstellung von ATO-Pulvern allein durch Modifizierung des zweiten Schrittes zugänglich sein. Ein Ansatzpunkt besteht in einer in der Arbeitsgruppe BINNEWIES durchgeführten Versuchssequenz, die die Abscheidung von ATO-Filmen durch Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit metallischem Antimon und Sauerstoff in einem CVD-Prozess zum Ziel hatte [213]. Im Rahmen dieser Vorarbeit wurde gasförmiges SnCl_4 über Sb geleitet und anschließend mit Sauerstoff bei Temperaturen zwischen $600\text{ }^\circ\text{C}$ bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Auf diesem Wege wurden tiefschwarze Filme auf Quarz-Oberflächen abgeschieden, deren Antimon-Gehalte durch EDX-Analyse auf Werte im Bereich von 3,6 At% bis 5,8 At% bestimmt wurden. Eine Verschiebung des 110-Reflexes des Cassiterits zu kleineren Beugungswinkeln wurde als Indiz für eine Vergrößerung der Elementarzelle interpretiert. Dies wurde als Hinweis für die Implementierung von Sb^{3+} in die Struktur betrachtet [213]. Die Darstellung von ATO-Partikeln konnte mit dieser Reaktionsführung jedoch nicht realisiert werden.

Anknüpfend an diese Synthese soll die Herstellung von Partikeln durch Reaktion von SnBr_4 mit Sb und nachgeschalteter Umsetzung mit Sauerstoff durchgeführt werden. Vor dem Hintergrund, dass die Umsetzung nach Gleichung 4.2 von SnBr_4 mit Sauerstoff zu SnO_2 bereits in Abschnitt 4.2 behandelt wurde, wird in diesem Zusammenhang nicht weiter darauf eingegangen. Da lediglich eine Dotierung des Zinn(IV)-oxids mit Antimon angestrebt ist, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die in Tabelle 4.2 thermodynamischen Daten auch für dieses Stoffsystem hinreichend zutreffen. Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass diese Berechnungen bei der Prozessführung im offenen System lediglich als Hinweis auf die Durchführbarkeit einer Reaktion zu verstehen sind. Hinsichtlich der Umsetzung von SnBr_4 mit Antimon sind die Reaktionsprodukte bisher

noch nicht beschrieben. Es ist jedoch anzunehmen, dass es bei einer Fest-Gas-Reaktion zwischen Antimon und Zinn(IV)-bromid zu einer Redoxreaktion kommt, in deren Rahmen Sb zu Sb^{3+} - oder auch Sb^{5+} -bromiden oxidiert wird. Sn^{4+} sollte zu Sn^{2+} reduziert werden. Massenspektrometrische Untersuchungen sollen Aufschluss über diese Spezies geben.

5.3 Konzeptionierung der Versuchsreihen

Die Übertragung des in Kapitel 4 beschriebenen Verfahrens zur chemischen Gasphasensynthese von $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Pulvern auf die Herstellung von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ erfordert die Kenntnis der *in situ* zu erzeugenden gasförmigen Antimon-Spezies. Hierzu dient eine erste Versuchssequenz, bei der in einer mit einem Massenspektrometer gekoppelten KNUDSEN-Zelle metallisches Antimon vorgelegt und bei erhöhten Temperaturen mit SnBr_4 -Dampf überströmt wird. Die hieraus entstehenden gasförmigen Produkte werden ins Massenspektrometer überführt und ebenda detektiert. Anhand dieser Versuche sollen die antimonhaltigen Gasphasenspezies identifiziert und ihre Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen in der KNUDSEN-Zelle abgeschätzt werden.

Im Rahmen einer ersten Versuchssequenz zur Abscheidung von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Pulvern sollen mehrere Versuchsreihen durchgeführt werden, bei denen das Antimon verschiedenen Temperaturen ausgesetzt ist. Innerhalb einer Reihe wird die Temperatur des Antimons konstant gehalten, während die Abscheidungstemperaturen zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ variiert werden. Diese Sequenz soll Aufschluss über Änderungen von Partikeleigenschaften bei ansteigender Reaktionstemperatur geben. Durch Vergleich der Produkteigenschaften der Versuchsreihen untereinander können Effekte eines sich ändernden Dotierungsgrades verdeutlicht werden.

Eine zweite Sequenz beinhaltet Versuchsreihen mit variierenden Reaktionstemperaturen innerhalb der Versuchsreihe, während sich die Versuchsreihen untereinander hinsichtlich der im Reaktor vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeit unterscheiden. Dieses Vorgehen soll die Einflüsse einer ansteigenden Strömungsgeschwindigkeit auf die Produkteigenschaften zugänglich machen.

In einer weiteren Versuchssequenz sollen die Einflüsse einer ansteigenden Temperatur im Dotierungsreaktor verdeutlicht werden. Dieses Vorgehen sollte einen steigenden Dotierungsgrad bedingen. Eine mögliche Phasensegregation unter Ausbildung antimonhaltiger Spezies soll die Grenzen der Dotierung aufzeigen. Unter Konstanthaltung der Abscheidungstemperatur soll eine Temperaturänderung zwischen $200\text{ }^\circ\text{C}$ und $1000\text{ }^\circ\text{C}$ im Dotierungsreaktor zum Einen Aufschluss über dotierungsbedingte Änderungen der Produkteigenschaften geben und zum Anderen eine mögliche Phasensegregation bei hohen Dotierungsgraden

sichtbar machen.

Vor dem Hintergrund eines Kosteneinsparpotentials soll, wie auch beim FTO, versucht werden, den Precursor SnBr_4 *in situ* als integrierten Prozessschritt aus den Elementen zu erzeugen, um so die Darstellung von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ aus kostengünstigen Ausgangsmaterialien zugänglich zu machen.

5.4 Allgemeine Versuchsdurchführungen

5.4.1 Darstellung von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$

Vor dem Hintergrund, dass dieses Verfahren eine Modifizierung des $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Prozesses darstellt, ist auch die Versuchsdurchführung recht ähnlich zum Ausgangsprozess. So gilt auch für diese Versuche das im Abschnitt 4.4.1 beschriebene Procedere unter Einflechtung von geringfügigen Änderungen. Wie auch bei der $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Darstellung werden die Versuche zur Darstellung von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ in der in Abbildung 3.1 auf Seite 77 gezeigten Reaktionsapparatur 1 durchgeführt.

Nachfolgend sind die Abweichungen in der Versuchsdurchführung zur Darstellung von $\text{SnO}_2:\text{F}$ aufgeführt. Der Hauptunterschied besteht darin, dass in dem Keramik-Schiffchen 6 bei der ATO-Herstellung metallisches Antimon (1,0 g, 121,8 mmol) vorgelegt wird. In Abschnitt 5.6.1 vorgestellte massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen, dass im Unterschied zur FTO-Herstellung beim Überströmen von Sb mit SnBr_4 kein Ligandenaustausch am SnBr_4 stattfindet, sondern SbBr_3 gebildet wird. Diese Verbindung wird mit dem Zinn-Precursor und Sauerstoff im Heißwandreaktor 10 zu ATO-Partikeln umgesetzt.

5.4.2 Darstellung von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ mit *in-situ*-Generierung von SnBr_4

Die Durchführung der Versuche zur ATO-Herstellung unter *in situ*-Generierung des Zinn-Precursors Zinn(IV)-bromid verläuft ebenfalls mit geringfügigen Änderungen, den zweiten Prozessschritt betreffend, analog zu dem in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Procedere. Die Versuche werden in der in Abbildung 3.3 dargestellten Apparatur 2 durchgeführt. Hinsichtlich der Änderungen im Versuchsablauf ist anzumerken, dass das Keramik-Schiffchen 7 anstelle von KF mit metallischem Antimon (1,0 g, 121,8 mmol) beschickt wird. Das in der Reaktion zwischen Sb und SnBr_4 entstehende Precursor-Gemisch wird anschließend, wie auch bei der Umsetzung zu FTO, im Heißwandreaktor 13 zu ATO-Partikeln umgesetzt.

5.5 Versuchssequenzen

5.5.1 Massenspektrometrische Untersuchungen

Im Focus dieses Abschnittes steht die massenspektrometrische Untersuchung und Charakterisierung der Produkte der Reaktion von gasförmigem Zinn(IV)-bromid mit metallischem Antimon bei erhöhten Temperaturen.

Bei der Übertragung des in Kapitel 4 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Pulvern ist die Findung eines geeigneten Antimon-Precursors von Interesse. Das geschilderte Verfahren zur FTO-Herstellung bedient sich im zweiten Verfahrensschritt einer *in-situ*-Generierung des Fluorierungs-Precursors durch Umsetzung von gasförmigem SnBr_4 mit festen Metallfluoriden unter Bildung von partiell fluorierten SnBr_4 -Derivaten. Nachfolgend sind die Versuche zur Übertragung dieses Verfahrens auf die ATO-Herstellung aufgeführt. Als Ausgangspunkt dient hierzu eine in Abschnitt 5.2 angeführte Vorarbeit in der Arbeitsgruppe BINNEWIES, bei der ATO-Schichten durch Umsetzung von SnCl_4 mit metallischem Sb und Sauerstoff abgeschieden wurden.

Die Versuche werden in einer Kopplung, bestehend aus einer von einem Rohrofen umschlossenen KNUDSEN-Zelle mit nachgeschaltetem Massenspektrometer, durchgeführt. Das metallische Antimon wird in der KNUDSEN-Zelle vorgelegt, wonach die Apparatur evakuiert wird. Nach Erreichen eines Restdruckes von etwa 10^{-6} mbar wird der Rohrofen auf die angestrebte Temperatur gebracht. Nach Öffnung des Ventiles zwischen KNUDSEN-Zelle und Massenspektrometer wird das Antimon von einer geringen Menge an Zinn(IV)-bromid überströmt. Die hierbei gebildeten gasförmigen Substanzen werden im Massenspektrometer detektiert.

Im Rahmen dieser Sequenz werden drei Versuche durchgeführt. Die eingestellten Temperaturen des Rohrofens betragen 110°C , 150°C und 230°C .

5.5.2 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ - Versuche bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit

Im Rahmen dieser ersten Versuchssequenz zur Partikelsynthese steht die Beantwortung der Fragestellung nach dem Verhalten der physikalischen Produkteigenschaften bei variiertem Abscheidungstemperatur. Hierzu werden drei Versuchsreihen durchgeführt, die sich innerhalb einer Reihe durch Variation der Reaktionstemperatur ϑ_{R} im in Abbildung 3.1 gezeigten Reaktor 10 unterscheiden. Die drei Versuchsreihen zeigen Unterschiede hinsichtlich der im Dotierungsreaktor 7 eingestellten Temperatur ϑ_{D} . Durch Vergleich der Reihen erfolgt untereinander und mit den Ergebnissen der undotierten Produkte der Referenz-Reihe Sn-D aus Abschnitt 4.6.3. So werden die innerhalb einer Reihe gefundenen Tendenzen auf ihre Gültigkeit bei variierenden Dotierungsgrade untersucht.

Es werden drei Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Abscheidungstemperatur ϑ_R innerhalb einer Reihe zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ in Schritten von $50\text{ }^\circ\text{C}$ variiert wird. Die Reihen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Dotierungstemperatur ϑ_D die im Bereich zwischen $300\text{ }^\circ\text{C}$ und $500\text{ }^\circ\text{C}$ in Schritten von $100\text{ }^\circ\text{C}$ geändert wird. Alle weiteren Versuchsparameter sowie die Versuchsbezeichnungen sind Tabelle 5.1 zu entnehmen. Einige

Tabelle 5.1: Reaktionsparameter der Versuchsreihe SnSb-D, SnSb-C und SnSb-E

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{SnBr}_4}/\text{mbar}$	$\vartheta_R/^\circ\text{C}$	$\vartheta_D/^\circ\text{C}$
SnSb-D-01	7,2	7,2	250	1000	300
SnSb-D-02	7,2	7,2	250	1050	300
SnSb-D-03	7,2	7,2	250	1100	300
SnSb-D-03-b	7,2	7,2	250	1100	300
SnSb-D-04	7,2	7,2	250	1150	300
SnSb-D-05	7,2	7,2	250	1200	300
SnSb-C-01	7,2	7,2	250	1000	400
SnSb-C-01-b	7,2	7,2	250	1000	400
SnSb-C-02	7,2	7,2	250	1050	400
SnSb-C-03	7,2	7,2	250	1100	400
SnSb-C-04	7,2	7,2	250	1500	400
SnSb-C-05	7,2	7,2	250	1200	400
SnSb-E-01	7,2	7,2	250	1000	500
SnSb-E-02	7,2	7,2	250	1050	500
SnSb-E-03	7,2	7,2	250	1100	500
SnSb-E-04	7,2	7,2	250	1150	500
SnSb-E-04-b	7,2	7,2	250	1500	500
SnSb-E-05	7,2	7,2	250	1200	500

Versuche sind in der Tabelle mit der Bezeichnung -b versehen. Hierbei handelt es sich um Versuche, die nach zufälliger Auswahl wiederholt werden, um eine Gewährleistung der Reproduzierbarkeit zu untersuchen.

5.5.3 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ - Versuche bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit

Im Focus dieser Versuchssequenz steht die Untersuchung von Einflüssen auf die physikalischen Eigenschaften gebildeter $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Partikel durch ansteigende Strömungsgeschwindigkeiten im Synthese-Prozess.

Zur Aufklärung dieser Fragestellung werden die Produkte von vier Versuchsreihen miteinander verglichen, die sich hinsichtlich der Strömungsgeschwindigkeiten der Prozessgase bei der Synthese unterscheiden. Bei den Versuchen werden die Volumenströme von Argon und Sauerstoff im Bereich zwischen 7,2 L/h und 40 L/h variiert. Alle zusätzlichen Parameter werden konstant gehalten. Neben der bereits im Abschnitt 5.5.2 vorgestellten Versuchsreihe SnSb-C gehen in diese Sequenz die in Tabelle 5.2 dargestellten Versuche ein. Die Versuchsdurchführung entspricht dem auf Seite 144 beschriebenen Procedere.

Tabelle 5.2: Reaktionsparameter der Versuchsreihen SnSb-A, SnSb-B und SnSb-I

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{SnBr}_4}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{D}}/^\circ\text{C}$
SnSb-A-01	20	20	250	1000	400
SnSb-A-02	20	20	250	1050	400
SnSb-A-03	20	20	250	1100	400
SnSb-A-04	20	20	250	1150	400
SnSb-A-05	20	20	250	1200	400
SnSb-B-01	30	30	250	1000	400
SnSb-B-02	30	30	250	1050	400
SnSb-B-03	30	30	250	1100	400
SnSb-B-04	30	30	250	1150	400
SnSb-B-05	30	30	250	1200	400
SnSb-I-01	40	40	250	1000	400
SnSb-I-02	40	40	250	1050	400
SnSb-I-03	40	40	250	1100	400
SnSb-I-04	40	40	250	1150	400
SnSb-I-05	40	40	250	1200	400

5.5.4 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ - Versuche bei ansteigender Dotierungstemperatur

Vor dem Hintergrund, dass die Herstellung von ATO-Partikeln in einem CVS-Prozess durch Umsetzung von SnBr_4 mit O_2 bei Anwesenheit von Sb in der Literatur bisher noch nicht beschrieben ist, dient die nachfolgend dargelegte Versuchssequenz der Untersuchung der Grenzen dieses Syntheseverfahrens. Durch Variation der Temperatur im Dotierungsreaktor zwischen 200 °C und 1000 °C sollen die Grenzen der Dotierung ausgelotet werden. Die sich anschließende Charakterisierung der Produkte soll Aufschluss über die Einflüsse der Implementierung von Antimon auf das SnO_2 geben. Eine Dotierung bis hin zur Phase-segregation ist hierbei erwünscht.

Nachfolgend sind die Reaktionsparameter der Versuche in Tabelle 5.3 aufgeführt. Hinsichtlich der Dotierung im Temperaturbereich zwischen $300\text{ }^\circ\text{C}$ und $500\text{ }^\circ\text{C}$ wird auf die Durchführung von Versuchen verzichtet, hierfür werden die jeweiligen Versuche der Reihen SnSb-C, SnSb-D und SnSb-E in diesen Kontext integriert. Wie auch bei anderen

Tabelle 5.3: Reaktionsparameter der Versuchsreihen SnSb-F

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{SnBr}_4}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{D}}/^\circ\text{C}$
SnSb-F-08	7,2	7,2	250	1100	200
SnSb-F-01	7,2	7,2	250	1100	600
SnSb-F-01-b	7,2	7,2	250	1100	600
SnSb-F-02	7,2	7,2	250	1100	700
SnSb-F-03	7,2	7,2	250	1100	800
SnSb-F-03-b	7,2	7,2	250	1100	800
SnSb-F-06	7,2	7,2	250	1100	850
SnSb-F-04	7,2	7,2	250	1100	900
SnSb-F-07	7,2	7,2	250	1100	950
SnSb-F-05	7,2	7,2	250	1100	1000

Versuchsequenzen werden statistisch ausgewählte Versuche wiederholt, um eine Reproduzierbarkeit zu untersuchen. Diese reproduzierten Versuche sind in Tabelle 5.3 zusätzlich mit -b gekennzeichnet.

5.5.5 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ - *in-situ*-Synthese von SnBr_4 als Prozess-Schritt

Im Focus dieser Versuchsreihe steht die Untersuchung der Herstellung von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Pulvern unter *in-situ*-Synthese des Zinn-Precursors SnBr_4 aus den Elementen. Die Versuche dienen zur Untersuchung der Übertragbarkeit der in Abschnitt 4.6.8 beschriebenen Synthese von $\text{SnO}_2\text{:F}$ auf die Darstellung von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$.

Die Reaktionen werden in der in Abbildung 3.3 auf Seite 79 gezeigten Apparatur 2 durchgeführt. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Vor dem Hintergrund der Gewährleistung der Reproduzierbarkeit werden alle Versuche wiederholt und die Resultate miteinander verglichen. Diese reproduzierten Versuche sind mit -b gekennzeichnet.

Tabelle 5.4: Reaktionsparameter der Versuchsreihe SnSb-H

Versuch	$\dot{V}_{\text{Ar}}/\text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{O}_2}/\text{L h}^{-1}$	$p_{\text{Br}_2}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{D}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Sn}}/^\circ\text{C}$
SnSb-H-01	7,2	7,2	250	1000	400	600
SnSb-H-01-b	7,2	7,2	250	1000	400	600
SnSb-H-02	7,2	7,2	250	1050	400	600
SnSb-H-02-b	7,2	7,2	250	1050	400	600
SnSb-H-03	7,2	7,2	250	1100	400	600
SnSb-H-03-b	7,2	7,2	250	1100	400	600
SnSb-H-04	7,2	7,2	250	1150	400	600
SnSb-H-04-b	7,2	7,2	250	1150	400	600
SnSb-H-05	7,2	7,2	250	1200	400	600
SnSb-H-05-b	7,2	7,2	250	1200	400	600

5.6 Resultate

5.6.1 Massenspektrometrische Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die Resultate der in Abschnitt 5.5.1 vorgestellten massenspektrometrischen Untersuchungen zur Charakterisierung der gasförmigen Produkte bei

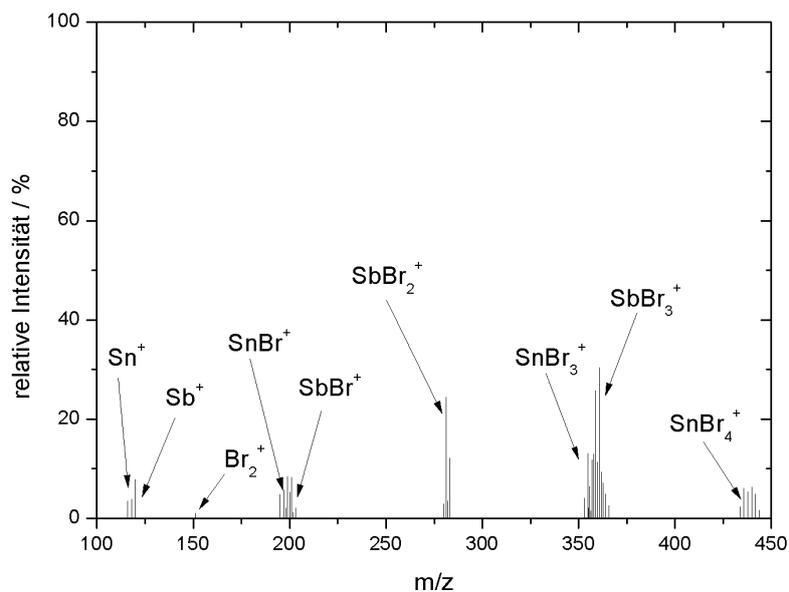


Abbildung 5.1: Massenspektrometrische Untersuchung der Umsetzung von SnBr_4 mit Sb bei 110°C in der KNUDSEN-Zelle

der Umsetzung von Zinn(IV)-bromid mit metallischem Antimon vorgestellt und interpretiert. Exemplarisch ist das Massenspektrum der Produkte aus der Umsetzung bei 110°C

Tabelle 5.5: Massenspektrometrische Charakterisierung der Produkte der Umsetzung von SnBr_4 mit Sb in einer Fest-Gas-Reaktion

m/z	Ion
437,58	SnBr_4^+
361,66	SbBr_3^+
358,66	SnBr_3^+
280,74	SbBr_2^+
277,74	SnBr_2^+
201,82	SbBr^+
198,82	SnBr^+
159,84	Br_2^+
120,90	Sb^+
119,90	Sn^+
78,92	Br^+

in Abbildung 5.1 gezeigt. Die bei den Umsetzungen, bei 150°C und 230°C , aufgenommenen Spektren sind in Anhang B aufgeführt. In den Spektren werden die in Tabelle 5.5 aufgeführten Ionen nachgewiesen. Ausnahmen sind das Sb^+ , welches bei der Umsetzung bei 110°C und das Br_2^+ , welches bei der Umsetzung bei 150°C nicht nachgewiesen wird. Die Resultate deuten darauf hin, dass durch Umsetzung von SnBr_4 mit Sb SbBr_3 als verdampfbare Antimon-Spezies gebildet wird. Fragmente von SbBr_5 oder gemischtvalenten Spezies Antimon-Spezies werden nicht nachgewiesen. Gleiches gilt für die Bildung von Verbindungen aus Zinn und Antimon. Hinsichtlich einer Temperaturabhängigkeit der Bildung von SbBr_3 geben Tabelle 5.2 und Abbildung 5.2 Auskunft. In der Tabelle sind die relativen Intensitäten I_{rel} der jeweiligen Fragmente, bezogen auf die Intensität des Isotopenmusters des Fragmentes SnBr_3^+ , gezeigt. Anhand dieser Resultate wird deutlich, dass

Tabelle 5.6: Massenspektrometrischen Charakterisierung der Produkte der Umsetzung von SnBr_4 mit Sb in einer Fest-Gas-Reaktion

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$I_{\text{rel}}\text{SbBr}_3^+ / \%$	$I_{\text{rel}}\text{SbBr}_2^+ / \%$	$I_{\text{rel}}\text{SbBr}^+ / \%$	$I_{\text{rel}}\text{Sb}^+ / \%$
110	53	160	5	/
150	256	508	35	62
230	6431	14298	2440	4640

mit steigender Temperatur mehr SbBr_3 gebildet wird. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Konzentration von SbBr_3 ist vermutlich ein exponentieller.

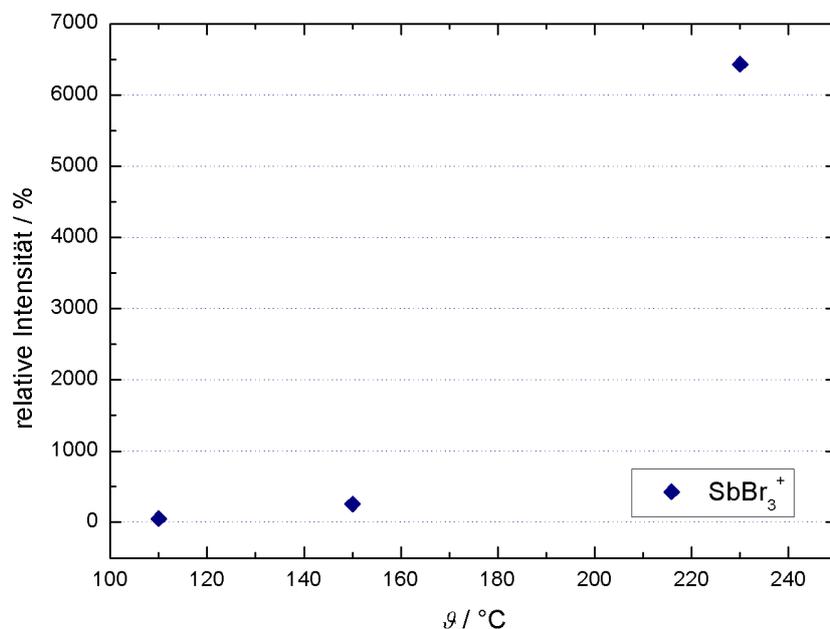


Abbildung 5.2: Relative Intensität des Isotopenmusters von SbBr_3^+ bezogen auf die relative Intensität des Fragmentes SnBr_3^+

5.6.2 Versuche bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit

Die Resultate der im Rahmen dieser Versuchssequenz realisierten Produkte werden nachfolgend vorgestellt und interpretiert. Hierzu werden vorerst die einzelnen Versuchsreihen betrachtet, die dann anschließend im Unterkapitel 5.6.2 vor dem Hintergrund der ansteigenden Temperatur im Dotierungsreaktor ϑ_D miteinander und mit dem im Abschnitt 4.6.3 vorgestellten Referenzsystem aus undotiertem SnO_2 verglichen werden.

Resultate: Reihe SnSb-D

In der nachfolgend gezeigten Tabelle 5.7 sind die Resultate der Größenbestimmung sowie die röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte dargestellt. Die Änderung der mittleren Partikelgrößen bei ansteigender Reaktionstemperatur ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1100°C ist eine Abnahme der mittleren Partikelgrößen von 90 nm auf etwa 60 nm zu bemerken. Eine

Tabelle 5.7: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-D

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
SnSb-D-01	89 ± 50	91	4,740	3,190	71,69
SnSb-D-02	81 ± 34	83	4,741	3,192	71,75
SnSb-D-03	61 ± 21	60	4,736	3,187	71,47
SnSb-D-03-b	67 ± 15	60	4,740	3,190	71,65
SnSb-D-04	81 ± 24	86	4,737	3,188	71,54
SnSb-D-05	92 ± 28	94	4,737	3,189	71,54

weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $1200\text{ }^\circ\text{C}$ bedingt einen erneuten Anstieg der mittleren Partikelgrößen auf etwa 93 nm . Dieses Verhalten zeigt eine Übereinstimmung mit dem, bei $\text{SnO}_2\text{:F}$ und undotiertem SnO_2 , gefundenen. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind die diese Entwicklung verursachenden Gründe ebenfalls die gleichen. So ist kann vermutet werden, dass zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1100\text{ }^\circ\text{C}$ die Zunahme der Keimbildungsrate J die Verkleinerung der mittleren Partikeldurchmesser dominiert. Bei weiterer Temperatur-

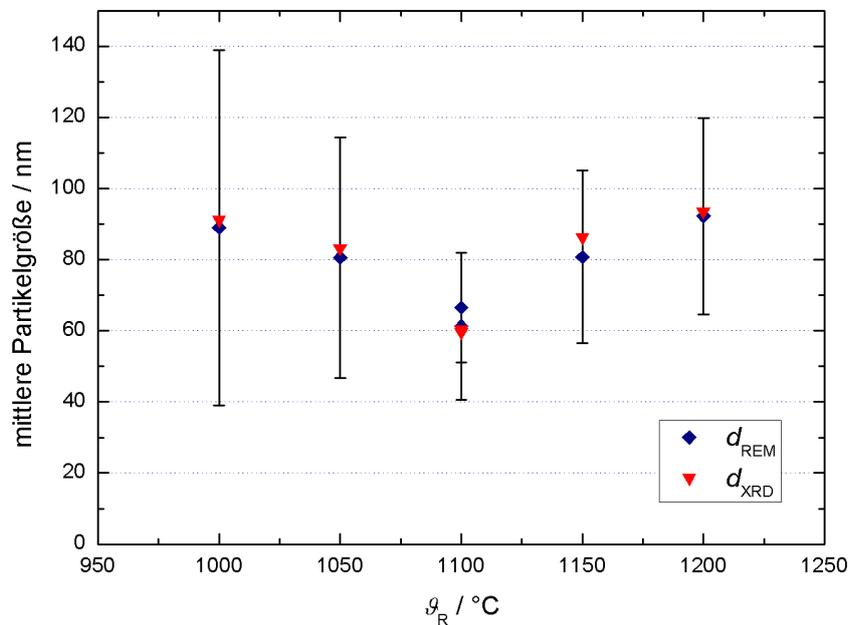


Abbildung 5.3: Mittlere Partikelgrößen der Produkte der Reihe SnSb-D in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

erhöhung wird die Zahl der wachstumsfähigen Keime vermutlich durch eine Vergrößerung der Keimbildungsarbeit ΔG_K^* verringert. Somit wäre das Kristallwachstum gegenüber der Bildung weiterer Keime bevorzugt.

Die Produkte kristallisieren als hellblau gefärbte Pulver, deren Kristallstruktur als Cassiterit identifiziert wird. Die in Tabelle 5.7 gezeigten Zellvolumina sind, im Vergleich zu den in Tabelle 4.11 dargestellten Zellvolumina von undotiertem SnO_2 , deutlich größer. Diese Vergrößerung ist besonders bei den Produkten der Versuche SnSb-D-01, SnSb-D-02 und SnSb-D-03-b ausgeprägt. Diese Resultate lassen nach den Untersuchungen von KOJIMA auf eine Implementierung von Sb^{3+} schließen, da der Einbau dieses Ions in die SnO_2 -Struktur eine Vergrößerung der Gitterkonstanten nach sich zieht. Der Einbau des kleineren Sb^{5+}

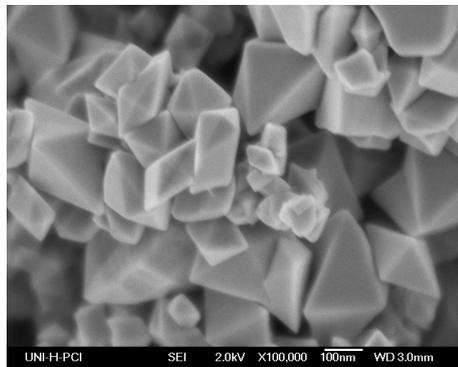
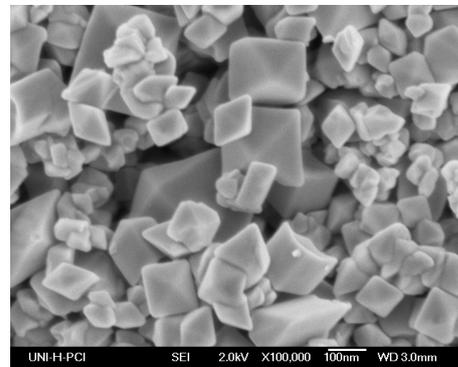
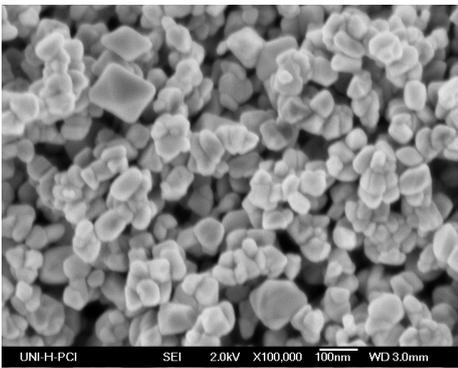
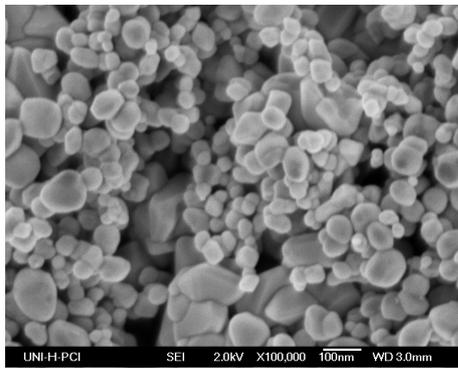
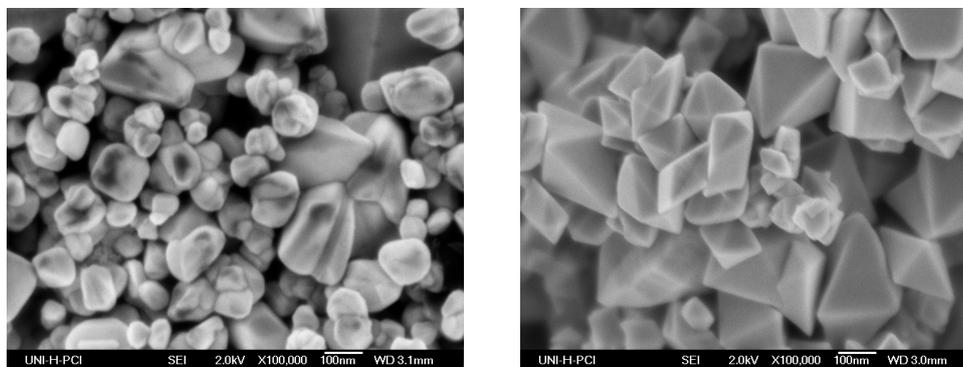
SnSb-D-01 ($\vartheta_R = 1000^\circ\text{C}$)SnSb-D-02 ($\vartheta_R = 1050^\circ\text{C}$)SnSb-D-03 ($\vartheta_R = 1100^\circ\text{C}$)SnSb-D-05 ($\vartheta_R = 1200^\circ\text{C}$)

Abbildung 5.4: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihe SnSb-D

sollte hingegen eine Verkleinerung derselben hervorrufen [115].

Die Untersuchung der Produktmorphologie erfolgt anhand von REM-Aufnahmen der Produkte. So ist in Abbildung 5.4 eine exemplarische Auswahl von REM-Bildern der synthetisierten Materialien dargestellt. Anhand dieser Bilder wird eine auffallende Tendenz zur Änderung der Partikelmorphologie mit ansteigender Reaktionstemperatur sichtbar. So

werden bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ Partikel mit besonders gut ausgeprägten Kristallflächen gebildet. Diese Partikel zeigen einen starken Trend zu Verwachsungen, das Pulver ist aus Kristallen stark unterschiedlicher Größe zusammengesetzt, was auch durch die Standardabweichung der mittleren Partikelgröße d_{REM} von 50 nm in Abbildung 5.3 verdeutlicht wird. Mit steigender Reaktionstemperatur wird bereits bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$ eine Morphologieänderung beobachtet. Wie in Abbildung 5.4 verdeutlicht, wird bei dieser Temperatur ein Produkt erhalten, das neben den Kristallen mit gut ausgebildeten Flächen weniger stark ausgebildete Aggregate enthält. Auch die Partikelgrößen sind deutlich homogener als bei dem aus SnSb-D-01 erhaltenen Material. Die aggregierten Partikel zeigen einen rückläufigen Trend zur Ausbildung von Kristallflächen. Eine weitere Temperaturerhöhung verstärkt die Tendenz zu verminderter Aggregation, so dass bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ die Aggregate eher eine kettenartige Struktur aneinanderhängender Partikel bilden, anstatt von kompakten Strukturen wie bei tieferen Reaktionstemperaturen. Einhergehend mit dieser Entwicklung werden deutlich weniger Partikel mit ausgeprägten Kristallflächen generiert. Die Kristalle nehmen einen zunehmend sphärischen Habitus an, ein Trend der sich bei weiterer Anhebung der Reaktionstemperatur auf $1200\text{ }^\circ\text{C}$ noch verstärkt. Vor dem Hintergrund, dass die Versuchsbedingungen sich lediglich hinsichtlich der Reaktionstemperaturen unterscheiden, sollte eine Erklärung dieser Phänomene anhand der Keimbildungstheorie zugänglich sein. Der mit steigender



Sn-D-01 (undotiert)

SnSb-D-01 (mit Sb dotiert)

Abbildung 5.5: REM-Bilder der bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Produkte Sn-D-01 und SnSb-D-01

Temperatur abnehmende Grad der Verwachsung deutet auf einen zunehmenden Einfluss der homogenen Keimbildung hin. Die Abnahme der Ausbildung von ebenen Kristallflächen im Temperaturbereich zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1100\text{ }^\circ\text{C}$ deutet ebenfalls auf eine Veränderung des Kristallbildungsmechanismus. Interessant ist hierbei der Vergleich der bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Produkte SnSb-D-01 und dem undotierten Produkt aus Versuch Sn-D-01 des Referenzsystems. Zur Verdeutlichung sind die REM-Bilder beider Produkte in Abbildung

5.5 nebeneinander dargestellt. Deutlich ist ein Unterschied hinsichtlich des Kristallhabitus erkennbar. Da sich beide Versuche nur durch die Anwesenheit von Antimon bei der Synthese unterscheiden, ist anzunehmen, dass die gute Ausprägung der Kristallflächen beim Produkt SnSb-D-01 bei diesen Temperaturen ein vom Antimon verursachter Effekt ist. Eine Erklärung hierfür kann sein, dass den Antimon-Spezies die Funktion eines Mineralisators zukommt. Weiterhin wird, wie auch bei der FTO-Herstellung, ein dotierungsbe-

Tabelle 5.8: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-D

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Sb})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$
SnSb-D-01	60,0	0,6	1,3	34,9	2,7	0,5	0,08
SnSb-D-02	59,4	0,4	1,3	34,8	3,9	0,5	0,10
SnSb-D-03	59,3	1,0	1,6	34,8	2,7	0,6	0,08
SnSb-D-03-b	63,7	1,1	1,6	31,2	1,6	0,9	0,05
SnSb-D-04	60,4	0,9	1,4	34,1	2,7	0,5	0,08
SnSb-D-05	58,9	1,5	1,2	34,6	3,0	0,8	0,09

^a

^aAngaben für χ in At%

dingter Trend zur Verwachsung der Partikel sichtbar. Somit scheint durch die Dotierung eine Bevorzugung der heterogenen Keimbildung zu erfolgen, die erst mit Erhöhung der Reaktionstemperatur zurückgedrängt wird.

Die Resultate der EDX-Analysen der Produkte sind in Tabelle 5.8 dargelegt. Anhand der Resultate der Messungen liegt der Schluss nahe, dass das Material im Rahmen der Versuche mit Antimon dotiert wurde. Hierauf deutet auch die für SnO_2 untypische blaue Färbung hin. Der durch EDX ermittelte Dotierungsgrad liegt bei Werten zwischen 2,7 At% und 3,0 At%. Wie bei der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Herstellung sind auch die $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Pulver sind mit Aluminium- und Silicium-Atomen verunreinigt.

Resultate: Reihe SnSb-C

In der nachfolgend gezeigten Tabelle 5.9 sind die Resultate der Größenbestimmung der in den Versuchsreihen erhaltenen Produkte sowie deren röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten und Zellvolumina dargestellt. In Abbildung 5.6 ist die graphische Darstellung der mittleren Partikelgrößen als Funktion der Reaktionstemperatur gezeigt. Es zeigt sich, dass aus einer Temperaturerhöhung von 1000 °C auf 1100 °C ein Abfall der mittleren Partikelgröße resultiert. Ein weiterer Temperaturanstieg bedingt hingegen wie-

Tabelle 5.9: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-C

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
SnSb-C-01	93 ± 22	93	4,742	3,194	71,83
SnSb-C-01-b	93 ± 27	100	4,742	3,194	71,82
SnSb-C-02	78 ± 21	79	4,744	3,195	71,92
SnSb-C-03	67 ± 14	62	4,741	3,190	71,70
SnSb-C-04	79 ± 27	80	4,748	3,197	72,10
SnSb-C-05	99 ± 30	94	4,742	3,192	71,80

derum einen Zuwachs dieser Größe. Dieses Verhalten wurde bereits bei der bei 300°C dotierten Versuchsreihe SnSb-D zu beobachten. Vor diesem Hintergrund ist anzunehmen, dass auch die analoge Entwicklung bei den Produkten der Reihe SnSb-C aus den gleichen Gründen resultiert. Eine genauere Vergleich der Versuchsreihen dieser Sequenz findet in Abschnitt 5.6.2 statt.

Hinsichtlich der Morphologie der Materialien zeigt sich ein ähnliche Tendenz wie bei der

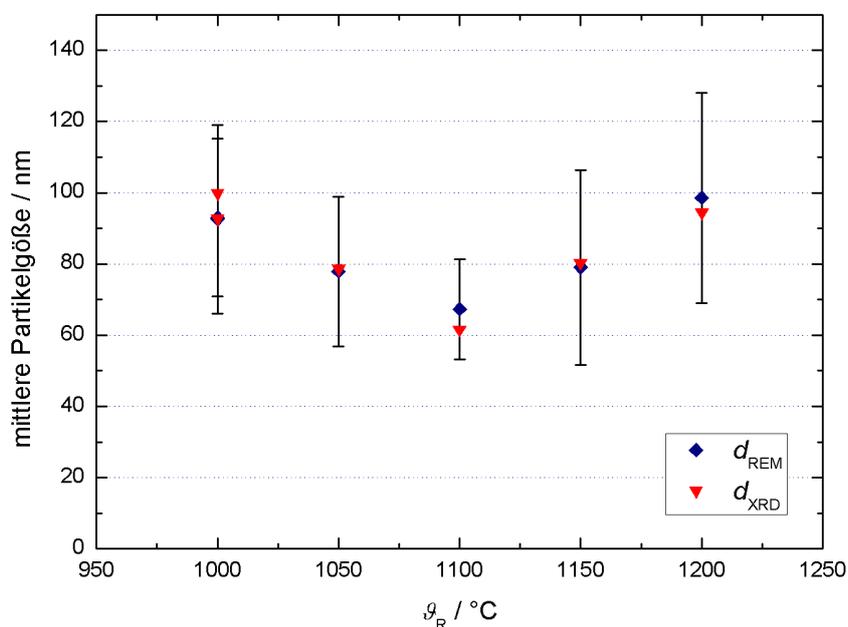


Abbildung 5.6: Mittlere Partikelgrößen der Produkte aus Reihe SnSb-C in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Versuchsreihe SnSb-D. So wird bei 1000 °C ein stark verwachsenes Produkt mit ausgebildeten Kristallflächen erhalten, eine Tendenz die bei 1050 °C rückläufig ist, was wie bei Reihe SnSb-D bereits beschrieben vermutlich auf eine zunehmende Bevorzugung der homogenen Keimbildung hindeutet. Mit steigender Temperatur nimmt auch der Trend zur Bildung von Aggregaten ab, was diese Erklärung ebenfalls stützt.

Die als blaue Pulver erhaltenen Produkte kristallisieren in der Cassiterit-Struktur. Die in Tabelle 5.9 aufgeführten Gitterkonstanten und Volumina der Elementarzellen deuten im Vergleich zu undotiertem SnO_2 auf vergrößerte Elementarzellen hin, so dass eine Implementierung von Sb^{3+} in die SnO_2 -Struktur naheliegt.

Die Resultate der EDX-Analysen sind in Tabelle 5.10 dargestellt. Die dort gezeigten Ergeb-

Tabelle 5.10: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-C

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Sb})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$
SnSb-C-01	61,1	0,8	1,3	33,3	3,5	0,0	0,11
SnSb-C-01-b	61,1	0,7	1,2	33,4	3,6	0,0	0,11
SnSb-C-02	62,8	0,5	1,8	29,9	3,0	2,0	0,11
SnSb-C-03	57,7	1,1	1,8	33,0	2,5	1,5	0,08
SnSb-C-04	57,3	1,2	1,7	36,1	3,1	1,2	0,08
SnSb-C-05	61,2	2,4	1,6	29,9	3,1	2,7	0,09

^a

^aAngaben für χ in At%

nisse, die vergrößerten Gitterparameter, als auch die blaue Färbung der Produkte sind als Hinweise auf die erfolgreiche Dotierung mit Antimon zu betrachten. Neben dieser bezweckten Implementierung sind die Materialien ebenfalls durch Aluminium- und Silicium-Spezies aus dem Reaktormaterial verunreinigt, was anhand der in Tabelle 5.10 gezeigten EDX-Analysen deutlich wird.

Vor dem Hintergrund eventueller Besonderheiten bei der Oberflächenbeschaffenheit der abgeschiedenen Materialien wurde exemplarisch die BET-Oberfläche des aus dem Versuch SnSb-C-05 erhaltenen Produktes gemessen. Anhand einer Stickstoff-Adsorptionsmessung wird die spezifische Oberfläche des Materials zu $6 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Dieser, im Vergleich zu vielen porösen Materialien, geringe Wert ist ein Hinweis darauf, dass auf der Oberfläche keine nennenswerte Anzahl an Strukturen mit großer Oberfläche wie beispielsweise Poren gefunden wird. Die Vermutung liegt nahe, dass das Material lediglich die auf den REM-Bildern sichtbare, glatte Oberflächenstruktur aufweist.

Resultate: Reihe SnSb-E

In der nachfolgend gezeigten Tabelle 5.11 sind die Resultate der Größenbestimmung sowie die auf Basis der röntgenographischen Untersuchungen berechneten Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte dargestellt. Die in Abbildung 5.7 gezeigte Abhängigkeit

Tabelle 5.11: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-E

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
SnSb-E-01	111 ± 37	110	4,743	3,194	71,91
SnSb-E-02	102 ± 52	115	4,739	3,191	71,69
SnSb-E-03	106 ± 40	111	4,741	3,193	71,81
SnSb-E-04	109 ± 79	107	4,745	3,195	72,10
SnSb-E-04-b	114 ± 42	111	4,749	3,197	72,09
SnSb-E-05	110 ± 40	109	4,742	3,193	71,95

der mittleren Partikelgröße von der Reaktionstemperatur lässt keinen Trend hinsichtlich einer temperaturbedingten Änderung der mittleren Partikelgröße vermuten. Die Partikel-

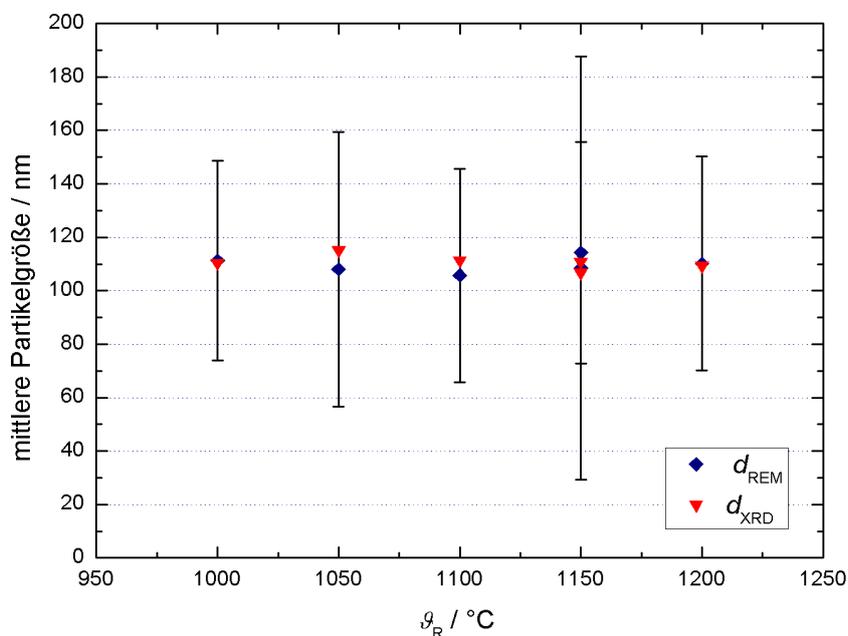


Abbildung 5.7: Mittlere Partikelgrößen der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-E in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

größen erscheinen konstant. Trotz dieser, auf den ersten Blick recht eindeutigen, Resultate sind diese Werte möglicherweise fehlerbehaftet. Ein Indiz hierzu bieten die in Abbildung 5.7 eingezeichneten Standardabweichungen der aus den REM-Bildern der Produkte berechneten mittleren Partikelgrößen. Bei der Reaktionstemperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ wird die geringste Standardabweichung mit $\pm 37\text{ nm}$ gefunden, was auf eine deutliche Inhomogenität der Partikelgrößen schließen lässt. Hinsichtlich dieser stark ausgeprägten Streuung, der in die Berechnung eingehenden Werte, kann die Überdeckung eines, zu den vorherigen Versuchsreihen ähnlichen, Trendes der mittleren Partikelgrößen als Funktion der Reaktionstemperatur nicht ausgeschlossen werden. Bedingt durch die ausgeprägte Schwankung der Partikelgrößen ist auch eine Verfälschung der aus den röntgenographischen Daten berechneten mittleren Korngrößen nicht auszuschließen.

Interessante Resultate ergeben sich aus der Betrachtung der Partikelmorphologie. So ist in Abbildung 5.8 eine Auswahl an REM-Bildern der jeweils aus den Versuchen erhaltenen Produkte aufgeführt. Aus dem Versuch SnSb-E-01 wird ein Produkt erhalten, das sich

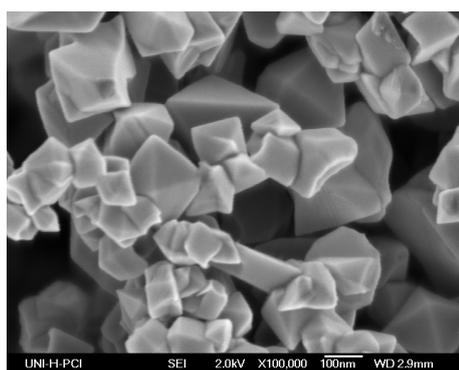
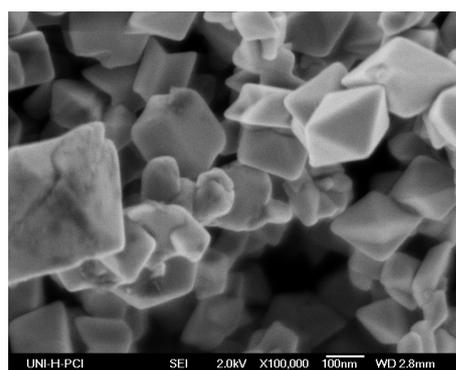
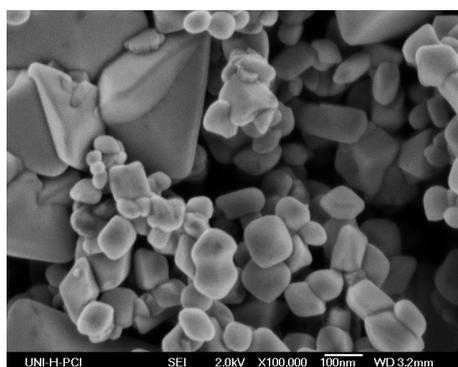
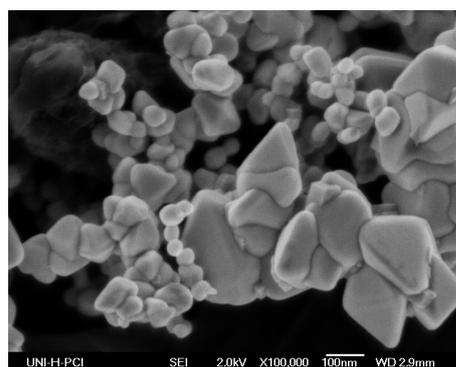
SnSb-E-01 ($\vartheta_R = 1000\text{ }^\circ\text{C}$)SnSb-E-02 ($\vartheta_R = 1050\text{ }^\circ\text{C}$)SnSb-E-03 ($\vartheta_R = 1100\text{ }^\circ\text{C}$)SnSb-E-05 ($\vartheta_R = 1200\text{ }^\circ\text{C}$)

Abbildung 5.8: Ausgewählte REM-Bilder von Produkten aus Versuchsreihe SnSb-E

durch stark verwachsene Partikel auszeichnet. Die einzelnen Partikel zeigen ausgeprägte Kristallflächen. Mit steigender Temperatur im Abscheidungsreaktor wird bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ein Material gebildet, das wiederum einen ähnlichen Grad der Verwachsung zeigt, jedoch erscheinen die Kristallflächen an den Kanten und Ecken der Partikel etwas abgerundet. Dieser Aspekt ist bei SnSb-E-03, dem bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Produkt, noch stärker ausgeprägt. So erscheint ein Teil der Kristallite mit nahezu sphärischen Habitus, während ein weiterer, kleinerer Anteil in Form einzelner, deutlich größerer Oktaeder kristallisiert. Die eher sphärischen Partikel liegen in den meisten Fällen nicht als einzelne Partikel, sondern aggregiert vor. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $1150\text{ }^\circ\text{C}$ liefert Produkte, die hingegen einen geringeren Aggregationsgrad aufweisen. Die Tendenz zur Bildung von besonders uneinheitlichen Partikelgrößen ist ausgeprägt. Dieser Umstand zeigt sich schön am Beispiel der in Abbildung 5.9 dargestellten Produkte der Versuche SnSb-E-04 und SnSb-E-04-b. Bei diesen Reaktionsbedingungen werden Produkte gebildet, die aus verwachsene Strukturen, bestehend aus mehreren Partikeln, aufgebaut sind. Weiterhin ist ein Trend zur Ausbildung eines vorwiegend sphärischen Kristallhabitus der einzelnen Partikel erkennbar. Mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $1200\text{ }^\circ\text{C}$ wird ein Material abgeschieden, das neben uneinheitlichen Partikelgrößen auch ein ausgeprägtes Aggregationsbestreben aufweist. Auch bei dem in Abbildung 5.8 gezeigten REM-Bild des Produktes SnSb-E-05 werden vorwiegend sphärische Kristalle gebildet. Innerhalb

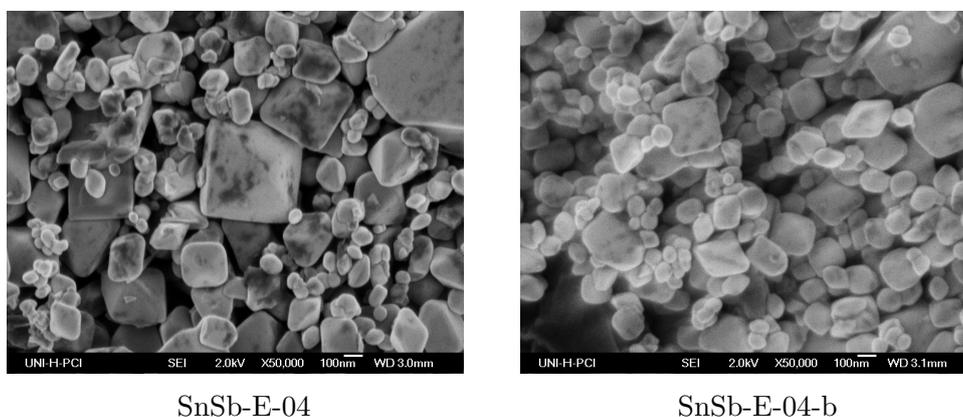


Abbildung 5.9: REM-Bilder der bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Produkte SnSb-E-04 und SnSb-E-04-b

der Reihe fällt auf, dass neben einer nicht mehr sichtbaren Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße von der Reaktionstemperatur mit steigender Temperatur auch keine Tendenz zur Ausbildung nicht-aggregierter Partikel bemerkt wird. Hieraus können mehrere Ergebnisse abgeleitet werden. Diese Resultate deuten darauf hin, dass die Partikelbildung bei diesen Bedingungen mehrheitlich von anderen Parametern dominiert wird als bei den

vorangehenden Versuchsreihen SnSb-C und SnSb-D. Da sich alle Versuchsreihen lediglich durch die Temperatur des vorgelegten Antimons unterscheiden liegt der Schluss nahe, dass dieses Verhalten durch die Anwesenheit von Antimon-Spezies im Reaktionsgemisch verursacht wird. Eine weiterführende, vergleichende Interpretation der Ergebnisse mit anderen Versuchsreihen unterbleibt an dieser Stelle, wird aber im folgenden Abschnitt gesondert dargelegt.

In Tabelle 5.12 sind die Resultate der EDX-Scans aufgelistet. Aus den Werten, die auf

Tabelle 5.12: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-E

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Sb})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$
SnSb-E-01	62,3	0,5	1,2	32,8	2,8	0,2	0,09
SnSb-E-02	62,0	0,5	1,4	32,1	3,7	0,3	0,11
SnSb-E-03	59,0	0,4	1,5	34,1	3,6	0,4	0,11
SnSb-E-04	57,8	2,1	1,3	33,1	4,7	1,0	0,14
SnSb-E-04-b	59,5	0,8	1,3	34,0	4,0	0,7	0,12
SnSb-E-05	59,3	1,0	1,4	33,8	3,7	0,8	0,11

^a

^aAngaben für χ in At%

eine Anwesenheit von Antimon hindeuten sowie der Tatsache, dass die Produkte in Form blauer Pulver erhalten werden, wird die Bildung von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ plausibel. Der Vergleich der in Tabelle 5.11 aufgeführten Gitterkonstanten und Zellvolumina mit den jeweiligen Werten des in Abschnitt 4.6.3 vorgestellten Referenzsystems aus undotiertem SnO_2 , zeigt eine Vergrößerung der Gitterparameter, was auf eine vorwiegende Implementierung von Sb^{3+} schließen lässt [115]. Die in den EDX-Spektren nachgewiesenen Verunreinigungen durch Aluminium und Silicium deuten auf einen Angriff der Gasphasenspezies auf das Reaktormaterial hin. Die Elemente wurden anschließend in die SnO_2 -Struktur integriert. Die elektrische Leitfähigkeit der Pulver wurde in impedanzspektroskopischen Messungen untersucht. Die arithmetischen Mittel der hieraus berechneten spezifischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 5.13 dargestellt. Mit Ausnahme des Produktes aus dem Versuch SnSb-E-01 erhaltenen Produktes liegen die Leitfähigkeiten im Bereich von etwa 10^{-2} S/cm. Eine mögliche Erklärung für den entsprechend höheren Wert ergibt sich aus der Betrachtung der in Tabelle 5.12 aufgeführten Antimon-Gehalte der Materialien. Im Gegensatz zu den anderen Produkten weist dieses Material nach den EDX-Analysen einen um 1 At% geringeren Stoffmengenanteil an Antimon auf. Auch ist aus den REM-Aufnahmen ersichtlich,

Tabelle 5.13: Spezifische Leitfähigkeiten der aus Versuchsreihe SnSb-E erhaltenen Produkte

Versuch	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
SnSb-E-01	$1 \cdot 10^{-1} \pm 9 \cdot 10^{-3}$
SnSb-E-02	$3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
SnSb-E-03	$1 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-5}$
SnSb-E-04	$2 \cdot 10^{-2} \pm 8 \cdot 10^{-3}$
SnSb-E-05	$1 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$

dass das Produkt aus stark verwachsenen Partikeln aufgebaut ist, was Korngrenzeneffekte bei der elektrischen Leitfähigkeit vermindern sollte. Ebenfalls ist zu bedenken, dass die Partikel glatte und ausgedehnte Kristallflächen aufweisen, was vermutlich einen positiven Effekt auf die Berührungsflächen der Partikel im Pressling ausübt. Diese Aspekte verbessern vermutlich Übertragung der Elektronen zwischen des Kristallen, weshalb eine höhere Leitfähigkeit gemessen wird.

Vergleich der Versuchsreihen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der zuletzt vorgestellten Versuchsreihen miteinander sowie mit dem Referenzsystem der Versuchsreihe Sn-D, verglichen. Vor dem Hintergrund, dass sich die Reihen hinsichtlich ihrer Dotierungstemperatur und somit ihres Dotierungsgrades unterschieden, werden auf diesem Wege Einflüsse der zunehmenden Implementierung von Antimon auf die Produkteigenschaften verdeutlicht. Dieser Schluss ergibt sich aus den im Abschnitt 5.5.1 präsentierten Ergebnissen der massenspektrometrischen Untersuchungen zur Umsetzung von Antimon mit SnBr_4 . So bedingt eine Erhöhung der Temperatur bei der Umsetzung eine Erhöhung der Konzentration der Antimon-Spezies in der Gasphase. Auf Basis dieses Ergebnisses liegt der Schluss nahe, dass eine Temperaturerhöhung im Dotierungsreaktor einen höheren Dotierungsgrad im $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ zur Folge hat.

In Abbildung 5.10 sind die aus den REM-Aufnahmen bestimmten mittleren Partikelgrößen d_{REM} der Produkte dieser Versuchssequenz sowie die des Referenzsystems in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur dargestellt. Hieraus verdeutlicht sich die Entwicklung der mittleren Partikelgrößen, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, für die jeweiligen Dotierungstemperaturen. Die mittleren Partikelgrößen der undotierten Reihe Sn-D zeigen von einer Reaktionstemperatur zwischen 1000°C und 1100°C eine absinkende Tendenz, hiernach beginnt ein erneuter Anstieg. Die bei 300°C und 400°C dotierten Materialien zei-

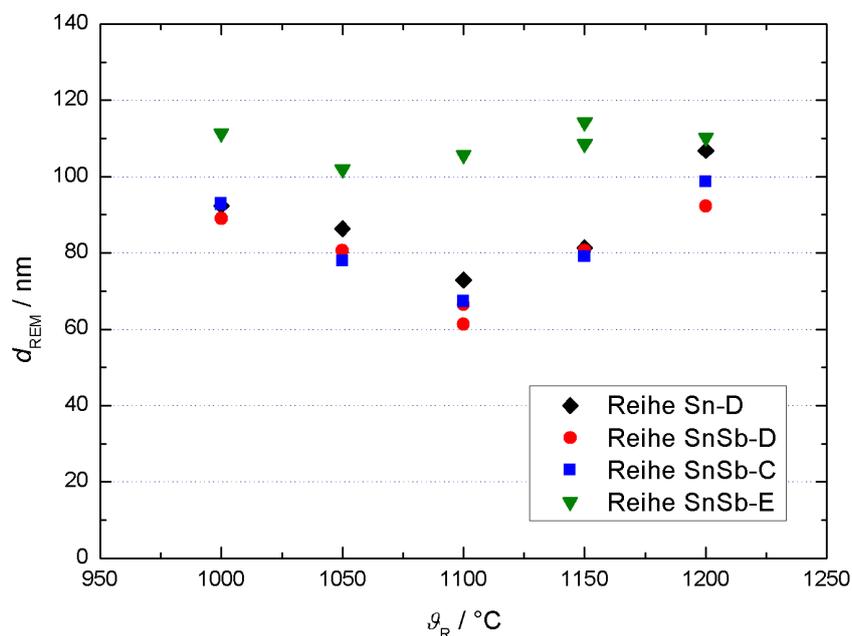
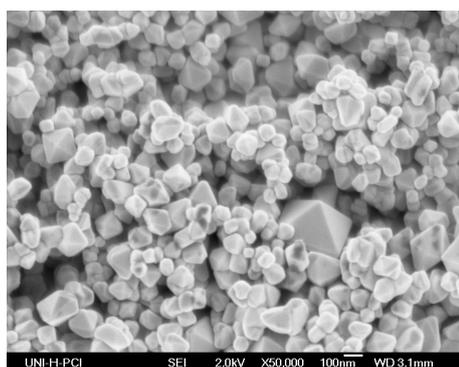


Abbildung 5.10: Mittlere Partikelgrößen von SnO_2 - und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Partikeln in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für verschiedene Dotierungstemperaturen

gen einen analogen Trend. Interessant erscheinen weiterhin zwei Beobachtungen: So werden über den gesamten Temperaturbereich bei den Reihen SnSb-C und SnSb-D Produkte gebildet, deren Partikelgrößen zumeist kleiner oder maximal gleichgroß wie die des undotierten Materials sind. Eine zu dieser Beobachtung analoge Tendenz wird von ELANGO VAN und GIRALDI an $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Filmen beschrieben [118, 114]. So werden auch bei Filmen mit steigendem Dotierungsgrad kleinere Partikel gebildet. Die zweite Beobachtung ist, dass aus den Versuchsreihen SnSb-C und SnSb-D Produkte mit nahezu identischen mittleren Partikelgrößen erhalten werden, was den eben beschriebenen Untersuchungen unter der Annahme eines ansteigenden Dotierungsgrades widerspricht. Diese Tendenz wird auch bei einer in Kapitel 4.6.5 beschriebenen analogen Versuchssequenz an FTO-Partikeln nicht gefunden. Ein Lösungsansatz für dieses Problem wird in Kombination mit weiteren Resultaten am Ende des Abschnittes präsentiert.

Bei der dritten Versuchsreihe SnSb-E zeigt sich ein völlig abweichenden Verlauf. So übersteigen die Werte der mittleren Partikelgrößen deutlich die der drei anderen Versuchsreihen, während über den gesamten Bereich der Reaktionstemperaturen nahezu keine Zu- oder Abnahme der mittleren Partikelgröße zu verzeichnen ist. Durch Betrachtung der in

Abbildung 5.7 gezeigten Standardabweichungen von d_{REM} wird deutlich, dass gerade bei dieser Reihe Produkte mit stark inhomogenen Partikelgrößen gebildet werden. Vor diesem Hintergrund sollten Betrachtung zur Morphologie in diese Gedankengänge einfließen. In Abbildung 5.11 sind REM-Bilder der jeweils bei 1200 °C hergestellten Produkte gezeigt. Diese Bilder verdeutlichen drei Tendenzen: Mit steigender Temperatur im Dotierungsreak-



Sn-D-05 (undotiert)

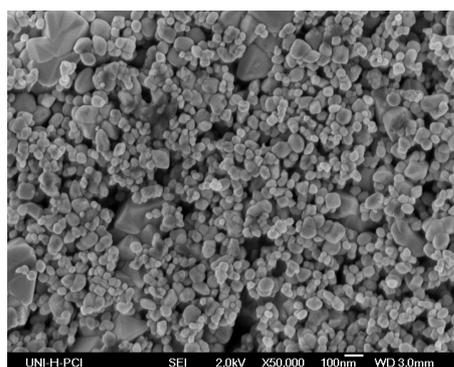
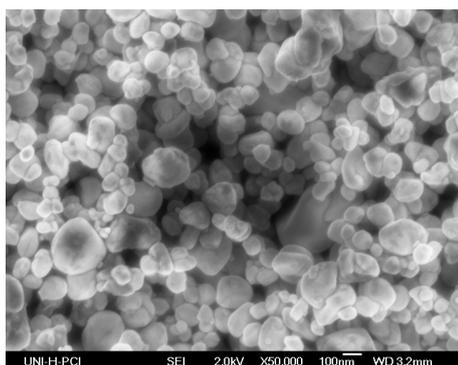
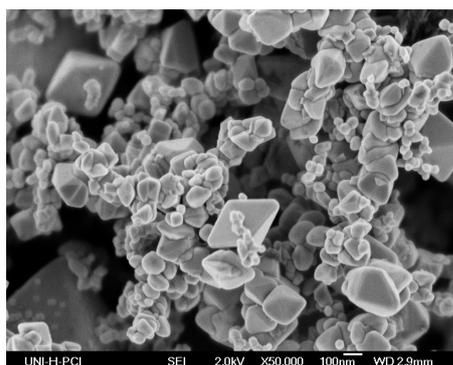
SnSb-D-05 ($\vartheta_D = 300\text{ °C}$)SnSb-C-05 ($\vartheta_D = 400\text{ °C}$)SnSb-E-05 ($\vartheta_D = 500\text{ °C}$)

Abbildung 5.11: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihen Sn-D, SnSb-C, SnSb-D und SnSb-E

tor sinkt die Bestrebung der Partikel zur Ausbildung von ausgeprägten Kristallflächen. So wird mit steigender Dotierungstemperatur ein eher sphärisch anmutender Kristallhabitus ausgebildet. Eine zweite Tendenz betrifft die Kristallgrößen, die mit steigender Dotierungstemperatur uneinheitlicher werden, besonders zwischen 400 °C und 500 °C verstärkt sich dieser Effekt massiv. Eine dritte Beobachtung betrifft das Aggregationsverhalten, dass sich mit steigender Dotierungstemperatur verstärkt, in besonderem Maße wiederum zwischen 400 °C und 500 °C.

Die Betrachtung der chemische Zusammensetzung der Produkte ergibt ebenfalls interessante Resultate. Anhand der aus den Tabellen 5.8, 5.10 und 5.12 ersichtlichen EDX-

Analysen, sowie den steigenden Verhältnissen von $\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$ kann ein ansteigender Dotierungsgrad vermutet werden. Nach KOJIMA sollte mit diesem Trend ein vermehrter Einbau von Sb^{3+} in das Kristallgitter einhergehen, der wiederum eine Vergrößerung der Gitterparameter bedingen sollte. Hierzu sind in Abbildung 5.12 die Volumina der Elementarzellen der Produkte der Versuchsreihen dieser Sequenz dargestellt. In dieser

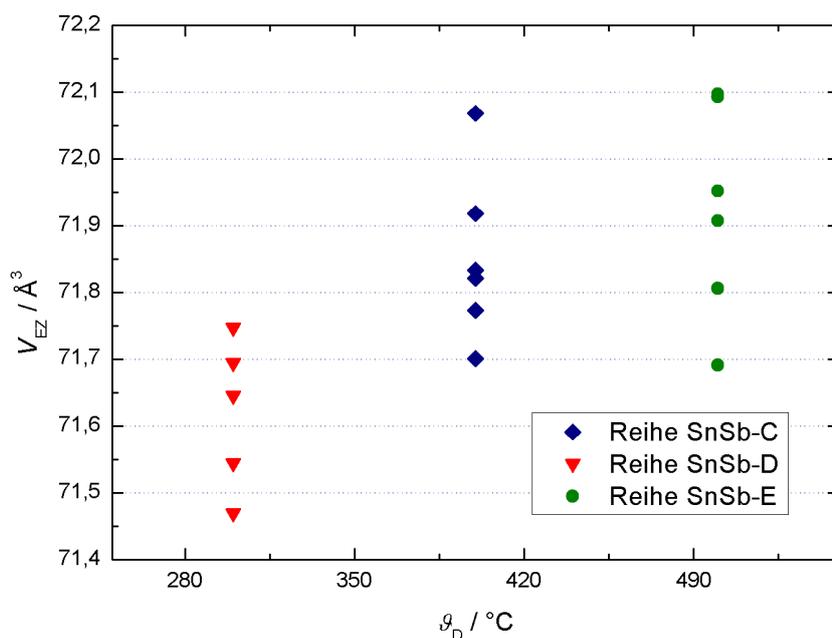


Abbildung 5.12: Volumina der Elementarzellen der Produkte aus den Reihen SnSb-C, SnSb-D und SnSb-E als Funktion der Temperatur im Dotierungsreaktor ϑ_D

Abbildung wird eine Volumenzunahme der Elementarzellen bei Erhöhung der Temperatur im Dotierungsreaktor von 300 °C auf 400 °C deutlich. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 500 °C bedingt keine zusätzliche Aufweitung der Elementarzellen, die Werte bei beiden Temperaturen stagnieren. Da aus den EDX-Messungen ein Anwachsen der Antimon-Konzentration zu bemerken ist, bieten sich zwei Erklärungen an: So würde der vermehrte Einbau des kleineren Sb^{5+} -Ions in die Struktur eine Erklärung liefern, was jedoch an ein Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit gekoppelt wäre und aufgrund von exemplarischen Impedanzmessungen ausgeschlossen werden kann. Eine zweite Deutung geht von dem Umstand aus, dass kein weiterer homogener Einbau von Antimon-Atomen in die Struktur erfolgt und sich der Dotand beispielsweise an Phasengrenzen anreichert. Diese letztere Erklärung würde auch die deutliche Änderung von Morphologie und den middle-

ren Partikelgrößen plausibel machen. So sollte eine vermehrte Anlagerung von Antimon-Atomen an den Phasengrenzen eine Erhöhung der Fehlstellenkonzentration verursachen, was wiederum heterogene Keimbildung fördert. Das deutlich zunehmende Bestreben zur Aggregation bei der Erhöhung der Dotierungstemperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ wäre eine mögliche Folge. Die lokale Anreicherung von Antimon-Atomen kann auch als Grund für das abweichende Verhalten hinsichtlich der mittleren Partikelgröße bei steigender Reaktionstemperatur betrachtet werden. Bedingt durch lokal inhomogene Verteilung von Sb und der damit einhergehenden inhomogenen Fehlstellenkonzentration wird vermutlich ein sich lokal änderndes, uneinheitliches Kristallwachstum begünstigt.

Dieser Deutungsansatz bietet weiterhin eine Erklärung für die nahezu identischen mittleren Partikelgrößen der Reihen SnSb-C und SnSb-D an. Nach ELANGOVA und GIRALDI sollte eine Kopplung zwischen zunehmender Dotierung und Verkleinerung der mittleren Partikelgröße gegeben sein. Dies ist in der vorliegenden Untersuchung jedoch nicht zu beobachten. Eine Deutung dieses Phänomens kann durch Überlagerung zweier Effekte erfolgen: So bedingt möglicherweise die zunehmende Dotierung eine Ausbildung kleinerer Partikeldurchmesser. Als zweiter Effekt könnten lokale Anreicherungen von Antimon-Atomen zunehmend Fehlstellen im Kristallgitter verursachen, an denen ein verbessertes Wachstum realisiert werden kann. Bei Überlagerung beider Effekte könnte so ein Wachstum oder einer Verkleinerung der Partikel zum Erliegen kommen.

Fazit Als Abschluss dieser Versuchssequenz werden die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengefasst. Hinsichtlich der mittleren Partikelgrößen ergibt sich eine Tendenz. Mit steigender Reaktionstemperatur wird von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$ eine Verkleinerung der mittleren Partikelgrößen gefunden, ein weiterer Temperaturanstieg bedingt einen erneuten Zuwachs. Diese Entwicklung gilt jedoch nur für den Bereich der Dotierungstemperaturen bis zu $400\text{ }^\circ\text{C}$, bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ ist dieser Verlauf nicht zu sehen. Hinsichtlich der Dotierungstemperatur ergibt sich ebenfalls ein Trend. Mit steigender Dotierungstemperatur werden kleinere Partikel gebildet, jedoch gilt dies oberhalb einer Dotierungstemperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls nicht mehr. Es werden Partikel mit stark inhomogenen Größen gebildet, so dass die mittleren Partikelgrößen deutlich zunehmen. Hinsichtlich der Morphologie ergibt sich eine Tendenz zur Verringerung der Aggregation bei ansteigender Reaktionstemperatur und gleichbleibendem Dotierungsgrad. Mit steigendem Dotierungsgrad werden verstärkt aggregierte Partikel gebildet. Eine Erhöhung der Temperatur im Dotierungsreaktor hat einen Anstieg des Dotierungsgrades zur Folge. Für die Gitterparameter ergibt sich mit steigender Dotierungstemperatur eine Tendenz zur Vergrößerung, was auf einen vermehrten Einbau von Sb^{3+} in die SnO_2 -Struktur schließen lässt. Die spezifischen Leitfähigkeiten der bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ dotierten Produkte liegen im Bereich von 10^{-3} S/cm .

5.6.3 Versuche bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit

Im Rahmen dieses Abschnittes rückt die Fragestellung nach Einflüssen von ansteigenden Strömungsgeschwindigkeiten bei der Darstellung von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Partikeln auf die Produkteigenschaften in den Focus der Untersuchungen.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes werden die Resultate der in Abschnitt 5.5.3 beschriebenen Versuchssequenz präsentiert, als auch interpretiert. Zum Einstieg werden die bisher noch nicht aufgeführten Ergebnisse der Versuchsreihen SnSb-A, SnSb-B und SnSb-I vorgestellt und einzeln interpretiert. Die Ergebnisse der vierten, zu dieser Sequenz gehörigen Reihe SnSb-C sind im Abschnitt 5.6.2 aufgeführt. Im Anschluß findet dann eine Betrachtung aller vier Reihen dieser Sequenz unter Zusammenführung der Einzelergebnisse statt. Das Ziel ist hierbei die Herausarbeitung und Beschreibung von Trends und Entwicklungen der Produkteigenschaften von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Partikeln bei Anhebung der Strömungsgeschwindigkeit im Prozess.

Resultate: Reihe SnSb-A

In Tabelle 5.14 sind die Resultate der Partikelgrößenbestimmung sowie die Ergebnisse der röntgenographischen Messungen der aus Versuchsreihe SnSb-A erhaltenen Produkten gezeigt. Die graphische Darstellung der mittleren Partikelgrößen als Funktion der Reak-

Tabelle 5.14: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-A

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
SnSb-A-01	86 ± 26	82	4,736	3,186	71,46
SnSb-A-02	76 ± 14	76	4,737	3,186	71,50
SnSb-A-03	63 ± 12	62	4,737	3,186	71,48
SnSb-A-04	77 ± 14	73	4,734	3,184	71,35
SnSb-A-05	96 ± 23	107	4,739	3,188	71,59

tionstemperatur ist in Abbildung 5.13 gezeigt. In dieser Auftragung ist das wiederholt beschriebene Verhalten eines Abfalls der mittleren Partikelgrößen im Bereich zwischen 1000°C und 1100°C sichtbar. Auch der sich anschließende Anstieg verläuft analog zu den Produkten der Reihen SnSb-C und SnSb-D. Hinsichtlich der Standardabweichungen von d_{REM} ist zu bemerken, dass diese im Vergleich zu den Produkten der Reihe SnSb-C deutlich kleinere Werte annehmen, was einen Hinweis auf eine schmalere Größenverteilung gibt. Eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus der Annahme, dass mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ein gleichmäßigeres Strömungsprofil im Abscheidungsreaktor zu

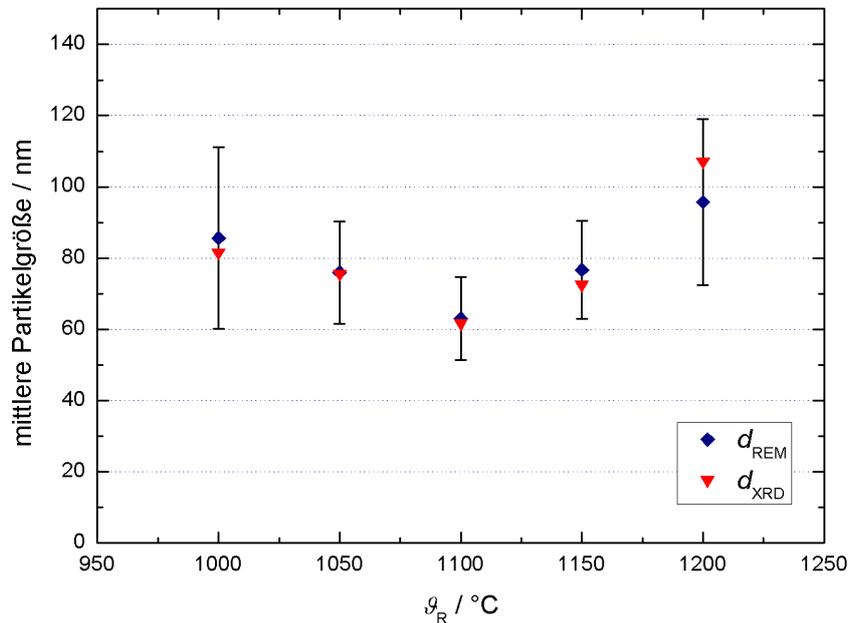


Abbildung 5.13: Mittlere Partikelgrößen der Produkte aus Reihe SnSb-A in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

erwarten ist, so dass die physikalischen Gegebenheiten bei der Partikelbildung mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Reaktorquerschnittes homogener werden sollten.

Hinsichtlich der Partikelmorphologie werden aus den REM-Aufnahmen der Produkte die nachfolgenden Trends sichtbar. Beispielhaft sind Aufnahmen der Partikel in Abbildung 5.14 dargestellt. Bei 1000 °C wird ein Produkt gebildet, welches aus deutlich verwachsenen Partikeln mit gut ausgebildeten Kristallflächen besteht. Zu erwähnen ist, dass sich die Partikel hinsichtlich ihrer Größe nahezu nicht unterscheiden. Dieses Verhalten ist auch bei den bei 1050 °C abgeschiedenen Partikeln zu beobachten. Bei 1100 °C wird ein Material gebildet, das neben aggregierten Partikeln auch einzelne Kristalle enthält. Mit einer weiteren Temperaturerhöhung auf 1150 °C werden nahezu alle Partikel in Form einzelner Kristalle erhalten, die Kristallflächen sind im Vergleich zu den bei tieferen Temperaturen hergestellten Produkten weniger gut ausgeprägt, jedoch noch gut erkennbar. Eine Änderung wird bei dem bei 1200 °C abgeschiedenen Produkt gefunden. Dieses Material wird in Form einzelner Kristalle abgeschieden, wobei die Partikelgrößen weniger einheitlich sind als bei den vorherigen Versuchen dieser Reihe.

Ein weiteres Augenmerk gilt der chemischen Zusammensetzung der Pulver. Hierzu sind in

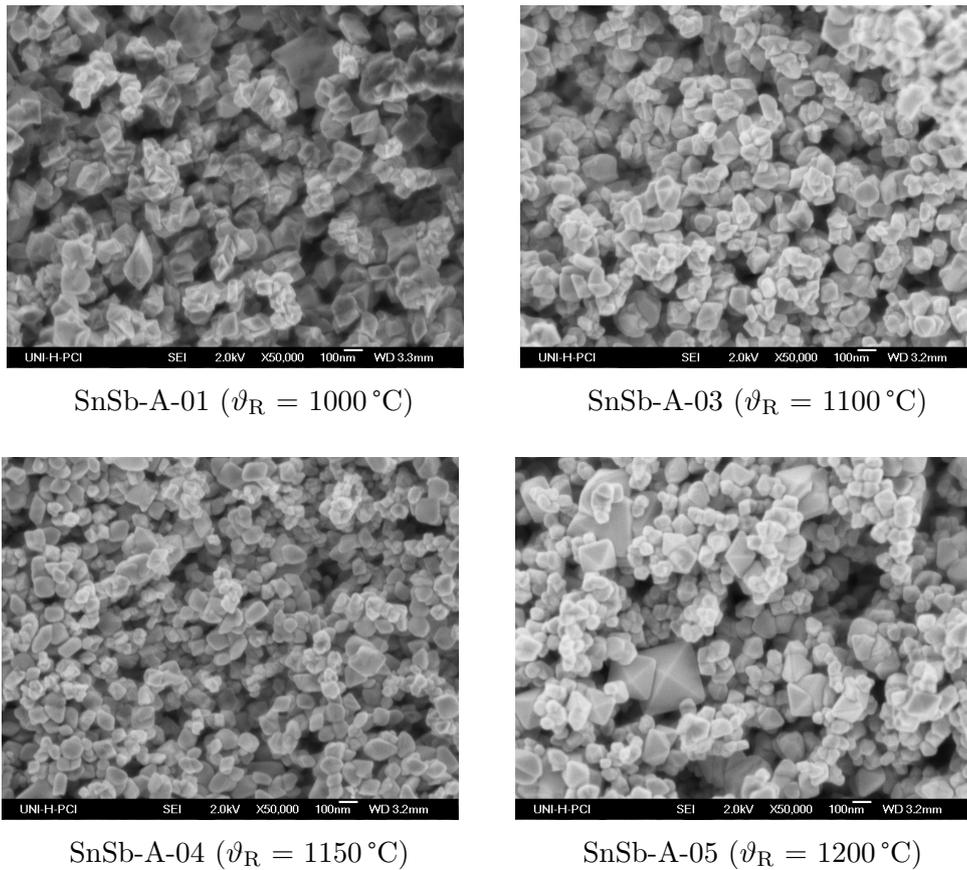


Abbildung 5.14: Ausgewählte REM-Bilder von Produkten aus Versuchsreihe SnSb-A

Tabelle 5.15 die Resultate der EDX-Analysen gezeigt. Aus diesen Daten geht hervor, dass ATO im Rahmen dieser Synthesen hergestellt wurde, das Material jedoch von Aluminium- und Silicium-Atomen verunreinigt ist. Anhand der röntgenographischen Analysen wird die Kristallstruktur des Materials als Cassiterit identifiziert. Die in Tabelle 5.14 angegebenen Gitterkonstanten und Volumina der Elementarzellen sind zu den von BAUR publizierten Werten sehr ähnlich. Neben diesem Resultat erscheinen die Pulver lediglich schwach blau gefärbt, was auf einen geringe Antimon-Anteil im SnO_2 hindeutet [115]. Vor dem Hintergrund, dass die Gitterparameter nicht stark zu größeren Werten verschoben sind, sollte vorwiegend Sb^{5+} in die SnO_2 -Struktur implementiert sein.

Die elektrische Leitfähigkeit der Materialien wurden mittels impedanzspektroskopischer Messungen untersucht. Die spezifischen Leitfähigkeit sind in Tabelle 5.16 aufgeführt. Die Leitfähigkeiten der Produkte werden im Bereich von 10^{-1} S/cm bis 10^{-2} S/cm gefunden. Innerhalb der Reihe lässt sich ein Trend hinsichtlich der Entwicklung der Leitfähigkeit vermuten. So werden bei den Abscheidungstemperaturen von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1050\text{ }^\circ\text{C}$ Pro-

Tabelle 5.15: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-A

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Sb})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$
SnSb-A-01	59,6	0,7	1,6	35,5	2,1	0,5	0,06
SnSb-A-02	59,2	0,8	1,5	36,0	1,7	0,8	0,05
SnSb-A-03	59,9	0,4	1,2	36,2	1,9	0,4	0,05
SnSb-A-04	59,3	1,2	2,0	34,5	2,5	1,2	0,07
SnSb-A-05	57,2	1,3	2,0	36,8	2,1	0,6	0,06

^a^aAngaben für χ in At%

dukte hergestellt, die eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Der Vergleich mit den REM-Aufnahmen der Produkte zeigt, dass bei diesen Bedingungen die Produkte mit dem höchsten Aggregationsgrad gebildet werden. Der Vergleich mit den REM-Aufnahmen

Tabelle 5.16: Spezifische Leitfähigkeiten der aus Versuchsreihe SnSb-A erhaltenen Produkte

Versuch	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
SnSb-A-01	$1 \cdot 10^{-1} \pm 3 \cdot 10^{-3}$
SnSb-A-02	$9 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$
SnSb-A-03	$2 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$
SnSb-A-04	$3 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-4}$
SnSb-A-05	$2 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$

der Produkte zeigt, dass bei diesen Bedingungen die Produkte mit dem höchsten Aggregationsgrad gebildet werden. Auch die Kristallflächen dieser Materialien sind eben und glatt ausgebildet, was die Kontaktierung der Partikel im Pressling erleichtern sollte. Der Schluss liegt nahe, dass die Verwachsungen der Partikel und die gute Ausbildung der Kristallflächen einen positiven Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Pulver ausüben und somit die höheren Leitfähigkeiten des $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ erklären.

Resultate: Reihe SnSb-B

Diese Versuchsreihe unterscheidet sich von der Reihe SnSb-A durch eine Anhebung der Strömungsgeschwindigkeiten von Argon und Sauerstoff um 10 L/h auf somit jeweils 30 L/h. Die Resultate der Partikelgrößenbestimmungen sowie die röntgenographischen Daten des

Tabelle 5.17: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-B

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
SnSb-B-01	78 ± 14	74	4,734	3,184	71,35
SnSb-B-02	73 ± 21	70	4,736	3,185	71,46
SnSb-B-03	54 ± 13	55	4,736	3,185	71,42
SnSb-B-04	65 ± 13	65	4,737	3,187	71,51
SnSb-B-05	92 ± 22	97	4,733	3,184	71,34

in der Cassiterit-Struktur kristallisierenden Materials sind in Tabelle 5.17 dargestellt. Der Verlauf der mittleren Partikelgrößen der Produkte als Funktion der Reaktionstemperatur ist in Abbildung 5.15 graphisch dargestellt. Es zeigt sich ein zur Versuchsreihe SnSb-A analoger Verlauf, der auch bei den Reihen SnSb-C und SnSb-D gefunden wird. Vor dem Hintergrund dieser Ähnlichkeit, wird an dieser Stelle auf eine Beschreibung verzichtet, eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann im Abschnitt 5.6.2 nachgelesen werden.

Die Änderung der Morphologie des Materials nimmt den gleichen Verlauf wie bei den Er-

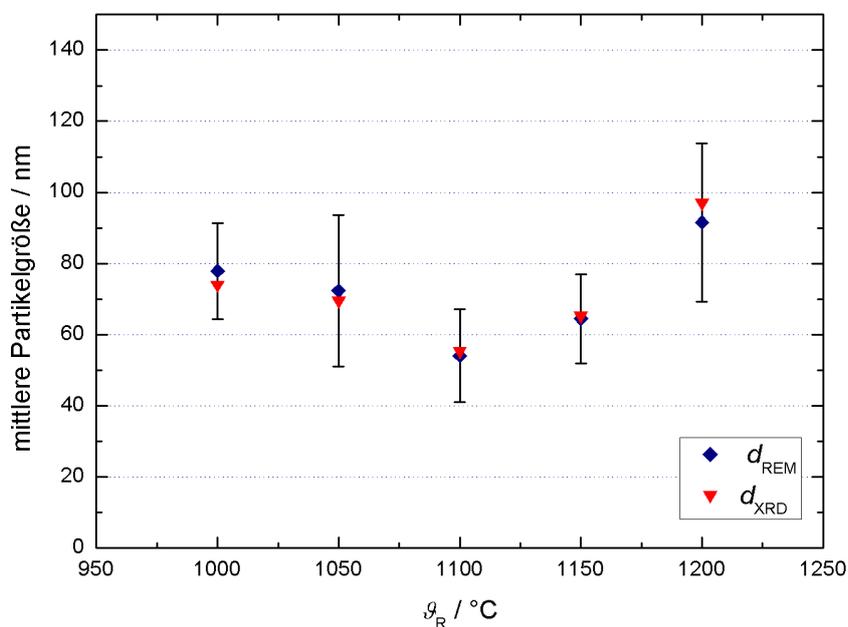


Abbildung 5.15: Mittlere Partikelgrößen der Produkte aus Reihe SnSb-B als Funktion der Reaktionstemperatur

gebnissen der Versuchsreihe SnSb-A, weshalb auch dieser Aspekt nicht weiter beleuchtet wird.

Die Ergebnisse der EDX-Analysen sind in Tabelle 5.18 dargestellt. Die Resultate deuten darauf hin, dass die Dotierung von SnO_2 mit Antimon auch im Rahmen dieser Versuchsreihe erfolgreich war. Das Material ist jedoch, wie in bisher allen Versuchen zur FTO

Tabelle 5.18: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-B

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Sb})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$
SnSb-B-01	58,8	0,7	1,8	36,8	1,3	0,6	0,04
SnSb-B-02	59,4	0,6	1,5	36,4	1,4	0,6	0,04
SnSb-B-03	60,7	0,5	1,7	35,1	1,5	0,5	0,04
SnSb-B-04	57,0	1,2	1,5	37,6	1,8	1,2	0,05
SnSb-B-05	56,1	1,3	1,5	38,6	1,6	0,8	0,04

^a

^aAngaben für χ in At%

und ATO-Darstellung, mit Aluminium- und Silicium-Atomen verunreinigt. Indizien, die für eine erfolgreiche Dotierung sprechen, sind zum Einen die hellblaue Färbung des Produktes und zum Anderen die in Tabelle 5.17 aufgeführten, im Vergleich zum undotierten SnO_2 , verkleinerten Gitterparameter. Diese mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den Einbau von kleineren Gitterteilchen hervorgerufene Veränderung erlaubt weiterhin den Schluss, dass ein Großteil des Antimons als Sb^{5+} implementiert sein sollte. Hinsichtlich des Dotierungsgrades zeigt sich ein, im Vergleich zur Reihe SnSb-A, geringerer Stoffmengenanteil von Antimon im SnO_2 . Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist dies ein Effekt der, im Vergleich zur Reihe SnSb-A, durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit hervorgerufen wurde. Vermutlich bedingt die Zunahme des Volumenstromes eine zusätzliche Entfernung

Tabelle 5.19: Spezifische Leitfähigkeiten der aus Versuchsreihe SnSb-B erhaltenen Produkte

Versuch	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
SnSb-B-01	$8 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-2}$
SnSb-B-02	$9 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-3}$
SnSb-B-03	$6 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$
SnSb-B-04	$9 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$
SnSb-B-05	$7 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-3}$

vom Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Umsetzung von SnBr_4 und Sb , so dass die Bildung einer zur Reihe SnSb-A analogen Menge an Sb -haltigen Gasphasenspezies nicht erfolgt.

Über impedanzspektrometrische Untersuchungen wurde die spezifische Leitfähigkeit der Produkte angenähert. Die aus den Messungen resultierenden Werte sind in Tabelle 5.19 aufgeführt. Es wird deutlich, dass die Produkte dieser Reihe spezifische Leitfähigkeiten im oberen Bereich von 10^{-2} S/cm aufweisen.

Resultate: Reihe SnSb-I

Die Ergebnisse dieser vierten Reihe der Versuchssequenz werden an dieser Stelle eingeführt. Zunächst werden hierzu die mittleren Partikelgrößen und die Gitterparameter der Produkte in Tabelle 5.20 dargestellt. Der Verlauf dieser Partikelgrößen ist in Abbildung 5.16 als

Tabelle 5.20: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-I

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
SnSb-I-01	111 ± 93	116	4,739	3,187	71,58
SnSb-I-02	68 ± 14	63	4,736	3,186	71,45
SnSb-I-03	63 ± 14	60	4,739	3,188	71,60
SnSb-I-04	70 ± 30	69	4,740	3,189	71,66
SnSb-I-05	78 ± 20	80	4,740	3,190	71,66

Funktion der Reaktionstemperatur dargestellt. Die Werte nehmen von 1000°C bis 1100°C ab. Bei 1100°C werden mit etwa 60 nm minimale mittlere Partikelgrößen erhalten, bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1200°C werden erneut Partikel mit zunehmender mittlerer partikelgröße gebildet. Bei Betrachtung von Abbildung 5.16 fallen zwei Besonderheiten auf. So wird bei 1000°C ein Produkt erhalten, welches mit 110 nm um etwa 40 nm größer als das bei 1050°C hergestellte ist. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur in Schritten von 50°C bedingt hingegen nur Änderungen von maximal 10 nm. Eine zweite Besonderheit zeigt sich in den deutlichen Unterschieden der Standardabweichungen der mittleren Partikelgröße d_{REM} . Hier beträgt der Wert des bei 1000°C hergestellten Produktes mit 93 nm ein Vielfaches im Vergleich zu den Werten der bei höheren Temperaturen erhaltenen Pulver. Diese Abnormalität ist anhand einer, während der Reaktion gemachten Beobachtung zu erklären. So wurde bei der Partikelsynthese bei 1000°C neben einem blauen Pulver auch eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit im Vorlagekolben aufgefangen. Die Resultate der massenspektrometrischen Untersuchungen der Flüssigkeit sind in

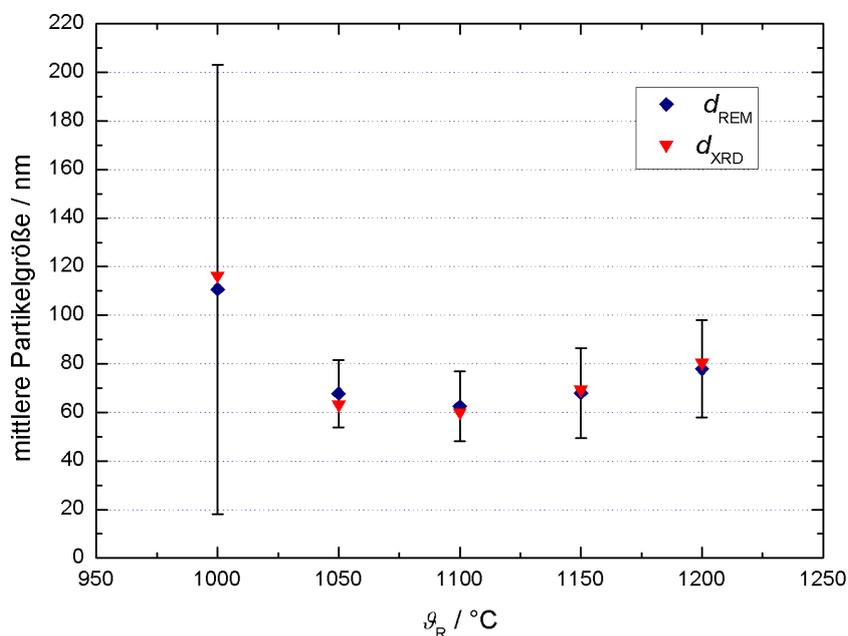


Abbildung 5.16: Mittlere Partikelgrößen der Produkte aus Reihe SnSb-I als Funktion der Reaktionstemperatur

Abbildung 5.17 dargestellt. Zu beachten ist, dass im zweiten Teil des Spektrums der Intensitätsbereich von 0 % bis 2 % vergrößert gezeigt ist. Aus den Resultaten geht hervor, dass sowohl Zinn- als auch Antimon-Spezies auskondensiert wurden. Neben den zu erwartenden Spezies auf Basis von Antimon, Zinn und Brom werden auch chlorhaltige Fragmente nachgewiesen, was auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass eine Vielzahl nicht-chlorhaltiger Halogenide mit Spuren von Chlor verunreinigt sind. Die überwiegende Anwesenheit von antimonhaltigen Fragmenten kann anhand der Dampfdrücke der Verbindungen gedeutet werden. So weist SnBr_4 einen deutlich höheren Dampfdruck als SbBr_3 auf, wodurch nach Beendigung der Reaktion vermutlich ein Teil des SnBr_4 im Trägergasstrom entfernt wurde, während die antimonhaltigen Verbindungen im Vorlagekolben angereichert und anschließend verstärkt im Massenspektrometer nachgewiesen wurden. Das Vorhandensein dieser Flüssigkeit nach der Reaktion sowie die Resultate der massenspektrometrischen Untersuchung deuten darauf hin, dass bei diesen Reaktionsbedingungen eine nur unvollständige Reaktion zum ATO stattfindet, während ein Teil des Precursors unreaktiv zurückerhalten wird. Die hierbei generierten Partikel weisen deutlich inhomogene Größen auf. Dieser Umstand lässt weiterhin den Schluss zu, dass die Versuchparameter die Partikelbildungsgrenze streifen, so dass neben den Pulvern

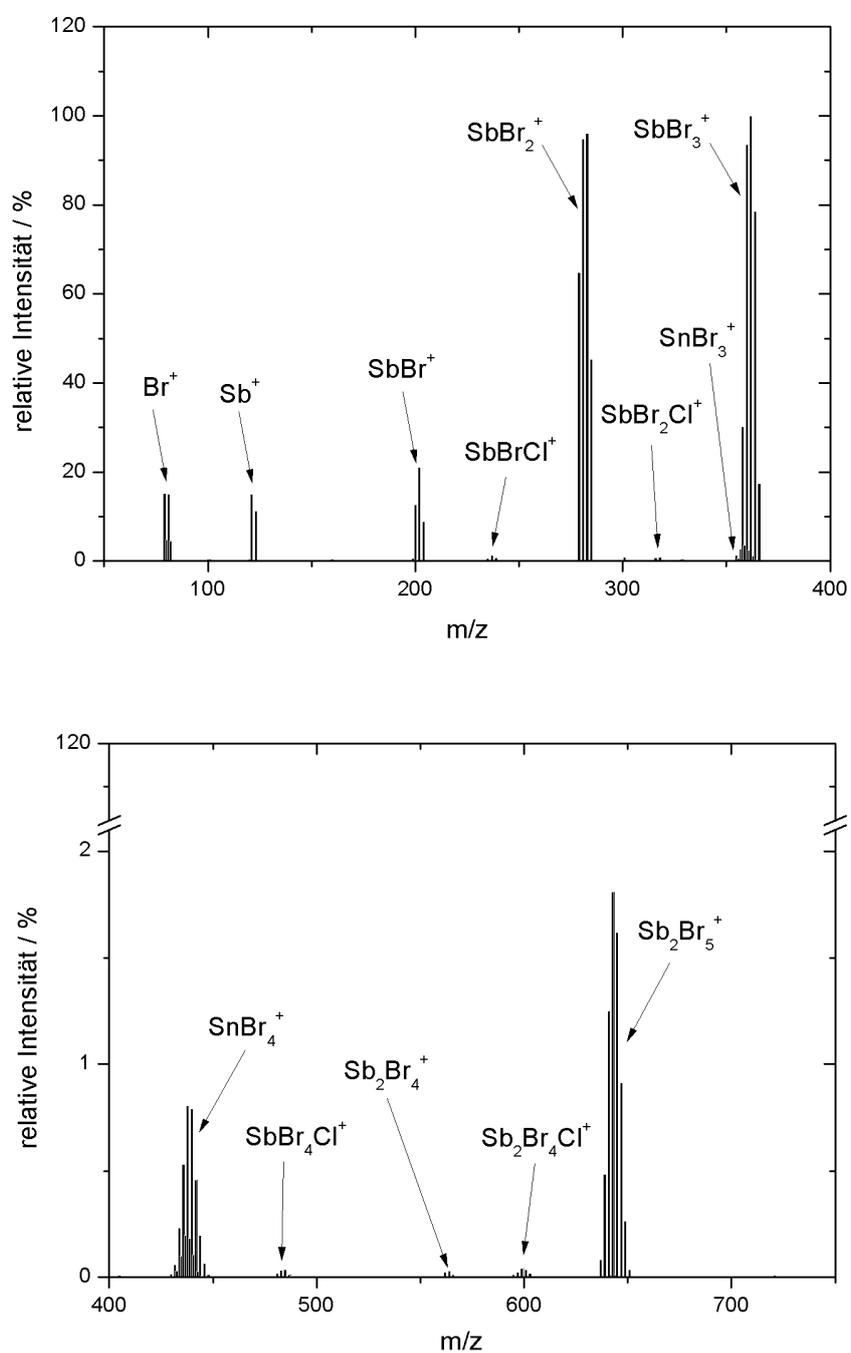


Abbildung 5.17: Massenspektrum der im Versuch SnSb-I-01 auskondensierten Flüssigkeit

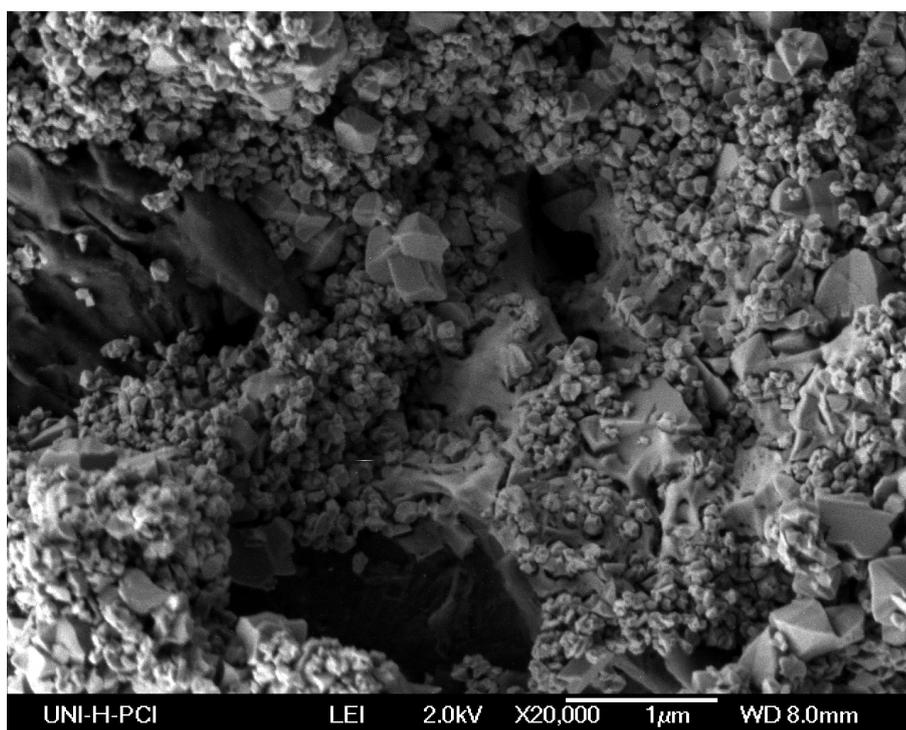


Abbildung 5.18: REM-Aufnahme des aus Versuch SnSb-I-01 abgeschiedenen Produktes

auch nicht-reagierter Precursor zurückbleibt.

Hinsichtlich der Morphologie wird in den REM-Aufnahmen der Produkte bei ansteigender Strömungsgeschwindigkeit ein zu den Versuchsreihen SnSb-A und SnSb-B analoges Verhalten gefunden. Eine Ausnahme bildet lediglich das Produkt aus Versuch SnSb-I-01, was aus Abbildung 5.18 gut ersichtlich wird. Deutlich zeigen sich kompakte, mikro- und makrokristalline Strukturen innerhalb des Pulvers. Das Material selbst zeigt sich als blaues

Tabelle 5.21: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-I

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Sb})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$
SnSb-I-01	60,7	2,0	1,2	36,6	1,3	2,1	0,04
SnSb-I-02	63,9	0,6	0,9	33,4	0,9	0,4	0,03
SnSb-I-03	66,1	0,8	1,2	30,5	0,9	0,5	0,03
SnSb-I-04	64,5	0,5	1,1	32,1	1,1	0,7	0,03
SnSb-I-05	63,8	0,5	1,2	33,2	1,0	0,3	0,03

^a

^aAngaben für χ in At%

Pulver, welches mit Plättchen im Größenbereich von Millimetern durchsetzt ist.

Die Resultate der EDX-Analysen der Materialien sind in Tabelle 5.21 aufgeführt. Aus diesen Daten resultiert, dass das Material mit Antimon dotiert ist, jedoch wird, wie auch bei vorherigen Produkten, Aluminium und Silicium in den Partikeln nachgewiesen. Der Dotierungsgrad des Materials beträgt mit Ausnahme des bei 1000 °C abgeschiedenen Produktes unter 1 At%. Der höhere Dotierungsgrad des bei 1000 °C abgeschiedenen Produktes erklärt sich durch die Auskondensation von antimonhaltigen Spezies im Vorlagekolben, so dass bei dem Material von einer nachträglichen Reaktion physikalischer oder auch chemischer Natur mit diesen Molekülen ausgegangen werden kann.

Die elektrische Leitfähigkeit der Produkte wurde mithilfe von Impedanzspektroskopie untersucht. Die hieraus berechneten spezifischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 5.22 aufgeführt. Aufgrund einer zu geringen Produktmenge konnte die Leitfähigkeit des Produk-

Tabelle 5.22: Elektrische Leitfähigkeit der aus Versuchsreihe SnSb-I erhaltenen Produkte

Versuch	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
SnSb-I-02	$1 \cdot 10^{-1} \pm 2 \cdot 10^{-2}$
SnSb-I-03	$5 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-3}$
SnSb-I-04	$5 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$
SnSb-I-05	$5 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$

tes SnSb-I-01 nicht gemessen werden. Aus den Werten geht hervor, dass die spezifische Leitfähigkeit der Produkte im Bereich von $5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ angesiedelt ist. Eine Ausnahme bildet das aus dem Versuch SnSb-I-02 erhaltene Produkt, welches mit $1 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$ eine höhere spezifische Leitfähigkeit aufweist. Ein wahrscheinlicher Grund für diesen Anstieg ergibt sich aus der Tatsache, dass das Produkt eine ausgeprägte Aggregation aufweist. So sollte der Elektronenaustausch zwischen den verwachsenen Partikeln deutlich besser möglich sein, als bei weniger aggregierten Pulvern.

Vergleich der Versuchsreihen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen miteinander verglichen. Auf diesem Wege sollen Einflüsse einer ansteigenden Strömungsgeschwindigkeit auf die Partikeleigenschaften zugänglich werden.

In diesem Sinne wird der Focus zuerst auf die Entwicklung der mittleren Partikeldurchmesser gerichtet. Hierzu sind die aus den REM-Aufnahmen ermittelten Partikelgrößen d_{REM} als Funktion der Reaktionstemperatur in Abbildung 5.19 aufgetragen. Aus dieser

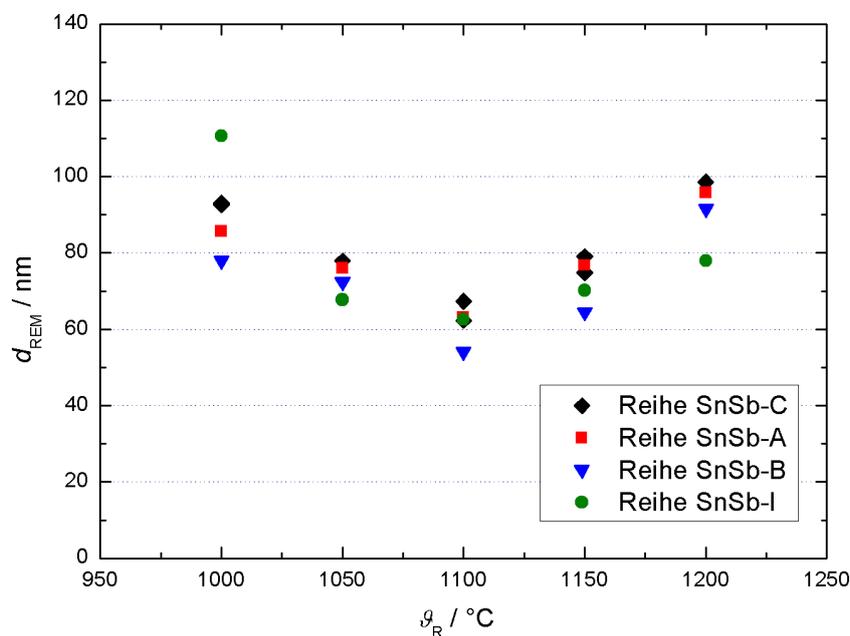


Abbildung 5.19: Verlauf der mittleren Partikelgrößen als Funktion der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit in der Apparatur

Auftragung ergeben sich mehrere Aspekte. Es fällt auf, dass sich die Produkte der Reihen SnSb-A und SnSb-C hinsichtlich der Absolutwerte der mittleren Partikelgrößen sehr ähnlich sind. Lediglich bei den bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellten Produkten ist eine geringfügige Abweichung zu sehen. Ein ausgeprägter Unterschied ist zwischen den Reihen SnSb-A und SnSb-B zu finden, so sind die Partikeldurchmesser der Produkte der Reihe SnSb-B stets kleiner als die der Reihe SnSb-A. Diese Tendenz setzt sich zwischen den Reihen SnSb-B und SnSb-I jedoch nicht weiter fort. So werden bei der Reihe SnSb-I im Temperaturbereich zwischen $1050\text{ }^\circ\text{C}$ und $1150\text{ }^\circ\text{C}$ Partikel gebildet, die eine recht ähnliche mittlere Größe aufweisen und sich lediglich um maximal 8 nm unterscheiden. Das Profil dieses Verlaufes wirkt im Vergleich zu den anderen Reihen der Sequenz eher abgeflacht. Eine Erklärung für diesen Befund erfolgt durch Betrachtung der Verläufe mit ansteigender Reaktionstemperatur. Durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor ist eine Verkürzung der Verweilzeit in selbigem zu erwarten. Dies sollte eine wiederum kürzere Wachstumsphase bedingen und somit kleinere Partikel erzeugen. Innerhalb einer Reihe ist die Strömungsgeschwindigkeit jedoch gleich, so dass sich die Versuche hinsichtlich ihrer Reaktionstemperaturen unterscheiden. Als Folge ergibt sich das vielfach beschriebene cha-

rakteristische Profil der mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit der Reaktortemperatur mit einem lokalen Minimum bei 1100 °C. Ergo sollte dieser, vermutlich von der Reaktionstemperatur, hervorgerufene Effekt mit steigender Strömungsgeschwindigkeit an Einfluss verlieren, da sich die Verweilzeit verkürzt. Eine Abflachung des Profils mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit sollte die Folge sein. Als Auswirkung ergibt sich die relativ schwach ausgeprägte Variation der mittleren Partikelgrößen bei der Reihe SnSb-I. Hier von ausgenommen ist der Versuch SnSb-I-01, der mit hoher Wahrscheinlichkeit an oder unterhalb der Partikelbildungsgrenze durchgeführt wurde.

Eine ansteigende Strömungsgeschwindigkeit sollte auch einen positiven Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung ausüben, da ein turbulenteres Strömungsverhalten im Reaktor zu erwarten ist. Der positive Effekt ist der, dass hierdurch eine verbesserte Durchmischung des Fluides realisiert wird, was eine homogenere Verweilzeitverteilung, als auch eine Abnahme lokaler Konzentrationsschwankungen der Precursoren fördert. Als Quintessenz sollte sich eine schmalere Partikelgrößenverteilungen nachweisen lassen. Der Vergleich der Standardabweichungen der mittleren Partikelgrößen d_{REM} zeigt genau einen solchen Effekt. Wird die Standardabweichung des Produktes SnSb-I-01 ausgelassen, zeigt sich ein Trend zur Generierung von gleichmäßigeren und schmaleren Standardabweichungen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei Anhebung der Volumenströme von 7,2 L/h auf 20 L/h.

Hinsichtlich der Morphologie wird keine Änderung mit ansteigender Strömungsgeschwindigkeit gefunden. Die einzige Ausnahme bildet in diesem Zusammenhang die auf Seite 176 beschriebene Morphologie des Produktes aus dem Versuch SnSb-I-01, was aber vermutlich auf die Nähe der Abscheidungsbedingungen zur Partikelbildungsgrenze zurückzuführen ist.

Anders verhalten sich die Dotierungsgrade der Materialien. Dies zeigt sich besonders durch Vergleich der Verhältnisse Antimon zu Zinn $\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$. Beträgt dieses Verhältnis bei der Reihe SnSb-C noch etwa 0,1, so sinkt es mit steigender Strömungsgeschwindigkeit bis zur Reihe SnSb-I auf etwa 0,03 ab. Folglich ist dies als Hinweis auf eine Abnahme des Dotierungsgrades zu werten, mit der eine Änderung der Gitterparameter einhergehen sollte. Vor diesem Hintergrund sind in Abbildung 5.20 die Zellvolumina der Elementarzellen als Funktion der Strömungsgeschwindigkeiten aufgetragen. Diese Auftragung eröffnet einen Hinweis auf die Dotierung im SnO_2 . Werden in den Produkten der Versuchsreihe SnSb-C noch Zellvolumina von über $71,7 \text{ \AA}^3$ gefunden, ist mit steigender Strömungsgeschwindigkeit auf 20 L/h eine Verkleinerung zu verzeichnen. Eine weitere Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf 30 L/h geht mit einem weiteren Absinken einher, so dass nahezu alle Zellvolumina unter $71,5 \text{ \AA}^3$ gefunden werden. Bei 40 L/h ist ein erneuter An-

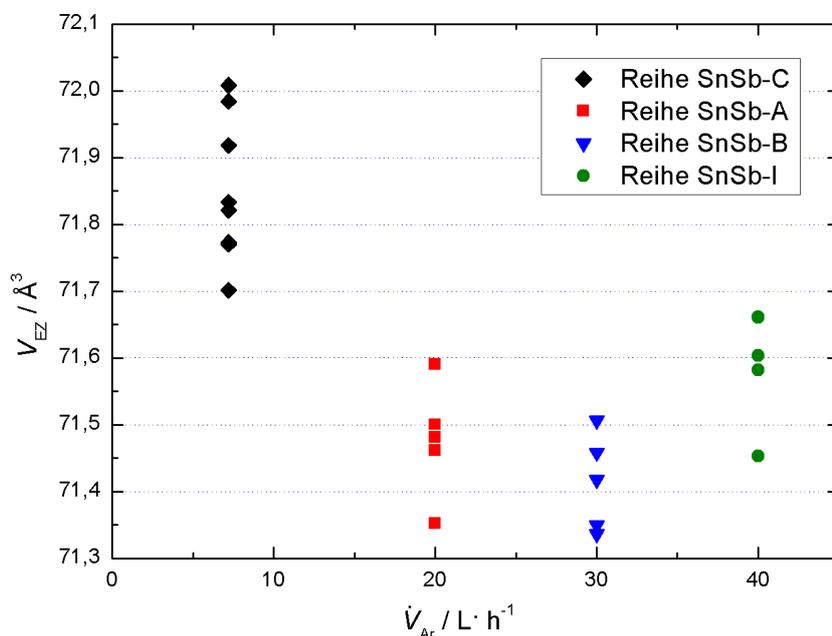


Abbildung 5.20: Änderungen der Volumina der Elementarzellen in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der Prozessgase im Reaktor

stieg auf Werte im Bereich von $71,6 \text{ Å}^3$ bis $71,7 \text{ Å}^3$ zu verzeichnen. Die makroskopische Erscheinung der Pulver eröffnet eine deutliche Änderung der Farbigkeit. Die Produkte der Reihe SnSb-C sind blau gefärbt. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit werden hellblaue Materialien erhalten. Die Blaufärbung nimmt hierbei mit steigender Strömungsgeschwindigkeit der Gase im Reaktor ab. So erscheinen die Produkte aus Reihe SnSb-I, mit Ausnahme des Produktes SnSb-I-01, nahezu weiß. Aus den EDX-Analysen ergibt sich eine Abnahme des Dotierungsgrades mit steigender Strömungsgeschwindigkeit, ein Umstand der auf eine verkürzte Verweilzeit der einzelnen SnBr_4 -Moleküle über dem mit Sb gefüllten Schiffchen zurückgeführt werden kann. Als Folge wird eine geringere Menge an verdampfbaren Antimon-Spezies pro Volumenelement gebildet, woraus ein geringerer Dotierungsgrad resultiert.

Die deutliche Verkleinerung der Gitterkonstanten zwischen den Versuchsreihen SnSb-C zu SnSb-A deutet auf Änderung der Oxidationsstufe des Antimons hin. Bei der Reihe SnSb-C ist mit der Substitution von Sn^{4+} durch Sb^{3+} zu rechnen, was eine Vergrößerung der Volumina der Elementarzellen nach sich zieht. Im Gegensatz hierzu sinken die Zellvolumina bereits bei der Reihe SnSb-A erneut, was auf einen vermehrten Einbau des kleineren

Sb^{5+} -Ions in die Struktur hindeutet. In den Produkten der Reihe SnSb-B ist aufgrund der noch kleineren Zellvolumina eine weitere Vergrößerung des Anteils an Sb^{5+} zu erwarten. Die Abnahme des Dotierungsgrades in Reihe SnSb-I verursacht vermutlich das erneute Ansteigen der Zellvolumina, hin zu den Werten des undotierten SnO_2 . Vor dem Hintergrund der von KOJIMA publizierten Ergebnisse über die Verschiebung der Zellparameter bei Wechsel der Oxidationstufen des Antimons im ATO und der Tatsache, dass die elektrische Leitfähigkeit durch den Einbau von Sb^{5+} generiert wird, liegt der Schluss nahe, dass die Produkte der Reihe SnSb-B die beste elektrische Leitfähigkeit der hier vorgestellten Materialien aufweisen sollten. Der erneute Anstieg der Gitterparameter bei der Reihe SnSb-I ist vermutlich auf die weitere Verringerung des Dotierungsgrades zurückzuführen, so dass zum undotierten SnO_2 ähnliche Gitterparameter bestimmt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit der Produkte wurde durch Auswertung von impedanzspektrometrischen Messungen bestimmt. Die Resultate sind bei den einzelnen Versuchreihen aufgeführt. Einen graphischen Überblick über die Ergebnisse gibt Abbildung 5.21, wo die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten als Funktion der jeweiligen Abscheidungstemperaturen dargestellt sind. Es wird deutlich, dass die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von

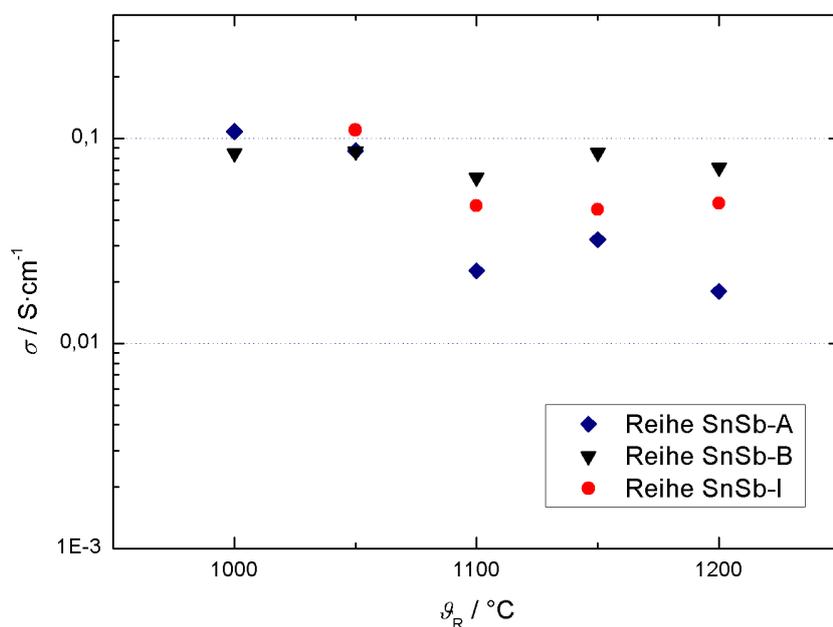


Abbildung 5.21: Spezifische Leitfähigkeiten der Produkte der Reihen SnSb-A, SnSb-B und SnSb-I in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

der Temperatur in zwei Bereiche unterteilt werden können. Bei den Reihen SnSb-A und SnSb-I zeigt sich bis zu einer Temperatur von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ eine erhöhte Leitfähigkeit von etwa 10^{-1} S/cm . Bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt die Leitfähigkeit der Produkte auf Werte im Bereich von 10^{-2} S/cm ab. Die erhöhte Leitfähigkeit kann aufgrund von Aggregation der Partikel erklärt werden, da so vermutlich eine Verbesserung der Kontaktierung der Partikel untereinander gegeben ist. Mit zunehmender Bildung von nicht-verwachsenen Partikeln ist auch vermutlich eine, durch Korngrenzeneffekte bedingte, Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verbunden. Die Leitfähigkeiten der Produkte der Reihe SnSb-B hingegen zeigen kein von der Reaktionstemperatur abhängiges Verhalten. Hier werden Produkte erhalten, die alle spezifische Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-1} S/cm zeigen. Eine Erklärung ergibt sich anhand der in Abbildung 5.20 gezeigten Volumina der Elementarzellen der Produkte. Vor dem Hintergrund, dass die elektrische Leitfähigkeit auf die Anwesenheit von Sb^{5+} zurückgeführt wird und die Implementierung dieser Spezies eine Verkleinerung der Elementarzellen nach sich ziehen sollte, ist bei der Reihe SnSb-B mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit zu rechnen. Dies bestätigt sich und ist gut in Abbildung 5.21 zu sehen. Hier steigt die elektrische Leitfähigkeit mit der Abnahme der in Abbildung 5.20 dargestellten Zellvolumina.

Fazit Die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bei der Partikelsynthese verursacht eine Abnahme der mittleren Partikelgrößen. Gleichzeitig wird der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Partikelgröße zurückgedrängt. Hinsichtlich der Partikelmorphologie ist kein Einfluss einer ansteigenden Strömungsgeschwindigkeit zu verzeichnen, jedoch werden durch vermutlich homogenere Strömung schmalere Partikelgrößenverteilungen zugänglich. Das schnellere Strömen ist ebenfalls an ein Absinken des Dotierungsgrades gekoppelt, da vermutlich eine geringere Menge verdampfbarer Antimon-Spezies pro Volumenelement gebildet wird. Mit ansteigender Strömungsgeschwindigkeit wird weiterhin eine Verschiebung der Partikelbildungsgrenze zu höheren Temperaturen beobachtet. Mit steigendem Argon-Volumenstrom von $7,2\text{ L/h}$ bis 30 L/h sinken die Volumina der Elementarzellen ab, während eine weitere Erhöhung an eine erneute Vergrößerung gekoppelt ist. Die Verkleinerung ist auf den vermehrten Einbau von Sb^{5+} in das SnO_2 zurückzuführen, was eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit bedingt. Die sich anschließende Vergrößerung der Elementarzellen ist vermutlich auf zu geringeren Dotierungsgrad zurückzuführen, weshalb auch die elektrische Leitfähigkeit kleiner wird.

5.6.4 Resultate: Versuche bei ansteigender Dotierungstemperatur

Nachfolgend werden die Resultate der Versuche bei ansteigender Temperatur im Dotierungsreaktor vorgestellt und interpretiert.

Die mittleren Partikelgrößen sowie die Gitterparameter der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-F sind in Tabelle 5.23, geordnet nach ansteigenden Dotierungstemperaturen, dargestellt. Die graphische Auftragung der mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit von der

Tabelle 5.23: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-F

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
SnSb-F-08	98 ± 24	101	4,739	3,189	71,62
SnSb-F-01	114 ± 93	113	4,746	3,197	72,00
SnSb-F-01-b	106 ± 35	114	4,749	3,198	72,12
SnSb-F-02	112 ± 69	119	4,745	3,195	71,92
SnSb-F-03	102 ± 29	96	4,742	3,194	71,81
SnSb-F-03-b	110 ± 39	123	4,746	3,197	72,01
SnSb-F-06	109 ± 68	129	4,736	3,189	71,52
SnSb-F-04	116 ± 61	136	4,745	3,191	71,86
SnSb-F-07	144 ± 68	197	4,748	3,199	72,12
SnSb-F-05	178 ± 140	257	4,747	3,199	72,09

Dotierungstemperatur ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Die Größen der bei Dotierungstemperaturen zwischen 300°C und 500°C hergestellten Produkte sind den Versuchsreihen SnSb-C, SnSb-D und SnSb-E entnommen. In dieser Abbildung zeigt sich mit ansteigenden Temperaturen im Dotierungsreaktor ein interessanter Verlauf der mittleren Partikelgrößen. So ist eine Temperaturerhöhung von 200°C auf 300°C mit einer Verringerung der mittleren Partikelgröße von 98 nm auf etwa 61 nm verknüpft. Dieses Verhalten erklärt sich anhand der durch den steigenden Dotierungsgrad verursachte Verringerung der Partikelgrößen [114, 118]. Die etwa gleichbleibenden Partikelgrößen zwischen 300°C und 400°C können vermutlich auf eine langsam einsetzende lokale Konzentrierung der Antimon-Atome zurückgeführt werden, während der Anstieg der mittleren Partikelgröße bei 500°C eventuell auf eine Entmischung des Systems hindeutet. Vermutlich werden die Antimon-Atome nur teilweise in das SnO_2 implementiert, während ein großer Teil an den Phasengrenzen angelagert wird. Genauere Betrachtungen zum Temperaturbereich zwischen 300°C und 500°C sind in Abschnitt 5.6.2 aufgeführt. Mit einem weiteren Temperaturanstieg im Dotierungsreaktor bis auf etwa 900°C wird keine Änderung der mittleren

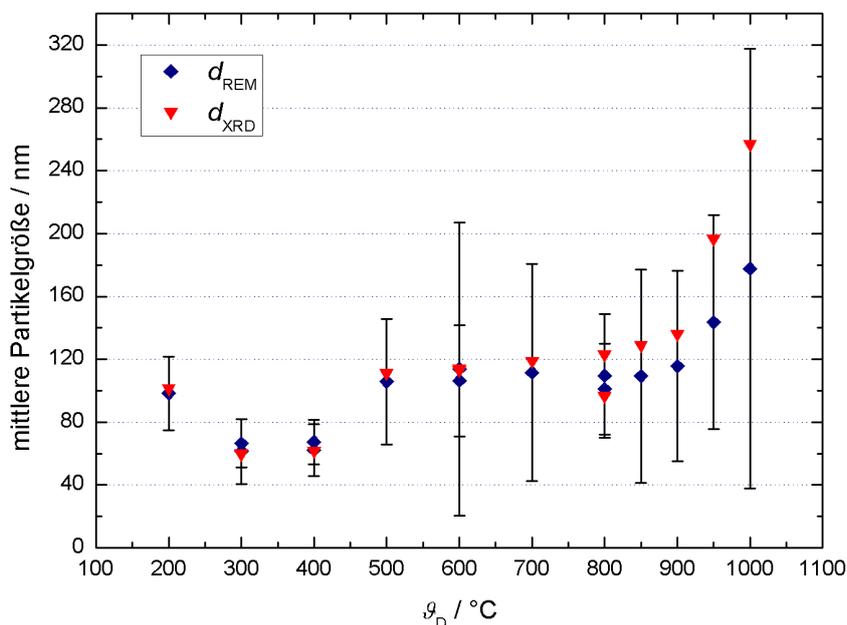


Abbildung 5.22: Mittlere Partikelgrößen der Produkte aus Versuchen mit ansteigender Dotierungstemperatur als Funktion der Temperatur im Dotierungsreaktor

Partikelgrößen gefunden, jedoch ist zu bemerken, dass in diesem Temperaturbereich die Standardabweichungen von d_{REM} deutlich zunehmen. Vor dem Hintergrund, dass die massenspektrometrischen Untersuchungen zur Umsetzung von SnBr_4 mit Sb eine Zunahme der antimonhaltigen Gasphasen-Spezies mit steigender Temperatur zeigen, sollte dieser Effekt bei den Partikeln durch die Anwesenheit der Antimon-Spezies verursacht werden. Eine genauere Deutung erfolgt, unter Beleuchtung der Partikelmorphologie, im folgenden Absatz. Mit einer weiteren Erhöhung der Dotierungstemperatur auf Werte zwischen 900 °C und 1000 °C wird ein Anstieg der mittleren Partikelgrößen beobachtet.

Die Betrachtung der Partikelmorphologie gibt Hinweise auf die Änderung der mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Dotierungstemperatur. So wird bei der Dotierungstemperatur von 200 °C ein Produkt gebildet, welches einen geringeren Aggregationsgrad aufweist als die Produkte der Versuche bei 300 °C und 400 °C . Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass mit diesem Temperaturanstieg eine Änderung des Kristallbildungsmechanismus einhergeht. So wird in diesem Bereich vermutlich die homogene zugunsten der heterogenen Keimbildung zurückgedrängt. Bei 500 °C findet die in Abschnitt 5.6.2 beschriebene Änderung der Dotierung mit vermutlicher Anreicherung des Antimons an den

Phasengrenzen statt. Eine weitere Temperaturerhöhung hat einen ähnlichen Effekt. So werden zwischen 600 °C und 900 °C Produkte, bestehend aus verwachsenen Partikeln, gebildet, wobei die Tendenz zur Aggregation bis 800 °C zunimmt und anschließend wieder abfällt. Bei 950 °C und 1000 °C werden nahezu nicht-aggregierte Partikel erhalten, was auf eine Bevorzugung der homogenen Keimbildung hindeutet. Ein möglicher Grund für diese Entwicklung wird in Zusammenhang mit den, in Abbildung 5.23 gezeigten, Röntgen-Pulverdiffraktogrammen diskutiert. Zur Entwicklung der Morphologie mit steigender Dotierungstemperatur werden bei der Änderung der mittleren Partikelgrößen analoge Tendenzen gefunden. So ist der Übergang von heterogener zu homogener Keimbildung vermutlich mit einem Anwachsen der Partikelgrößen verbunden, was durch eine höhere Keimbildungsarbeit ΔG_K^* beim homogenen Mechanismus erklärbar ist. Vor diesem Hintergrund wird das Kristallwachstum gefördert, was verständlicherweise größere Partikel nach sich zieht. Im Bereich zwischen 500 °C und 1000 °C werden Partikel mit stark inhomogenen Partikelgrößen erhalten. Der Befund, dass mit steigendem Dotierungsgrad inhomogene Partikelgrößen erhalten werden, wird auch von ELANGOVAN bei der Untersuchung von ATO-Filmen berichtet. Eine mögliche Erklärung ist die, dass durch inhomogene Verteilung der Antimon-Atome in den Partikeln unterschiedlich stark dotierte Kristalle gebildet werden, die je nach ihrer Zusammensetzung und des Aggregationsgrades unterschiedlichen Aspekten der Kristallbildung unterworfen sind.

Nachfolgend sind die Resultate der EDX-Analysen der Produkte aus Reihe SnSb-F in Tabelle 5.24 vorgestellt. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass eine Erhöhung der Temperatur im Dotierungsreaktor mit einer Zunahme der Konzentration des Elementes Antimon im Produkt einhergeht. Dies zeigt sich sowohl an den ansteigenden Konzentrationen des Elementes Antimon, als auch durch die Zunahme der Werte für das Verhältnis von Antimon zu Zinn $\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$. Über den Antimon-Einbau in die SnO_2 -Matrix können jedoch keine Angaben gemacht werden. Es wird kein Rückgang des Zinn-Anteiles in den EDX-Spektren nachgewiesen, was eine Substitution von Zinn durch Antimon nachweisen würde. Dies kann jedoch nicht als Beweis dienen, da dieser Effekt durch die Messungenauigkeit des EDX-Spektrometers überlagert sein kann. Auf Basis der Tatsache, dass alle Produkte als blau gefärbte Pulver erhalten werden, liegt der Schluss nahe, dass zumindest ein Teil des Antimons zu Dotierungszwecken in die Struktur integriert ist. Vor dem Hintergrund, dass kristalline Verunreinigungen röntgenographisch nachweisbar sind, zeigt Abbildung 5.23 die Röntgenbeugungsdiagramme der Produkte, bei denen die Umsetzung von SnBr_4 mit Sb zwischen 900 °C und 1000 °C durchgeführt wurde. Die Röntgenbeugungsdiagramme der bei Dotierungstemperaturen von 950 °C und 1000 °C hergestellten Produkte zeigen, neben den Reflexen die der Cassiterit-Struktur zuzuordnen sind, auch Reflexe einer anderen kris-

Tabelle 5.24: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-F

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Sb})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$
SnSb-F-08	58,8	0,8	1,4	35,7	2,7	0,0	0,08
SnSb-F-01	61,9	0,8	1,4	30,2	4,6	1,1	0,15
SnSb-F-01-b	56,0	4,7	1,4	32,4	3,4	2,2	0,10
SnSb-F-02	56,9	0,8	1,2	36,8	4,4	0,0	0,12
SnSb-F-03	57,8	0,6	1,1	35,9	4,6	0,0	1,3
SnSb-F-03-b	60,7	0,9	1,8	32,9	3,1	0,6	0,1
SnSb-F-06	58,8	1,7	2,4	32,75	3,4	0,0	0,01
SnSb-F-04	58,8	0,6	1,1	35,0	4,5	0,0	0,13
SnSb-F-07	60,9	1,0	1,4	30,7	5,6	0,0	0,18
SnSb-F-05	58,3	0,7	1,2	32,0	7,5	0,0	0,24

^a^aAngaben für χ in At%

tallinen Substanz zu sehen sind. In der Abbildung sind diese Reflexe durch zwei Ellipsen markiert. Durch Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme mit Literaturdaten wird diese Spezies als Cervantit, eine gemischtvalente Verbindung der Summenformel SbO_2 identifiziert [219]. Diese Versuche zeigen, dass bei hohen Dotierungsgraden eine Phasensegregation einsetzt. Die Vermutung liegt nahe, dass die Resultate jedoch nicht eine beginnende Phasensegregation zeigen, sondern eine bereits ausgeprägte. Hierfür spricht, dass kristalline Phasen durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie erst ab einem Anteil im Prozentbereich nachgewiesen werden können. Weiterhin ist zu beachten, dass die Bildung von amorphen, antimonhaltigen Domänen weder durch EDX, noch durch XRD nachweisbar ist, so dass die Abscheidung von Antimon-Oxiden bereits bei sehr viel tieferen Temperaturen im Dotierungsreaktor einsetzen könnte.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Produkte der Reihe SnSb-F impedanzspektrometrisch untersucht. Vor dem Hintergrund, dass im Rahmen der Partikelsynthese die Dotierungstemperaturen zwischen 300 °C und 500 °C ausgelassen wurden, decken die elektrischen Leitfähigkeiten der Produkte SnSb-C-03, SnSb-D-03 und SnSb-E-03 diesen Bereich ab. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 5.25 aufgeführt. Die graphische Auftragung der Werte als Funktion der Dotierungstemperatur ϑ_D ist in Abbildung 5.24 dargestellt. In der Auftragung zeigt sich eine Entwicklung der spezifischen Leitfähigkeiten mit steigender Dotierungstemperatur. So wird die höchste Leitfähigkeit

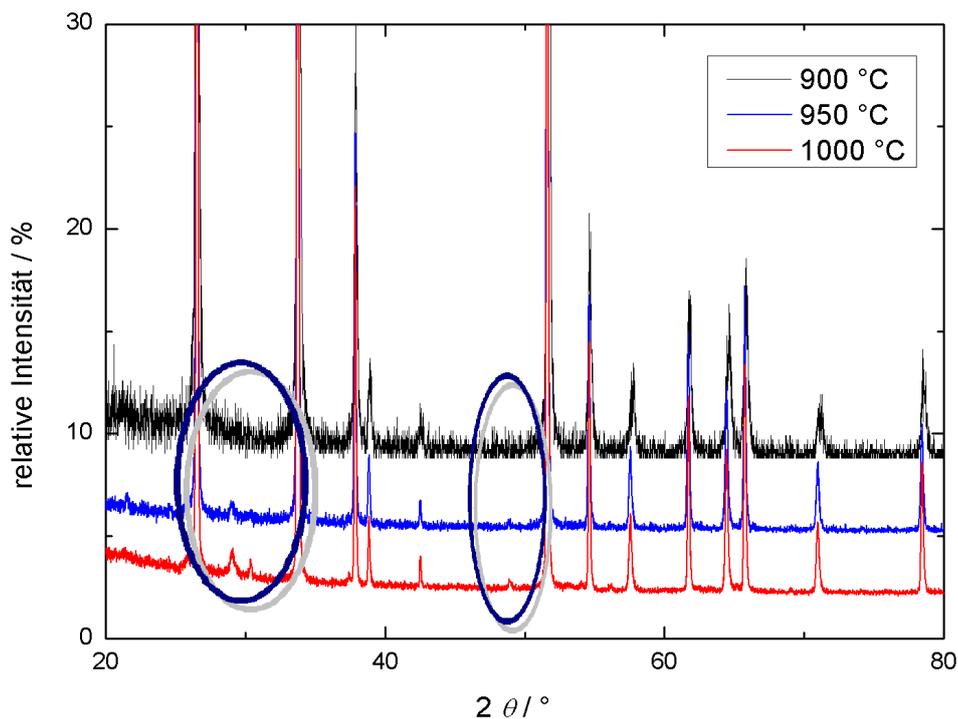


Abbildung 5.23: Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 900 °C, 950 °C und 1000 °C dotierten Produkte

bei dem bei 200 °C dotierten Produkt gemessen. Die Notwendigkeit der Dotierung zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt sich aus dem Vergleich der Werte mit dem undotierten Material, welches aus dem Versuch Sn-D-03 unter analogen Reaktionsbedingungen erhalten wurde. An diesem reinen SnO_2 wird eine, um ein bis zwei Größenordnungen, geringere spezifische Leitfähigkeit gemessen als dies bei den mit Antimon dotierten Produkten der Fall ist. Mit steigender Dotierungstemperatur werden Produkte gebildet, an denen geringere elektrische Leitfähigkeiten gemessen werden, jedoch ist der Abfall nicht annähernd so ausgeprägt wie bei den im vorherigen Kapitel beschriebenen FTO-Pulvern. Insgesamt sinkt die Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 1000 °C um etwa eine Größenordnung auf etwa $5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ ab. Dabei ist zu bemerken, dass zwischen 600 °C und 800 °C ein geringfügiger Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu sehen ist. Aufgrund der Ungenauigkeit von Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern kann keine genaue Aussage getroffen werden, ob dies durch eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit oder aber ein durch verbessertes Pressen des Pulvers hervorgerufener Effekt ist. In diesem Temperaturbereich werden jedoch Partikel gebildet, die stark verwachsen sind, was eine verbesserte Übertragung von Elektronen ermöglichen sollte. Bei Dotierungstemperaturen oberhalb von 800 °C werden zunehmend einzeln vorliegende Partikel abgeschieden. Ein-

Tabelle 5.25: Elektrische Leitfähigkeit von Produkten der Versuchsreihen SnSb-C, SnSb-D, SnSb-E und SnSb-F bei ansteigenden Dotierungstemperaturen ϑ_D

Versuch	$\vartheta_D/^\circ\text{C}$	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
SnSb-F-08	200	$5 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-3}$
SnSb-D-03	300	$3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$
SnSb-C-03	400	$2 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
SnSb-E-03	500	$1 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-5}$
SnSb-F-01	600	$1 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
SnSb-F-02	700	$2 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$
SnSb-F-03	800	$2 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
SnSb-F-06	850	$2 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-3}$
SnSb-F-04	900	$1 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$
SnSb-F-07	950	$7 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$
SnSb-F-05	1000	$5 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3}$

hergehend mit dieser Morphologieänderung, sinkt auch die elektrische Leitfähigkeit des Materials ab; dies kann aber auch durch die beschriebene Phasensegregation verursacht werden.

Fazit Dieser Abschnitt zeigt, dass die Bildung von ATO-Partikeln nach dem vorgestellten Verfahren Grenzen aufweist. Die Erhöhung der Temperatur im Dotierungsreaktor zeigt Einflüsse auf die mittleren Partikelgrößen der abzuschheidenden Pulver. So wird im Bereich bis 400°C eine Verringerung der mittleren Partikelgröße gefunden, die an eine Zunahme des Aggregationsgrades gekoppelt ist. Eine weitere Erhöhung bis etwa 950°C bedingt eine nahezu konstante, mittlere Partikelgröße. Hierbei nimmt die Aggregation der Partikel erst zu und bei weiterer Temperaturerhöhung erneut ab. Die weitere Temperaturerhöhung fördert eine starke Zunahme der mittleren Partikelgrößen.

Bei Versuchen, bei denen die Umsetzung von Sb mit SnBr_4 bei Temperaturen oberhalb von 950°C erfolgt werden Produkte synthetisiert, die mindestens eine kristalline, antimonhaltige Fremdphase enthalten. Die im Rahmen dieser Versuche nachgewiesene Fremdphase wird als Cervantit identifiziert. Unterhalb dieser Temperatur ist keine kristalline Fremdphase identifizierbar, die Bildung amorpher Antimonoxide kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten der Produkte betragen von $5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ bis $5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$. Mit steigender Dotierungstemperatur nimmt die elektrische Leitfähigkeit ab. Ein Abfall ist besonders im Temperaturbereich zwischen 800°C und 1000°C zu finden.

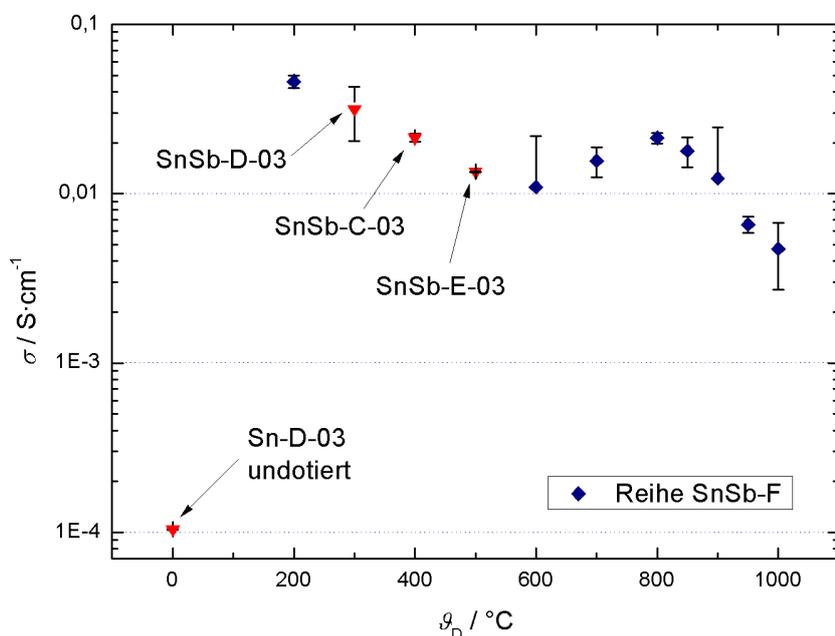


Abbildung 5.24: Elektrische Leitfähigkeit von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Partikeln der Reihen Sn-D, SnSb-C, SnSb-D, SnSb-E und SnSb-F als Funktion der Dotierungstemperatur

5.6.5 Resultate: $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ - *in-situ*-Synthese von SnBr_4 als Prozess-Schritt

Im Focus dieser Versuche steht die die Übertragung des in Abschnitt 4.6.8 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von FTO-Partikeln auf die Synthese von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Pulvern. Die Besonderheit stellt die *in-situ*-Synthese des Zinn-Precursors SnBr_4 als integrierten Prozess-Schritt durch Elementarreaktion zwischen Zinn und Brom dar.

In Tabelle 5.26 sind die mittleren Partikelgrößen der Produkte sowie deren röntgenographisch bestimmten Gitterparameter aufgeführt. Die Auftragung der mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Im Unterschied zu den Ergebnissen der analog durchgeführten Versuchsreihe SnF-F zur Herstellung von FTO-Partikeln, wird hier der charakteristische Verlauf der mittleren Partikelgröße als Funktion der Reaktionstemperatur gefunden. So sinkt die mittlere Partikelgröße bis etwa 1100°C ab und steigt erneut an. Ebenfalls bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich die durch Reproduktion entstehenden Versuchspaare hinsichtlich der mittleren Partikelgrößen nur geringfügig unterscheiden. Auch die beiden Werte d_{REM} und d_{XRD} zeigen recht deutliche Übereinstimmungen.

Tabelle 5.26: Mittlere Partikelgrößen, Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-H

Versuch	d_{REM}/nm	d_{XRD}/nm	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
SnSb-H-01	87 ± 24	84	4,740	3,191	71,68
SnSb-H-01-b	89 ± 31	89	4,736	3,187	71,48
SnSb-H-02	66 ± 18	64	4,731	3,187	71,45
SnSb-H-02-b	64 ± 23	59	4,736	3,186	71,47
SnSb-H-03	60 ± 21	65	4,738	3,188	71,57
SnSb-H-03-b	61 ± 22	61	4,739	3,189	71,62
SnSb-H-04	71 ± 20	72	4,738	3,189	71,59
SnSb-H-04-b	70 ± 27	69	4,736	3,186	71,47
SnSb-H-05	101 ± 31	94	4,740	3,186	71,47
SnSb-H-05-b	103 ± 40	99	4,744	3,194	71,87

Die in Abbildung 5.26 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Bilder zeigen die Partikelmorphologie der Materialien. Anhand der Bilder zeigt sich eine Morphologieänderung

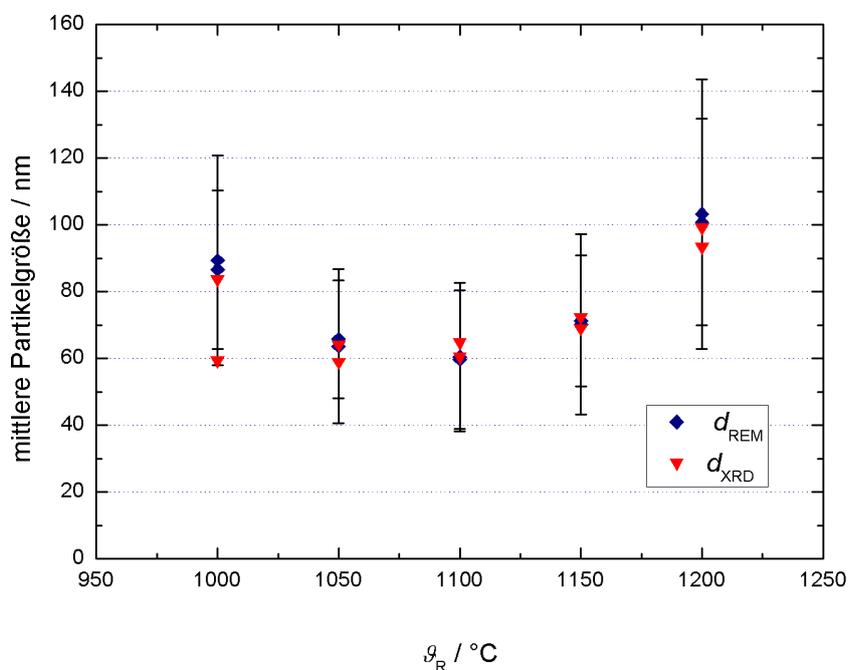


Abbildung 5.25: Mittlere Partikelgrößen der Produkte der Reihe SnSb-H als Funktion der Reaktionstemperatur

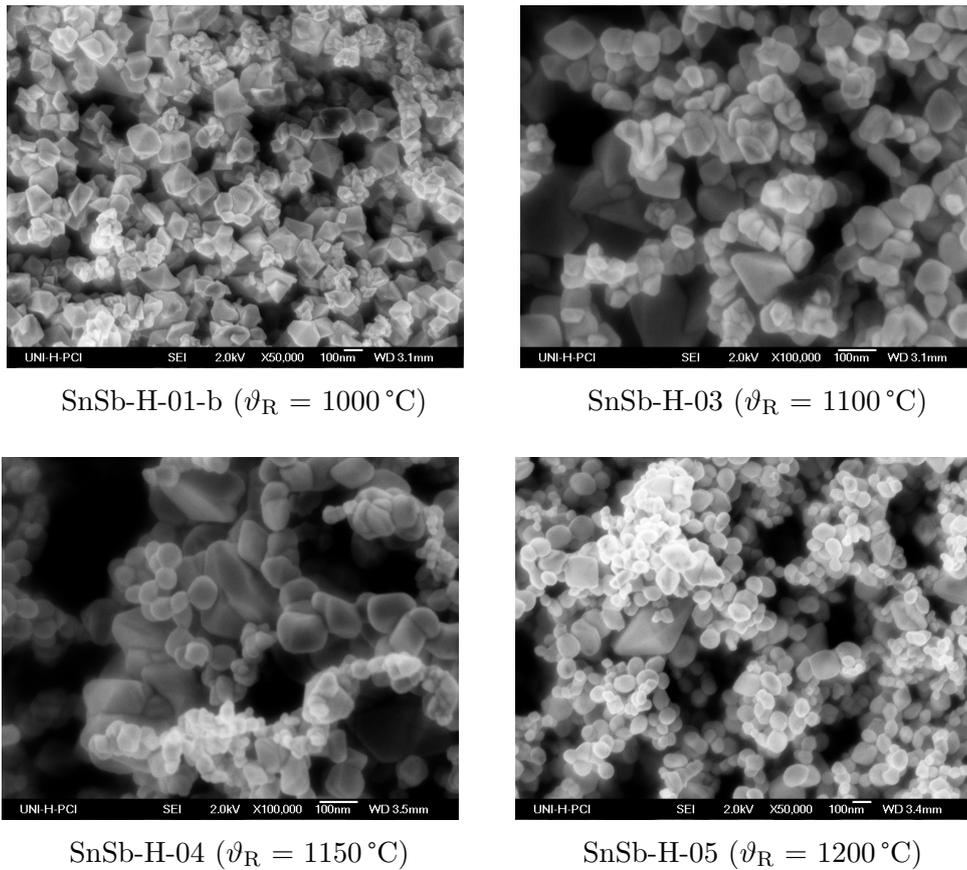


Abbildung 5.26: Exemplarische Auswahl von REM-Bildern der aus Versuchsreihe SnSb-H erhaltenen Produkte

bei den Partikeln. So werden bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ Materialien, bestehend aus verwachsenen Kristallen, abgeschieden. Ein besonderes Merkmal dieser Partikel ist, dass sie über ausgeprägte Kristallflächen verfügen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur wirkt dem entgegen; die Partikel weisen zwar noch Kristallflächen auf, jedoch erscheinen deren Kanten eher abgerundet. Hinsichtlich der Aggregation ist zu bemerken, dass Aggregation bei allen Produkten dieser Reihe beobachtet wird, dass sich jedoch innerhalb der Reihe ein Trend zu geringerer Verwachsung mit steigender Reaktionstemperatur herausbildet. Dies mag, wie auch bei den vorher beschriebenen Versuchsreihen, durch eine Bevorzugung der homogenen Keimbildung mit steigender Reaktionstemperatur begründet sein.

Hinsichtlich der Kristallstruktur der Materialien werden keine Auffälligkeiten gefunden; alle Pulver kristallisieren in der Cassiterit-Struktur mit den in Tabelle 5.26 aufgeführten Gitterparametern. Die in dieser Tabelle eingeführten Volumina der Elementarzellen zeigen Werte im Bereich zwischen $71,45\text{ \AA}^3$ und $71,87\text{ \AA}^3$. Dieser Umstand deutet auf eine Aufweitung der Elementarzellen hin, so dass auch mit der Implementierung von Sb^{3+} zu

rechnen ist. Hinweise auf die Anwesenheit von Antimon werden zum Einen durch die blaue Farbe des Materials gegeben, zum Anderen deuten die in Tabelle 5.27 aufgeführten Resultate der EDX-Analysen ebenfalls darauf hin. Die Messungen lassen die Implementierung

Tabelle 5.27: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe SnSb-H

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Sn})$	$\chi(\text{Sb})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{Sb})/\chi(\text{Sn})$
SnSb-H-01	60,5	1,0	1,3	34,4	2,9	0,0	0,08
SnSb-H-01-b	60,9	0,8	1,3	34,5	2,4	0,0	0,7
SnSb-H-02	62,4	0,6	1,3	33,4	2,4	0,0	0,07
SnSb-H-02-b	58,8	1,2	1,8	36,3	2,0	0,0	0,06
SnSb-H-03	60,1	0,1	1,0	36,1	2,8	0,0	0,08
SnSb-H-03-b	60,4	0,7	1,2	35,6	2,6	0,0	0,07
SnSb-H-04	60,3	0,4	1,1	35,5	2,6	0,0	0,08
SnSb-H-04-b	58,6	0,9	1,5	36,5	2,5	0,0	0,07
SnSb-H-05	60,5	0,8	1,3	34,3	3,0	0,0	0,09
SnSb-H-05-b	60,6	0,9	1,5	33,9	3,0	0,0	0,09

^a

^aAngaben für χ in At%

von etwa 2 At% bis 3 At% Antimon in das Material erkennen; eine einheitliche Dotierung wird jedoch nur bedingt realisiert. Dies zeigt sich anhand der Schwankungen der Verhältnisse der Stoffmengenanteile von Antimon zu Zinn, die zwischen 0,07 und 0,09 variieren. Zu bedenken ist jedoch, dass die Messungen zumindest durch einen systematischen Fehler behaftet sind und somit nur als Hinweis zu werten sind.

Fazit Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Abscheidung von ATO-Pulvern auf diesem Wege möglich ist. Es werden Produkte erhalten, die in der Cassiterit-Struktur kristallisieren und blau gefärbt sind. Die mittleren Partikelgrößen durchlaufen bei Erhöhung der Reaktionstemperatur ein lokales Minimum bei 1100 °C. Die im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1200 °C gebildeten Pulver liegen aggregiert vor, wobei mit ansteigender Temperatur die Tendenz zur Abnahme der Aggregation besteht. Die im Rahmen der Analysen bestimmten Dotierungsgrade betragen zwischen 2 At% und 3 At%, sind jedoch Schwankungen unterworfen.

Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass der modifizierte Prozess die Herstellung von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Pulvern zugänglich macht. Durch die Verwendung der Elemente Zinn und Brom eröffnet

sich die Möglichkeit zur kostengünstigen *in-situ*-Darstellung des Precursors SnBr_4 , woraus ein Kosteneinsparpotential resultiert. Eine weitere Optimierung der Prozessbedingungen sollte eine Verbesserung der physikalischen Produkteigenschaften mit sich bringen. Sollte dies gelingen, könnte hierauf ein Upscaling erfolgen. Hierfür spricht auch, dass dieser Prozess auch die Darstellung weiterer dotierter Zinnoxide, als Beispiel sei in diesem Zusammenhang auf FTO verwiesen, eröffnet.

Kapitel 6

Aluminium-dotiertes Zinkoxid

ZnO:Al

6.1 Motivation und Zielsetzung

Im Focus dieses Kapitels steht die Abscheidung Partikeln aus Aluminium-dotiertem Zinkoxid aus der Gasphase.

Die Motivation zur Herstellung dieser TCO-Pulver ergibt sich aus der Tatsache, dass Zinkoxid-Pulver ein vielfach verwendeter Inhaltsstoff von industriellen Massenprodukten ist. Eine Hauptanwendung ist die Verwendung als Verstärkerfüllstoff. Weiterhin dient es als Vulkanisationszusatz in der kautschukverarbeitenden Industrie, während ein weiterer Teil, bedingt durch die dem Zinkoxid eigene Ungiftigkeit und der antiseptischen Wirkung in der kosmetischen und medizinischen Industrie Anwendung findet. Neben diesen Verwendungen wird es auch als Weißpigment (Zinkweiß) genutzt. In der Halbleitertechnik sind Zinkoxid und Aluminium-dotiertes Zinkoxid im Bereich der Solarzellen, Leuchtdioden und Dünnschichttransistoren (TFTs) etablierte Materialien.

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 angeführt, werden im Rahmen von Chemical-Vapour-Synthesis-Prozessen zumeist metallorganische Precursoren verwendet [167, 168, 170]. Die Probleme bei der Nutzung dieser Vorläuferverbindungen ergeben sich aus einer möglichen Verunreinigung des Produktes mit Kohlenstoff, sowie der oftmals unzureichenden Verdampfung dieser Verbindungen, die häufig zur Zersetzung neigen. Hinsichtlich der abzuschheidenden Produktmenge ist diese durch zwei Faktoren begrenzt: Neben der Menge an verdampfendem Precursor wird die Produktmenge auch durch die Konzentrationen von Precursor und Oxidationsmittel limitiert, da diese so zu wählen sind, dass eine unkontrollierte Entzündung der metallorganischen Verbindung zu vermeiden ist. Die Handhabbar-

keit von zinkorganischen Verbindungen ist oftmals erschwert, da diese pyrophor und giftig sind. Die Beschaffungskosten sind je nach Verbindung unterschiedlich. So sind die Acetate und Acetylacetonate günstig zu erwerben, während reine Organo-Zink-Verbindungen wie beispielsweise Dimethyl- und Diethylzink hohe Kosten verursachen.

In hier nicht näher beschriebenen Vorversuchen zu dieser Arbeit wurde die Umsetzung von Zinkacetat und Zink-acetylacetonat mit Sauerstoff bei verschiedenen Abscheidungs-temperaturen untersucht. Die Produktmengen waren jedoch sehr gering, während eine Erhöhung des Precursor-Dampfdruckes entweder dessen Zersetzung förderte, oder aber eine Entzündung des organischen Materials im Heißwandreaktor herbeiführte.

Vor diesem Hintergrund soll im Rahmen einer Machbarkeitsstudie ein Verfahren zur Gasphasenabscheidung von Zinkoxid-Pulvern entwickelt werden, bei dem, neben der Abscheidung von reinem Zinkoxid, auch die Dotierung mit ein bis zwei chemischen Elementen ermöglicht wird. Als Zink-Precursor dient metallisches Zink, das mit Sauerstoff zum Zinkoxid umgesetzt wird. Diese Reaktion wird als „Französisches Verfahren“ bezeichnet. In der Literatur ist auf diesem Wege die Herstellung von nanokristallinem, nadelförmigem Zinkoxid bekannt, wobei die Enden von jeweils vier Nadeln einen Tetraeder aufspannen [171].

Ein Aspekt der Arbeiten zielt auf die Abscheidung von möglichst sphärischen, nanokristallinen Zinkoxid-Partikeln aus der Gasphase ab. Das Interesse an Zinkoxid mit sphärischer Morphologie ergibt sich aus der Tatsache, dass nanokristallines nadelförmiges Zinkoxid im Verdacht steht, ähnlich wie Asbest zu wirken und so beispielsweise Lungenzellen ernsthaft schädigen zu können. Die Toxizität beruht somit auf der Morphologie des Materials, nicht auf dessen chemischen Eigenschaften.

Nach Erreichen dieses ersten Zieles wird der Focus auf die Dotierung mit Aluminium gelenkt. Hierzu werden verschiedene Precursoren wie Aluminium(III)-chlorid und Aluminium(III)-bromid, aber auch Aluminium(III)-acetylacetonat hinsichtlich ihrer Eignung untersucht.

Das Fernziel dieser Untersuchungen ist eine Ausdehnung des Verfahrens auf die Herstellung einer Vielzahl dotierter Zinkoxid-Partikel. Die hier vorgestellten Untersuchungen sind somit als erster Schritt in diese Richtung zu betrachten.

6.2 Einführende Betrachtungen

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben. Im Anschluss werden die thermodynamischen Gegebenheiten erörtert.

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Französische Verfahren dahingehend modifiziert werden,

dass die Herstellung von Aluminium-dotiertem Zinkoxid zugänglich wird. In der Literatur beschreibt BASCA die Herstellung von nadelförmigem Zinkoxid durch Reaktion von Zinkdampf mit Sauerstoff im Heißwandreaktor bei 900 °C, wobei jeweils vier Zinkoxid-Nadeln einen Tetraeder aufspannen. Bei Temperaturen zwischen 750 °C und 900 °C konnten Partikelgemische mit nadelartiger und sphärischer Morphologie erhalten werden, während bei tieferen Temperaturen vorwiegend sphärische Morphologie erhalten wurde [171]. Die abgeschiedenen Produktmengen sind hierbei jedoch gering. In der Arbeitsgruppe BINNEWIES wurde die Abscheidung von Zinkoxid-Partikeln bisher in zwei Vorarbeiten untersucht. Im Rahmen dieser Versuche wurden sowohl metallorganische Precursoren wie Diethylzink, Zinkacetat und Zink-acetylacetonat, als auch metallisches Zink verwendet [225, 213]. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zinkoxid-Synthese aus metallorganischen Precursoren möglich ist, jedoch sind die abgeschiedenen Produktmengen aufgrund kleiner Dampfdrücke der Precursoren gering. Zusätzlich neigen die Precursoren bei der Verdampfung zur Zersetzung, so dass die Zusammensetzung des Precursors während des Versuches einer stetigen Änderung unterworfen ist. Die Zinkoxid-Partikel unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Morphologie deutlich, so werden abhängig vom Precursor Plättchen, aber auch eher sphärische Partikel generiert. Diese sphärischen Partikel können sich zu Aggregaten anordnen, die wiederum beispielsweise einen kugelartigen Habitus aufweisen [213]. Die Umsetzung von Zink-Dampf mit Sauerstoff wurde im Temperaturbereich zwischen 725 °C und 875 °C untersucht. Die hieraus erhaltenen Produkte kristallisieren als nadelförmige Wurtzit-Partikel. Die Dimensionen der Nadeln können durch Variation von Reaktionsparametern wie Strömungsgeschwindigkeit, Abscheidungstemperatur und Sauerstoff-Anteil im Reaktionsgemisch beeinflusst werden.

Die Umsetzung der oftmals in anderen Gasphasenabscheidungsreaktionen verwendeten Metallhalogenide ist auf die Herstellung von Zinkoxid nur bedingt anwendbar, da Zink(II)-chlorid zwar sehr gut verdampfbar ist, jedoch ist die Umsetzung mit Sauerstoff thermodynamisch nicht begünstigt. Anhand von Vorversuchen im Heißwandreaktor konnte dies bestätigt werden. Die analoge Umsetzung mit Zink(II)-bromid ist ebenfalls thermodynamisch nicht begünstigt. Mit Zinkiodid hingegen ist die Umsetzung mit Sauerstoff zum Zinkoxid möglich. Es ergibt sich hierbei das Problem, dass das Zinkoxid mit Iod verunreinigt ist, welches beispielsweise durch nachträgliche Sublimation zu entfernen ist. Vor dem Hintergrund dieser bei den Zinkhalogeniden auftretenden Probleme wird die Herstellung von Zinkoxid durch Reaktion von Zink-Dampf mit Sauerstoff durchgeführt. Die Umsetzung findet nach Gleichung 6.1 statt.

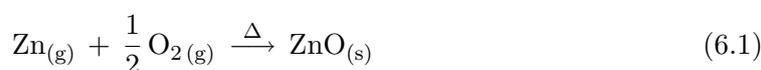


Tabelle 6.1: Freie Reaktionsenthalpien und thermodynamische Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion nach Gleichung 6.1 bei verschiedenen Temperaturen nach [214]

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$\Delta G_{\text{R}}(\vartheta)/\text{kJ mol}^{-1}$	K
800	-247,4	$1,4 \cdot 10^{16}$
850	-243,2	$8,9 \cdot 10^{14}$
900	-239,2	$7,6 \cdot 10^{13}$
950	-235,1	$8,5 \cdot 10^{12}$
1000	-231,1	$1,2 \cdot 10^{12}$

In Tabelle 6.1 sind Freie Reaktionsenthalpien und thermodynamische Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Reaktionstemperaturen von 800 °C bis 1000 °C dargestellt. Die Werte zeigen, dass die Synthese aus thermodynamischen Gesichtspunkten begünstigt ist, also im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion durchführbar sein sollte. Hinsichtlich der Dotierung mit Aluminium ist zu beachten, dass die Substitution von Zink im Kristallgitter des Zinkoxides in Konkurrenz zur Bildung von Al_2O_3 steht [1]. Thermodynamische Betrachtungen lassen vermuten, dass die Bildung von Aluminiumoxid mit einer Freien Reaktionsenthalpie von $-346,5 \text{ kJ/mol}$ bei 1000 °C hierbei bevorzugt ist [214]. Zur Vermeidung der Abscheidung von Al_2O_3 sollte der Versuchsaufbau so beschaffen sein, dass die Aluminium- und Zink-Spezies möglichst ideal vermischt sind, so dass eine hohe lokale Konzentrierung des Aluminiums vermieden wird. Anschließend findet die Umsetzung des Gemisches aus Zink- und Aluminium-Spezies mit Sauerstoff statt. Vor dem Hintergrund, dass sich nur eine geringe Menge an Aluminium in der Gasphase befindet, sollte eine Substitution des Zinks im Zinkoxid durch Aluminium möglich sein. Als Dotierungs-Precursoren werden Aluminium(III)-chlorid, Aluminium(III)-bromid sowie als metallorganischer Precursor Aluminium(III)-acetylacetonat untersucht.

In Abbildung 6.1 ist die Dampfdruckkurve von Zink nach Gleichung 6.2 gezeigt [226].

$$\lg\left(\frac{p}{\text{torr}}\right) = 12,003 - \frac{6,670 \cdot 10^3 \text{ K}}{T} - 1,1265 \lg\left(\frac{T}{\text{K}}\right) \quad (6.2)$$

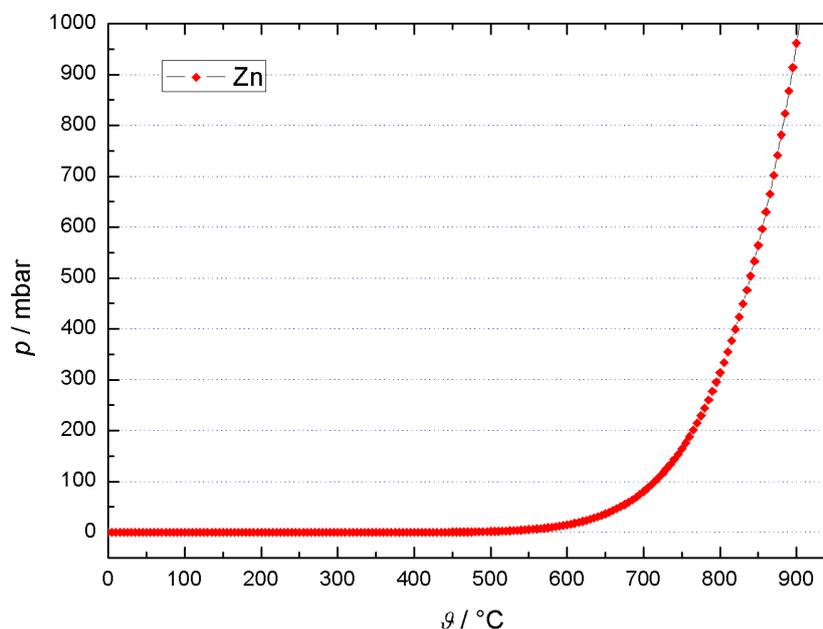


Abbildung 6.1: Dampfdruckkurve von Zink nach Gleichung 6.2

6.3 Versuchsdurchführung

Die Versuche werden in der auf Seite 83 in Abbildung 3.5 gezeigten Apparatur 4 durchgeführt.

Der auf einem Quarz-Stab befestigte Tiegel 12 wird, mit Zink-Stäben (10 g, 152,9 mmol) befüllt, in das Quarz-Reaktionsrohr 13 auf Höhe der oberen Heizzone gebracht. Hierbei ist darauf zu achten, dass sich das Quarz-Einleitungsrohr 10 neben dem Tiegel befindet und dass dessen Öffnung mit der Unterkante des Tiegels abschließt. Die beiden unteren Heizzonen des vertikal angeordneten Heißwand-Strömungsrohrreaktors 11 werden im Argon-Strom von 1 - 2 L/h auf die Reaktionstemperatur 1000 °C aufgeheizt. Die zur Verdampfung des Zinks genutzte obere Zone des Reaktors wird auf Temperaturen zwischen 800 °C und 900 °C, je nach dem angestrebten Dampfdruck des Zinks aufgeheizt. Die Temperaturen der horizontal angeordneten Reaktoren 5 und 7 werden ebenfalls auf Temperaturen zwischen 70 °C und 200 °C geregelt. Nach Erreichen der Temperaturen werden die Keramik-Schiffchen mit den Aluminium-Precursoren in die Heißwandreaktoren 5 und 7 eingebracht. Die Verdampfung von Aluminium(III)-acetylacetonat (1,5 g; 4,6 mmol) erfolgt aus Reaktor 5, während die Sublimation von Aluminium(III)-chlorid (1,5 g; 11,2 mmol) oder auch Aluminium(III)-bromid (1,5 g; 5,6 mmol) aus Reaktor 7 erfolgt. Hierbei sind mehrere Kom-

inationen der Precursoren möglich. Zur Herstellung von undotiertem Zinkoxid wird keiner der Reaktoren mit Vorläuferverbindungen beschickt, die Temperaturen der Reaktoren werden zwecks Vortemperierung der Prozessgase auf 200 °C geregelt. Eine zweite Möglichkeit ist die Verwendung eines Precursors, wobei die Temperatur des jeweils nicht beschickten Reaktors wiederum auf 200 °C geregelt wird, während als dritte Variante beide Reaktoren mit den Precursoren beschickt sind.

Bei Erreichen einer Temperatur von 500 °C im Reaktor 11 wird ein Sauerstoff-Strom von etwa 1 - 2 L/h mithilfe von SDM 2 eingestellt und die freie Oberfläche der Quarz-Reaktionsrohre zwischen den Reaktoren 5, 7 und 11 mit einem Heizband auf 200 °C temperiert. Dies dient zur Vermeidung einer Auskondensation der Precursoren während des Versuches. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur im Abscheidungsreaktor 11 werden die Volumenströme der Prozessgase Argon und Sauerstoff mithilfe der Schwebekörperdurchflussmesser 1, 2 und 3 auf die jeweils angestrebten Werte zwischen 10 L/h und 40 L/h eingestellt. Nach einer Reaktionszeit von 60 min werden die Reaktoren und das Heizband ausgeschaltet und die Volumenströme der Gase auf etwa 1 - 2 L/h zurückgeregelt. Dies hat den Zweck, eine weitere Precursor-Zufuhr zu unterbinden, da diese nicht aus den noch heißen Reaktoren entfernt werden können. Nachdem die Reaktoren im Gasstrom abgekühlt sind, werden die mit Produkt gefüllten Vorlagekolben 14 und 15 im Argon-Strom von der Apparatur getrennt. Eventuell auf den Produkten adsorbierte, gasförmige Nebenprodukte werden für 60 min bei einem verminderten Druck von etwa 10^{-2} mbar entfernt.

6.3.1 Versuchssequenzen

Dieser Abschnitt dient der Vorstellung der jeweils durchgeführten Versuchssequenzen. Die Versuche unterteilen sich in zwei Sequenzen, wobei in der Ersten das Ziel verfolgt wird, unter Verwendung von Zink-Dampf Zinkoxid mit möglichst sphärischem Habitus herzustellen. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von AlCl_3 zum Gasphasengemisch keine Aluminium-Dotierung des Zinkoxids zur Folge hat, aber eine Möglichkeit zur Darstellung von sphärischem Zinkoxid bietet. Der wichtigste Aspekt in dieser Sequenz ist die Generierung Partikeln, die sich zum Einen durch einen möglichst sphärischen Habitus auszeichnen und zum Anderen möglichst kleine Partikelgrößen aufweisen. Auf diesem Wege soll eine Vorgehensweise gefunden werden, mit der die Herstellung von Zinkoxid-Partikeln mit nicht-nadelförmigem Habitus durch die Umsetzung von Zink-Dampf mit Sauerstoff zugänglich wird. Hierzu werden Versuchsreihen durchgeführt, die sich untereinander hinsichtlich eines Parameters unterscheiden. Innerhalb einer Reihe werden die Temperaturen in der oberen Zone des Abscheidungsreaktors, also der Verdampfungszone des Zinks zwischen 800 °C und 900 °C variiert. Weitere zu variiierenden Parameter sind die

Temperaturen in den Reaktoren 5 und 7, sowie die Volumenströme der Prozessgase Argon und Sauerstoff. Durch diese Arbeitsweise wird von den Versuchen eine Matrix aufgespannt, aus denen Tendenzen zur Bildung von möglichst, den eingangs geschilderten Anforderungen genügenden, Zinkoxid-Pulvern zugänglich werden sollten. Die Versuche werden unter Verwendung von Aluminium(III)-chlorid oder Aluminium(III)-bromid als zusätzliche Precursoren durchgeführt.

In der zweiten Versuchssequenz besteht das Hauptziel in der Implementierung einer idealerweise gleichmäßigen Dotierung mit Aluminium unter Verwendung von Aluminium(III)-acetylacetonat als Dotierungs-Precursor. Hierbei werden die optimalsten Bedingungen des ersten Versuchsfeldes genutzt. Durch Variation der Temperatur des Aluminium-acetylacetonates sollen Produkte mit verschiedenen Dotierungsgraden erzeugt werden.

6.3.2 Versuche mit Aluminium(III)-chlorid und Aluminium(III)-bromid

Im Rahmen der Abscheidung von Zinkoxid durch Umsetzung von Zink-Dampf mit Sauerstoff in Anwesenheit von Aluminium(III)-chlorid wird eine Vielzahl an Versuchen durchgeführt auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Die Versuche gliedern sich in Reihen von jeweils vier Versuchen, die sich hinsichtlich der Temperatur in der oberen Reaktionszone des Abscheidungsreaktors unterscheiden, in der das Zink verdampft wird. Die Verdampfung wird bei vier Temperaturen von 800 °C, 850 °C, 875 °C und 900 °C durchgeführt. Diese Temperaturen decken ein Spektrum der Dampfdrücke von 300 mbar bis nahezu 1 bar ab. Als weitere Reaktionsparameter werden die Volumenströme der Prozess-

Tabelle 6.2: Reaktionsparameter der Versuchsreihe ZnAl-V

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}}/^{\circ}\text{C}$	$p_{\text{Zn}}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{AlCl}_3}/^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_{\text{R}}/^{\circ}\text{C}$
ZnAl-V-01	800	314	70	1000
ZnAl-V-02	850	564	70	1000
ZnAl-V-04	875	741	70	1000
ZnAl-V-03	900	962	70	1000

gase Argon und Sauerstoff im Bereich zwischen 10 L/h und 40 L/h variiert, während die Verdampfungstemperatur des Aluminiumchlorides auf die Werte 70 °C, 100 °C und 130 °C eingestellt wird. Die Durchführung der jeweiligen Versuche entspricht dem auf Seite 198 beschriebenen Procedere. In Tabelle 6.2 sind die Reaktionsparameter der Versuchsreihe ZnAl-V gezeigt, deren Resultate im Abschnitt 6.4.1 exemplarisch vorgestellt werden. Die Vorstellung weiterer Versuche mit AlCl₃ unterbleibt.

Den zweiten Teil dieser Versuchssequenz bilden Versuche zur Umsetzung von Zinkdampf

mit Sauerstoff in Anwesenheit von Aluminium(III)-bromid. Die Verwendung dieser Verbindung erklärt sich aus der Tatsache, dass sie einen geringeren Dampfdruck aufweist und somit hinsichtlich ihrer Gasphasenkonzentration besser als AlCl_3 kontrollierbar ist. Vor dem Hintergrund, dass nur geringe Mengen der Substanz bei der Synthese benötigt werden, ist somit der geringere Dampfdruck von Vorteil. Da mit steigender Strömungsgeschwindigkeit eine Verbesserung der Durchmischung der Precursoren zu erwarten ist, werden die Volumenströme der Prozessgase Argon und Sauerstoff auf jeweils 40 L/h reguliert so dass der Gesamt-Volumenstrom im Reaktor 120 L/h beträgt. In Tabelle 6.3 sind alle weiteren Parameter der in diesem Stoffsystem durchgeführten Versuche dargestellt. Zur Herausar-

Tabelle 6.3: Reaktionsparameter der Versuchsreihen ZnAl-X und ZnAl-Y

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}}/^\circ\text{C}$	$p_{\text{Zn}}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{AlBr}_3}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$
ZnAl-X-01	800	314	100	1000
ZnAl-X-02	850	564	100	1000
ZnAl-X-04	875	741	100	1000
ZnAl-X-03	900	962	100	1000
ZnAl-Y-01	800	314	70	1000
ZnAl-Y-02	850	564	70	1000
ZnAl-Y-04	875	741	70	1000
ZnAl-Y-03	900	962	70	1000

beitung und Verdeutlichung von Effekten einer solchen Umsetzung mit AlCl_3 und AlBr_3 wird eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, deren Produkte analog synthetisiert, jedoch aus undotiertem Zinkoxid bestehen. Die Reaktionsparameter der Reihe unterscheiden sich lediglich durch Abwesenheit der Aluminium-Spezies, während alle weiteren Versuchsbedingungen denen der Reihen ZnAl-V, ZnAl-X und ZnAl-Y entsprechen. In Tabelle 6.4 sind die Versuchsbezeichnungen und Parameter aufgeführt.

Tabelle 6.4: Reaktionsparameter der Versuchsreihe Zn-D

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}}/^\circ\text{C}$	$p_{\text{Zn}}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^\circ\text{C}$
Zn-D-01	800	314	1000
Zn-D-02	850	564	1000
Zn-D-04	875	741	1000
Zn-D-03	900	962	1000

6.3.3 Versuche mit Zink, Sauerstoff, Aluminium(III)-bromid und Aluminium-acetylacetonat

Das Ziel dieser Versuchssequenz besteht in der Herstellung von Aluminium-dotiertem Zinkoxid. Hierzu werden auf Basis der, in Abschnitt 6.4.1 gezeigten Ergebnisse, Versuche mit Aluminium(III)-bromid und Aluminium(III)-acetylacetonat als weiterem Precursor durchgeführt. Das Ziel ist die Herstellung von maßgeschneiderten Zinkoxid-Partikeln bei denen sowohl Morphologie, als auch elektrische Leitfähigkeit bei der Herstellung beeinflusst werden können.

In Tabelle 6.5 sind die Versuchsparameter der Reihen ZnAlAc-B und ZnAlAc-C gezeigt. Die Versuchsreihen unterscheiden sich dahingehend, dass die Temperatur des Aluminium-acetylacetonates variiert wird. Die Volumenströme der Prozessgase Argon und Sauerstoff

Tabelle 6.5: Reaktionsparameter der Versuchsreihen ZnAlAc-B und ZnAlAc-C

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}}/^{\circ}\text{C}$	$p_{\text{Zn}}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{AlBr}_3}/^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_{\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3}/^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_{\text{R}}/^{\circ}\text{C}$
ZnAlAc-B-01	800	314	100	100	1000
ZnAlAc-B-02	850	564	100	100	1000
ZnAlAc-B-04	875	741	100	100	1000
ZnAlAc-B-03	900	962	100	100	1000
ZnAlAc-C-01	800	314	100	125	1000
ZnAlAc-C-02	850	564	100	125	1000
ZnAlAc-C-04	875	741	100	125	1000
ZnAlAc-C-03	900	962	100	125	1000

werden analog zu den Parametern der vorher vorgestellten Versuchsreihen auf jeweils 40 L/h geregelt.

Zu Vergleichszwecken wird eine weitere Versuchsreihe mit der Bezeichnung ZnAlAc-A durchgeführt, bei der kein Aluminium(III)-bromid verdampft wird, sondern lediglich Aluminium-acetylacetonat als Aluminium-Precursor dient. Wie aus Tabelle 6.6 ersichtlich ist, ent-

Tabelle 6.6: Reaktionsparameter der Versuchsreihe ZnAlAc-A

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}}/^{\circ}\text{C}$	$p_{\text{Zn}}/\text{mbar}$	$\vartheta_{\text{R}}/^{\circ}\text{C}$
ZnAlAc-A-01	800	314	1000
ZnAlAc-A-02	850	564	1000
ZnAlAc-A-03	900	962	1000

spricht die bei den Versuchen eingestellte Temperatur des Aluminium-acetylacetonates der in der Reihe ZnAlAc-B gewählt.

6.4 Resultate

6.4.1 Umsetzungen von Zink mit Sauerstoff und Aluminiumhalogeniden

In diesem Abschnitt werden die Resultate der Umsetzungen von Zink-Dampf mit Sauerstoff und gasförmigen Aluminiumhalogeniden vorgestellt.

Versuche mit Aluminium(III)-chlorid

Erste Reaktionen wurden im System Zink/Sauerstoff/Aluminiumchlorid durchgeführt. Die hieraus erhaltenen Resultate sind nicht eindeutig. So zeigte es sich, dass während der Synthese Pulver abgeschieden wurden. Nach Beendigung der Versuche wurden auf den Produkten physisorbierte Nebenprodukte für eine Dauer von 60 min bei vermindertem Druck von etwa 10^{-2} mbar entfernt. Unabhängig von den jeweiligen Versuchsparametern zeigten diese Pulver bei Luftkontakt teilweise eine Tendenz zur Verflüssigung unter Ausbildung pastöser Massen. Mit steigendem Dampfdruck des Zinks innerhalb einer Versuchsreihe erfährt dieser Einfluss eine Zurückdrängung. Vermutlich enthalten die Produkte Spuren von AlCl_3 und ZnCl_2 , die im Kontakt mit Luftfeuchtigkeit HCl bilden. Vermutlich wird so das Zinkoxid partiell aufgelöst. Zum Nachweis der Bildung von ZnCl_2 während der Synthese wurde ein Versuch in der im Abschnitt 2.5.4 beschriebenen Kopplung aus KNUDSEN-Zelle und Massenspektrometer durchgeführt. Hierzu wurde metallisches Zink auf 400°C in der Zelle erhitzt und mit AlCl_3 -Dampf überströmt. Das im Anhang B gezeigte Massenspektrum bestätigt zum Einen die Bildung von ZnCl_2 und zum Anderen das Vorhandensein von Cl_2 , HCl und AlCl_3 im Gasphasengemisch. Die Bildung der Hydrolyse-Produkte von AlCl_3 und ZnCl_2 erklärt sich über Spuren von adsorbiertem Wasser im Versuchsaufbau.

Röntgenographische Untersuchung der in der Partikelsynthese dargestellten Materialien zeigen die Entstehung von Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur. Bei geringen Dampfdrücken des Zinks werden teilweise noch zusätzliche Reflexe gefunden, die auf Verbindungen aus dem System Aluminium/Sauerstoff/Chlor hindeuten, aber nicht eindeutig zugeordnet werden können. In Abbildung 6.2 sind exemplarisch zwei Röntgen-Pulverdiffraktogramme von so erhaltenen Produkten gezeigt. Im Beugungsdiagramm des aus ZnAl-V-03 erhaltenen Produktes sind allein die Reflexe des Wurtzits zu finden, während im Diffraktogramm des Produktes ZnAl-V-01 noch weitere Reflexe zu sehen sind. Wie bereits erwähnt, können diese durch Vergleich mit Literaturdaten nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Reflexpo-

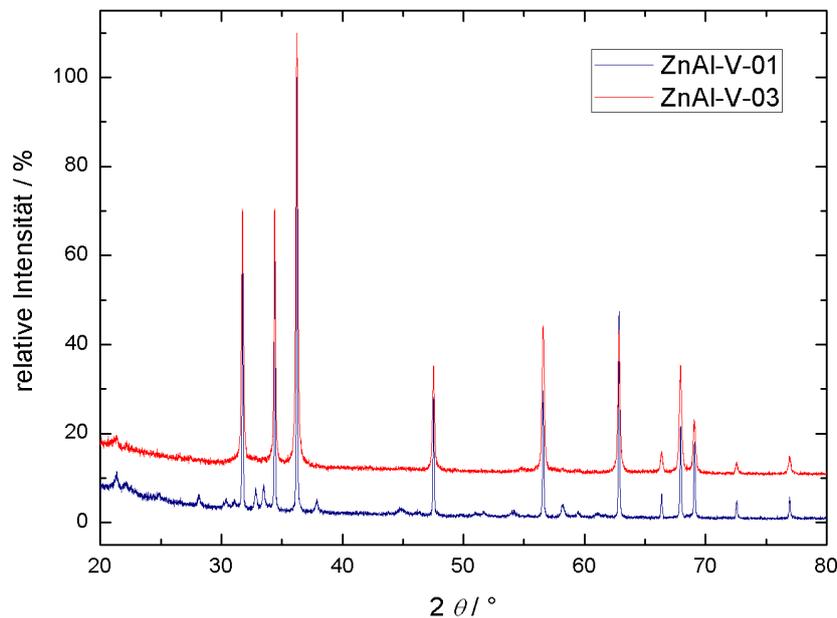


Abbildung 6.2: Röntgenbeugungsdiagramme der Produkte aus den Versuchen ZnAl-V-01 und ZnAl-V-03

sitionen deuten jedoch auf Oxide, Chloride oder Oxidchloride des Aluminiums hin. Auch die Anzahl der, die Reflexe verursachenden röntgenographischen Phasen ist nicht identifizierbar.

Die Untersuchungen im REM zeigen, dass die unter Verwendung von AlCl_3 dargestellten Produkte teilweise aus sehr stark verwachsenen Strukturen bestehen, bei denen die Primärpartikel nur noch zu erahnen sind. In Abbildung 6.3 sind exemplarisch REM-Aufnahmen von zwei dieser Produkte zu sehen: zum Einen ein stark verwachsenes Produkt aus dem Versuch ZnAl-V-01 sowie das aus Versuch ZnAl-V-03 erhaltene Produkt. Dieses letztere Produkt zeigt hinsichtlich der Morphologie für die mit AlCl_3 hergestellten Materialien einen geringen Aggregationsgrad, obwohl deutlich zu erkennen ist, dass keine einzelnen Partikel vorliegen sondern stattdessen ein kompaktes Partikel-Netzwerk zu sehen ist. Die EDX-Analysen der Produkte zeigen, dass unabhängig von den jeweiligen Versuchsbedingungen nahezu kein Aluminium in den Proben enthalten ist. Die Werte der Stoffmengenanteile von Aluminium werden unter 1% gefunden. Als Verunreinigungen werden Silicium und Chlor in den Proben nachgewiesen. Das Vorhandensein von Silicium erklärt sich durch Herauslösen aus dem Reaktormaterial Quarz, während das Chlor vermutlich aus dem Aluminiumchlorid resultiert. Gerade bei stark verwachsenen Produkten

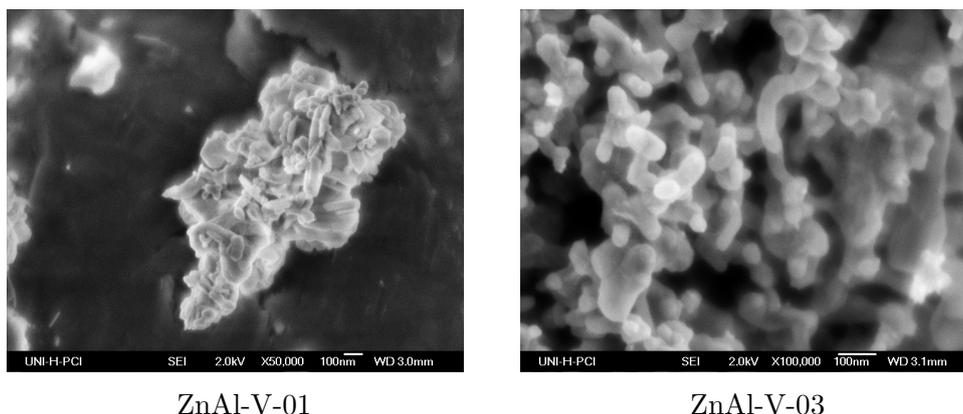


Abbildung 6.3: REM-Bilder der Produkte ZnAl-V-01 und ZnAl-V-03

kann der Chlorgehalt recht hohe Werte annehmen, so ist beträgt er für das in Abbildung 6.3 gezeigte Produkt ZnAl-V-01 etwa 10 At%. Das Produkt ZnAl-V-03 weist hingegen etwa 5,5 At% Chlor auf. Vor dem Hintergrund, dass die Proben nahezu kein Aluminium enthalten, liegt der Schluss nahe, dass das AlCl_3 nicht der Dotierung dient, sondern vermutlich eine Reaktion mit dem Zink eingeht, wobei die Morphologie des abzuschleudenen Produktes beeinflusst wird. Eventuell kommt es zur Bildung von ZnCl_2 .

Fazit Die Umsetzung von Zink mit Sauerstoff in Anwesenheit von Aluminium-(III)-chlorid im Heißwandreaktor liefert keine Aluminium-dotiertes Zinkoxid. Die so abzuschleudenden Materialien sind stark aggregierte Partikel. Diese Pulver neigen teilweise bei Luftkontakt zur Verflüssigung unter Bildung pastöser Massen. Vermutlich ist dies auf die Bildung von HCl zurückzuführen, das vermutlich durch die Hydrolyse von geringen Mengen an ZnCl_2 oder AlCl_3 bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit gebildet wird und das Zinkoxid partiell auflöst.

Die Versuche zeigen, dass die Herstellung von nicht-nadelförmigem Zinkoxid durch Umsetzung von Zink-Dampf und Sauerstoff möglich ist. Vor dem Hintergrund, dass das Aluminiumhalogenid vermutlich einen starken Einfluss auf die Produktmorphologie ausübt, werden weitere Versuche unter Verwendung von AlBr_3 durchgeführt, da dieser Stoff einen geringeren Dampfdruck aufweist.

Versuche mit Aluminium(III)-bromid

Vor dem Hintergrund der im letzten Abschnitt vorgestellten Ergebnisse ergibt sich der Schluss, dass die Anwesenheit von Aluminiumchlorid bei der Gasphasenabscheidung von Zinkoxid-Partikeln eine den Kristallhabitus beeinflussende Auswirkung hat. Da bei der Umsetzung von Zink-Dampf mit Sauerstoff, wie bereits erwähnt, vorwiegend Zinkoxid-

Nadeln gebildet werden, kann auf Basis dieses Ergebnisses eine Möglichkeit gefunden werden, die Morphologie des Materials durch Zugabe von Aluminium(III)-halogeniden zu beeinflussen und im Idealfall gar zu steuern. Hinsichtlich der Tatsache, dass AlCl_3 einen recht hohen Dampfdruck aufweist, sollte die Reaktion unter Verwendung von AlBr_3 mit niedrigerem Dampfdruck besser zu steuern sein. Nachfolgend sind die Resultate dieser Versuche vorgestellt. Zum Vergleich werden auch die Resultate der analog hergestellten, jedoch undotierten Produkte aus Reihe Zn-D gezeigt.

In Tabelle 6.7 sind die mittleren Partikelgrößen der Produkte gezeigt. Es werden zwei Werte für die Partikelgrößen angegeben, der erste, mit $d_{\text{REM,L}}$ bezeichnete Wert gibt die mittlere Länge der Partikel an, während der zweite Wert $d_{\text{REM,D}}$ Auskunft über die mittleren Durchmesser gibt. Vor dem Hintergrund, dass die Partikel einen nicht-sphärischen Habitus aufweisen, kann eine Bestimmung der mittleren Korngrößen nach SCHERRER nicht erfolgen.

Anhand dieser Resultate zeigen sich hinsichtlich der mittleren Partikelgrößen deutliche

Tabelle 6.7: Mittlere Partikelgrößen der Produkte aus den Versuchsreihen Zn-D, ZnAl-X und ZnAl-Y

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{AlBr}_3}/^\circ\text{C}$	$d_{\text{REM,L}}/\text{nm}$	$d_{\text{REM,D}}/\text{nm}$
Zn-D-01	800	/	91 ± 30	32 ± 11
Zn-D-02	850	/	104 ± 49	30 ± 14
Zn-D-04	875	/	110 ± 35	38 ± 12
Zn-D-03	900	/	159 ± 84	58 ± 43
ZnAl-Y-01	800	70	61 ± 22	34 ± 11
ZnAl-Y-02	850	70	71 ± 19	38 ± 14
ZnAl-Y-04	875	70	84 ± 47	36 ± 13
ZnAl-Y-03	900	70	118 ± 48	44 ± 14
ZnAl-X-01	800	100	48 ± 14	33 ± 7
ZnAl-X-02	850	100	51 ± 26	42 ± 8
ZnAl-X-04	875	100	55 ± 15	44 ± 7
ZnAl-X-03	900	100	59 ± 15	41 ± 7

Tendenzen. Zum Einen ist innerhalb einer Reihe eine Zunahme der mittleren Partikelgröße $d_{\text{REM,L}}$ zu sehen, was vermutlich mit der Konzentrationszunahme an Zink in der Gasphase erklärbar ist. Vor dem Hintergrund, dass dieser Effekt auch bei der undotierten Reihe Zn-D gefunden wird, kann zumindest eine alleinige Verursachung dieses Phänomens durch die variierende Konzentrationen an AlBr_3 in der Gasphase ausgeschlossen werden.

Durch Vergleich der jeweiligen Werte-Tripel der mittleren Partikellängen wird ein weiterer Trend sichtbar. Mit steigender Temperatur des Aluminium(III)-bromides ist eine Abnahme der mittleren Partikellänge zu verzeichnen, dieses Verhalten ist in Abbildung 6.4 nochmals graphisch dargestellt. So wird gezeigt, dass mit steigendem Dampfdruck des

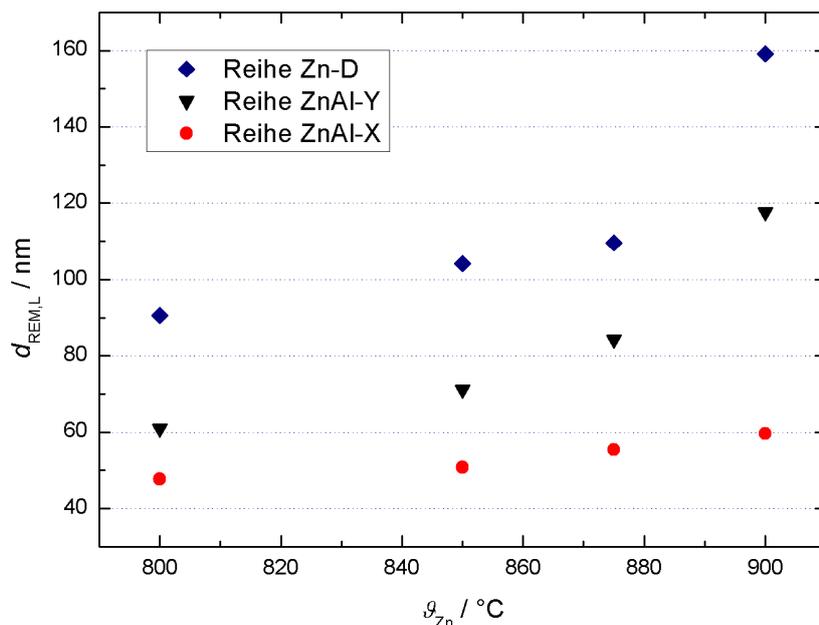


Abbildung 6.4: Mittlere Partikellängen der Produkte der Versuchsreihen Zn-D, ZnAl-Y und ZnAl-X in Abhängigkeit von der Temperatur des Zinks

Zinks Partikel mit zunehmender mittlerer Partikellänge gebildet werden. Der Vergleich der drei Versuchsreihen zeigt, dass dieser Anstieg mit Erhöhung des Dampfdruckes des Aluminiumbromides eine geringere Ausprägung erfährt.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass alle Pulver der Reihe Zn-D als Wurtzit kristallisieren, weitere kristalline Phasen werden nicht gefunden. Die röntgenographischen Untersuchungen der Produkte der Reihen ZnAl-X und ZnAl-Y werden im Zusammenhang mit des EDX-Analysen diskutiert.

Hinsichtlich der Partikelmorphologie werden mit steigendem Aluminium-Anteil in der Gasphase Partikel mit abnehmender mittlerer Länge gebildet. Exemplarisch wird dieser Zusammenhang aus den in Abbildung 6.5 gezeigten REM-Bildern der Produkte Zn-D-03, ZnAl-X-03 und ZnAl-Y-03 deutlich. Zum Vergleich ist rechts unten eine REM-Aufnahme des mit AlCl₃ hergestellten Produktes ZnAl-V-03 beigefügt. Im Vergleich zu den mit AlCl₃

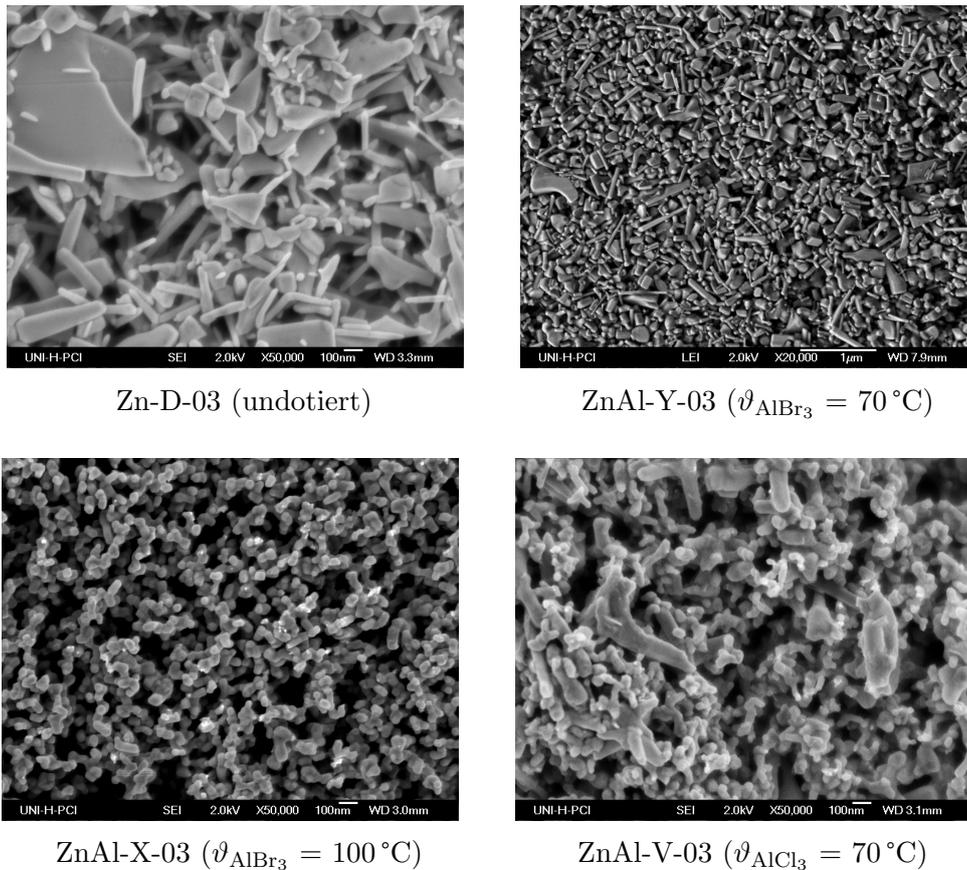


Abbildung 6.5: REM-Bilder von Produkten der Versuche Zn-D-03, ZnAl-Y-03, ZnAl-X-03 und ZnAl-V-03

hergestellten Produkten zeigt sich ein dahingehender Unterschied, dass die Tendenz der Partikel zur Ausbildung verwachsener Strukturen bei Zusatz von AlBr_3 sehr viel geringer ausgeprägt ist. Dies zeigt sich besonders schön durch Vergleich der Produkte ZnAl-V-03 und ZnAl-Y-03, die bei gleichen Reaktionsparametern dargestellt wurden und sich nur durch die verschiedenen Aluminiumhalogenide unterscheiden. Neben diesem Trend fällt auf, dass die Verwendung von AlBr_3 ebenfalls zur Generierung von homogeneren Partikeln beiträgt. Dies zeigt sich dahingehend, dass das undotierte Produkt Zn-D-03 neben nadelförmigen Partikeln auch Plättchen enthält, während eine Zunahme der Temperatur des Aluminiumbromides an eine einheitlichere Partikelmorphologie gekoppelt ist. Der Vergleich der Produkte Zn-D-03 und ZnAl-X-03 demonstriert dies in besonderem Maße. Ein weiteres positives Resultat ergibt sich aus der Beobachtung, dass die Umwandlung der Produkt-Pulver in pastöse Massen nach Luftkontakt bei den mit Aluminium(III)-bromid hergestellten Produkten nicht stattfindet.

Die EDX-Analysen der Produkte zeigen, dass die Pulver neben Zink und Sauerstoff auch

Brom und Aluminium enthalten. Den beiden Versuchsreihen ZnAl-X und ZnAl-Y ist hierbei gemein, dass mit sinkendem Dampfdruck des Zinks im Reaktor vermehrt Aluminium und Brom in den Partikeln gefunden wird. In Tabelle 6.8 ist dies exemplarisch für die Produkte der Reihe ZnAl-X gezeigt. Die Produkte der Reihe ZnAl-Y zeigen ähnliche Ergeb-

Tabelle 6.8: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihe ZnAl-X

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Zn})$	$\chi(\text{Br})$	$\chi(\text{Al})/\chi(\text{Zn})$
ZnAl-X-01	41,5	10,9	0,1	42,3	4,9	0,26
ZnAl-X-02	41,0	9,5	0,2	44,4	4,8	0,20
ZnAl-X-04	41,1	9,9	0,2	43,5	4,8	0,23
ZnAl-X-03	41,9	7,2	0,3	47,2	2,3	0,15

^a

^aAngaben für χ in At%

nisse, jedoch sind die Aluminium- und Brom-Gehalte der Proben entsprechend geringer. Die röntgenographischen Untersuchungen der Produkte zeigen die Bildung von Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur. Im Falle der Produkte der Reihen ZnAl-X sind weitere Reflexe sichtbar, die jedoch, wie bei den mit AlCl_3 hergestellten Produkten, nicht eindeutig identifizierbar sind. In Abbildung 6.6 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte der Reihen ZnAl-X und ZnAl-Y dargestellt. In Kombination mit den aus den EDX-Analysen erhaltenen Resultaten liegt der Schluss nahe, dass es sich um Reflexe von Verbindungen aus dem Stoffsystem Aluminium/Sauerstoff/Brom handelt. Die Bromide, Oxide und Oxidbromide des Aluminiums zeigen zu den gefundenen Reflexen recht ähnliche Röntgenbeugungsdiagramme, doch sind weder die Anzahl der verschiedenen Phasen noch die die Phasen selbst eindeutig identifizierbar. Hieraus kann geschlossen werden, dass vermutlich keine Dotierung des Zinkoxids mit Aluminium erfolgte.

Die spezifische Leitfähigkeit der Produkte Zn-D-03, ZnAl-Y-03 und ZnAl-X-03 wurde mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Weitere Messungen an anderen Pulvern konnten aufgrund zu geringer Produkt-Mengen nicht durchgeführt werden. Die resultierenden spezifischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 6.9 dargestellt. Die Werte zeigen, dass mit steigender Temperatur des Aluminium(III)-bromides die spezifische Leitfähigkeit des Materials absinkt. Es ist zu vermuten, dass diese Änderung der physikalischen Eigenschaften durch die Anwesenheit von Verunreinigungen bedingt ist. So geht die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit mit der durch EDX bestimmten Zunahme der Elemente Aluminium und Brom in den Produkten einher. Weiterhin sind in den Röntgenbeugungsdiagram-

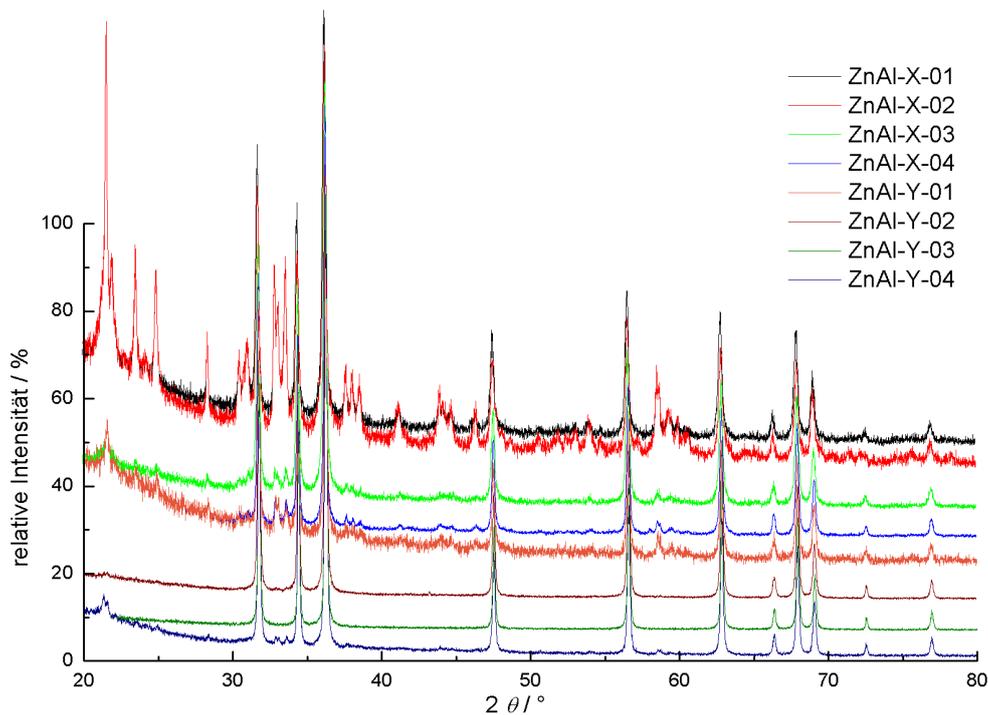


Abbildung 6.6: Röntgenbeugungsdiagramme der Produkte der Versuchsreihen ZnAl-X und ZnAl-Y

men der Produkte mit abnehmender elektrischer Leitfähigkeit die vorher beschriebenen, zusätzlichen Reflexe sichtbar, die vermutlich von aluminiumhaltigen Verunreinigungen des Zinkoxids herrühren. Der Abfall der spezifischen Leitfähigkeit deutet darauf hin, dass auf diesem Wege keine Aluminium-Dotierung des Materials erreicht werden kann, sondern ein gegenteiliger Effekt erzielt wird.

Fazit Das Ziel dieser Versuchsreihen besteht in der Herstellung von Zinkoxid dessen Morphologie durch Zusatz von Aluminium(III)-bromid steuerbar ist. So sollte versucht werden, die nadelförmige Morphologie des Zinkoxides zugunsten eines idealerweise sphärischen Kristallhabitus zu verändern.

Im Rahmen dieser Versuche konnte gezeigt werden, dass eine vermehrte Zugabe von Aluminium(III)-bromid zum Reaktionsgemisch, bestehend aus Zink-Dampf und Sauerstoff, in einem CVS-Prozess eine Abnahme der Länge der zu bildenden Zinkoxid-Nadeln bedingt. Hierbei werden weniger verwachsene Zinkoxid-Strukturen generiert, als das bei der Zugabe von Aluminium(III)-chlorid der Fall ist. Die Bildung pastöser Massen aus den Produktpulvern bei Luftkontakt wird nicht beobachtet. Als nachteilig erweist sich die Tatsache, dass die Produkte mit steigendem Gasphasenanteil an AlBr_3 vermehrt mit Alumi-

Tabelle 6.9: Spezifische Leitfähigkeit der Produkte der Versuche Zn-D-03, ZnAl-Y-03 und ZnAl-X-03

Versuch	$\vartheta_{\text{AlBr}_3}/^\circ\text{C}$	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
Zn-D-03	/	$5 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-7}$
ZnAl-Y-03	70	$2 \cdot 10^{-7} \pm 5 \cdot 10^{-8}$
ZnAl-X-03	100	$4 \cdot 10^{-9} \pm 1 \cdot 10^{-9}$

nium und Brom verunreinigt werden, das durch Desorption bei vermindertem Druck nicht einfach zu entfernen ist. Weiterhin erweist sich eine, vermutlich durch die Anwesenheit dieser Spezies bedingte Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit ebenfalls als nachteilig.

Als wichtigstes Ergebnis zeigt es sich, dass mit dieser Synthesestrategie die Morphologie des Materials steuerbar ist. Im folgendem Abschnitt wird diese Strategie aufgegriffen und soll durch Zusatz von Aluminium-acetylacetonat als weiteren Aluminium-Precursor dahingehend modifiziert werden, dass die elektrische Leitfähigkeit des Zinkoxides eine Steigerung erfährt.

6.4.2 Versuche mit Zink, Sauerstoff, Aluminium(III)-bromid und Aluminium-acetylacetonat

Die Ergebnisse der Versuche zur Gasphasensynthese von Zinkoxid-Partikeln aus Zink-Dampf und Sauerstoff in Anwesenheit von Aluminium(III)-bromid zeigen, dass durch Variation der Zugabe des Aluminiumhalogenides eine Morphologieänderung sowie eine Beeinflussung der Partikelgröße beim Zinkoxid herbeigeführt werden kann. Exemplarische Messungen der elektrischen Leitfähigkeit eröffnen jedoch, dass die Leitfähigkeit des Materials mit steigendem Anteil an Aluminium(III)-bromid in der Gasphase auf Werte unterhalb der des reinen Zinkoxides abnimmt. Gleichzeitig ist dies an eine Verunreinigung des Zinkoxids mit vermutlich aluminiumhaltigen Fremdphasen gekoppelt. In dieser Versuchssequenz soll gezeigt werden, dass die zusätzliche Einbringung von Aluminium-acetylacetonat als weiteren Aluminium-Precursor eine Dotierung des Zinkoxids zum AZO zur Folge hat. Somit sollte die elektrische Leitfähigkeit des Materials über die des undotierten Zinkoxids angehoben werden können.

Zu Beginn wird eine nach den Synthesen zur Versuchsreihe ZnAlAc-C gemachte Beobachtung erwähnt: Nach den Versuchen ist zu bemerken, dass jeweils der obere Teil des Reaktionsrohres bis zum unteren Ende des Sauerstoff-Einleitungsrohres sowie die Außenseite des Zink-Tigels schwarz gefärbt sind. Dies lässt auf die Pyrolyse des Aluminium-acetylacetonats schließen, was wiederum als Indiz für dessen vorherige Verdampfung zu

werten ist. Bei den weiteren Versuchen dieser Sequenz mit niedrigeren Verdampfungstemperaturen für das Acetylacetonat wurde diese Beobachtung nicht gemacht.

Die Resultate der Partikelgrößenbestimmungen sind in Tabelle 6.10 dargestellt. Die mittleren Partikellängen $d_{\text{REM,L}}$ der Produkte der Reihe ZnAlAc-A nehmen mit steigender Temperatur des Zinks zu, während die mittleren Partikeldurchmesser $d_{\text{REM,D}}$ mit steigender Temperatur des Zinks von etwa 28 nm auf 17 nm abnehmen. Dies lässt auf eine

Tabelle 6.10: Mittlere Partikelgrößen der Produkte aus den Versuchsreihen ZnAlAc-A, ZnAlAc-B und ZnAlAc-C

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3}/^\circ\text{C}$	$d_{\text{REM,L}}/\text{nm}$	$d_{\text{REM,D}}/\text{nm}$
ZnAlAc-A-01	800	100	86 ± 36	27 ± 8
ZnAlAc-A-02	850	100	91 ± 22	28 ± 9
ZnAlAc-A-03	900	100	115 ± 59	17 ± 10
ZnAlAc-B-01	800	100	75 ± 35	49 ± 14
ZnAlAc-B-02	850	100	77 ± 55	54 ± 20
ZnAlAc-B-04	875	100	86 ± 26	38 ± 9
ZnAlAc-B-03	900	100	97 ± 64	41 ± 12
ZnAlAc-C-01	800	125	76 ± 22	39 ± 10
ZnAlAc-C-02	850	125	84 ± 43	32 ± 8
ZnAlAc-C-04	875	125	92 ± 25	45 ± 7
ZnAlAc-C-03	900	125	155 ± 64	51 ± 15

vermehrte Zunahme der Bildung von Zinkoxid mit nadelförmigem Kristallhabitus schließen. Dieses Resultat sollte sich auch ergeben, da bei der Umsetzung von Zink mit Sauerstoff in Abwesenheit von Aluminiumhalogeniden Zinkoxid-Nadeln entstehen sollten. Der Vergleich mit den in Tabelle 6.7 gezeigten Partikelgrößen der undotierten Produkte der Reihe Zn-D macht deutlich, dass die Partikel der Reihe ZnAlAc-A geringere Ausdehnungen aufweisen. Es ist zu vermuten, dass dieser Effekt durch das Aluminium-acetylacetonat verursacht wird. Wie auch bei der Versuchsreihe ZnAl-X ergibt sich für die mittleren Partikellängen $d_{\text{REM,L}}$ der noch zusätzlich mit AlBr_3 umgesetzten Produkte eine Tendenz zur Zunahme der mittleren Partikelgrößen mit steigendem Dampfdruck des Zinks. Ein weiterer Trend wird durch Vergleich der mittleren Partikellängen dieser Reihen mit den Produkten der Reihe ZnAl-X deutlich. So wird mit Zunahme der Temperatur des Aluminium-acetylacetonates ein Anwachsen der mittleren Partikellängen gefunden. Der Vergleich der Reihen ZnAlAc-A und ZnAlAc-B zeigt hingegen, dass dieser Größenzuwachs durch Erhöhung des Anteils an Aluminium(III)-bromid am Reaktionsgemisch zurückge-

drängt werden kann.

Hinsichtlich der Produkt-Morphologie zeigt sich mit Zunahme der Temperatur des Aluminium-acetylacetonates eine erneute Tendenz zur Ausbildung von nadelförmigen Partikeln, wie auf den in Abbildung 6.7 gezeigten REM-Aufnahmen der Produkte gut zu erkennen ist. Der

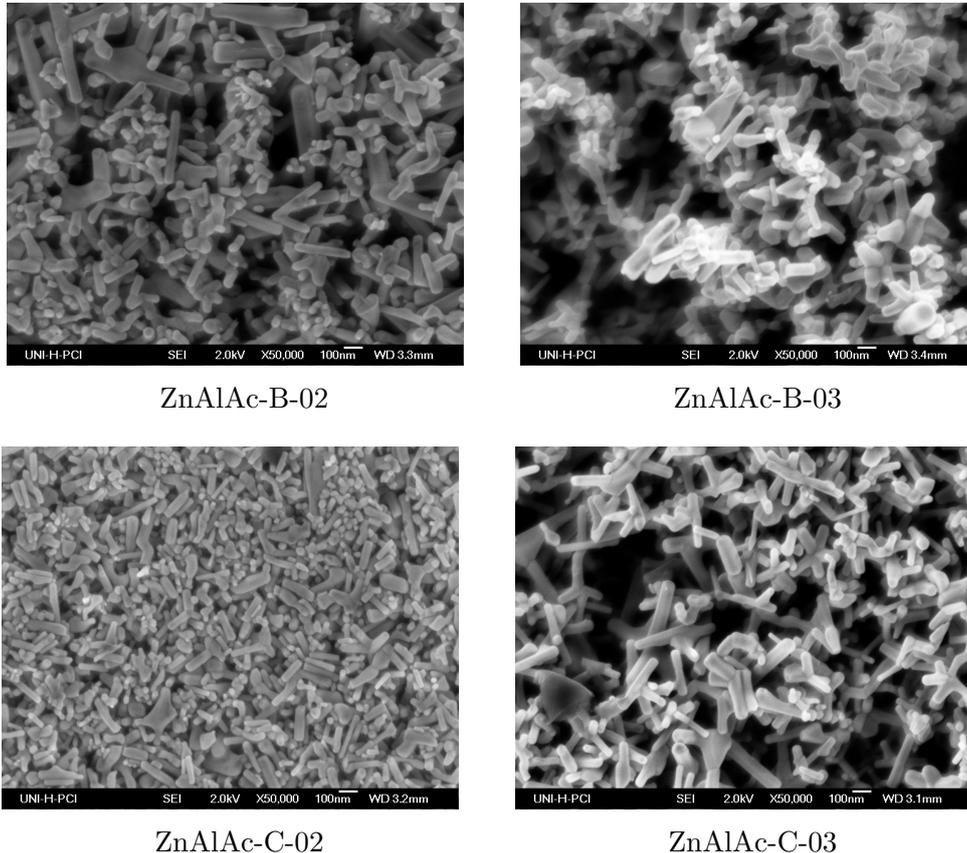


Abbildung 6.7: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihen ZnAlAc-B und ZnAlAc-C

Vergleich dieser Partikel mit den Produkten der Versuchsreihe ZnAl-X zeigt eine deutliche Änderung des Partikelhabitus, obwohl die Temperatur im mit Aluminium(III)-bromid beschickten Reaktor bei allen drei Versuchsreihen gleich ist. Hieraus kann geschlossen werden, dass diese Änderung ein auf das Acetylacetonats zurückzuführender Effekt ist. Die einzelnen Nadeln zeigen teilweise Verwachsungen, jedoch sind diese im Vergleich zu den undotierten Produkten der Versuchsreihe Zn-D eher unregelmäßiger Natur und ähneln weniger dem teilweise plättchenartig anmutenden Partikelhabitus, der beispielsweise in Abbildung 6.5 links oben zu sehen ist.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die Produkte aller Versuchsreihen in der Wurtzit-Struktur kristallisieren. Bei den Produkten ZnAlAc-B-01, ZnAlAc-B-04, ZnAlAc-C-01 und ZnAlAc-C-04 sind weitere Reflexe mit geringen Intensitäten sichtbar.

Die Positionen dieser Spezies sind die gleichen wie bei den in der Produkten der Reihe ZnAl-X. Vor diesem Hintergrund ist auch bei den Versuchen der Reihen ZnAlAc-B und ZnAlAc-C davon auszugehen, dass die Verunreinigungen durch die Anwesenheit von kristallinen Spezies aus dem Stoffsystem Aluminium/Sauerstoff/Brom hervorgerufen wird. Ein Unterschied zur Versuchsreihe ZnAl-X zeigt sich dahingehend, dass die Intensitäten dieser Reflexe in den Pulver-Diffraktogrammen der mit Aluminium-acetylacetonat umgesetzten Versuche deutlich geringer ausfallen. Diese Reflexe werden vermutlich durch das Aluminiumhalogenid oder eines seiner Abbauprodukte verursacht, da sie in den Röntgenbeugungsdiagrammen der Produkte der Reihe ZnAlAc-A fehlen. Diese Reihe wurde unter alleinigem Einsatz von Aluminium-acetylacetonat durchgeführt. Zur exemplarischen Ver-

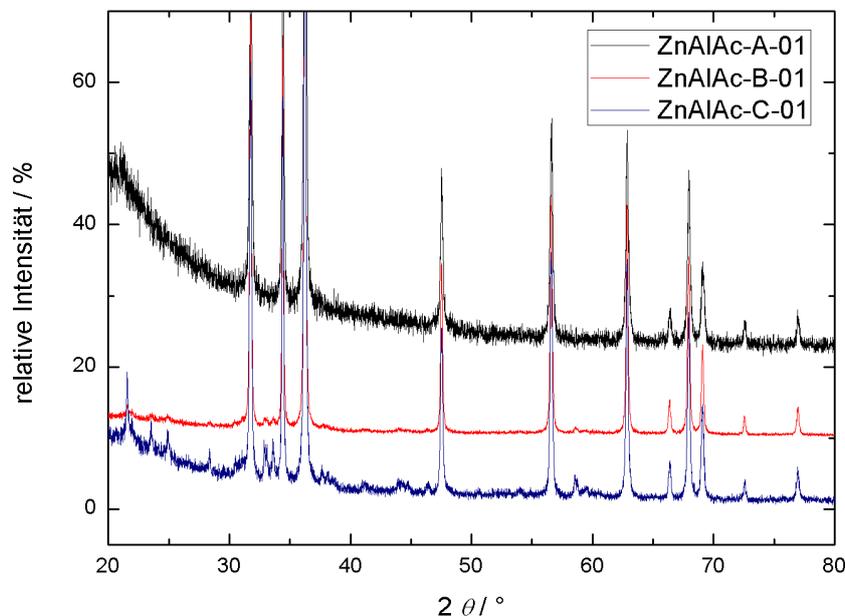


Abbildung 6.8: Röntgenbeugungsdiagramme der Produkte der Versuche ZnAlAc-A-01, ZnAlAc-B-01 und ZnAlAc-C-01

deutlichung sind die Röntgenbeugungsdiagramme der Produkte ZnAlAc-A-01, ZnAlAc-B-01 und ZnAlAc-C-01 in Abbildung 6.8 dargestellt. Auch bei den weiteren Produkten der Reihe ZnAlAc-A werden in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen lediglich die Reflexe des Wurtzits gefunden.

In Tabelle 6.11 sind die Resultate der EDX-Analysen der Produkte der Reihen ZnAlAc-B und ZnAlAc-C dargestellt. Das Produkt ZnAlAc-A-01 konnte aufgrund einer zu geringen Menge nicht analysiert werden. Es zeigt sich bei den Proben, dass deutliche Abweichungen

Tabelle 6.11: Chemische Zusammensetzung der Produkte aus Versuchsreihen ZnAlAc-A, ZnAlAc-B und ZnAlAc-C

Versuch	$\chi(\text{O})$	$\chi(\text{Al})$	$\chi(\text{Si})$	$\chi(\text{Zn})$	$\chi(\text{Br})$
ZnAlAc-A-02	41,4	3,0	0,8	54,9	/
ZnAlAc-A-03	40,8	0,2	0,2	58,8	/
ZnAlAc-B-01	40,1	4,5	0,2	54,9	0,2
ZnAlAc-B-02	39,9	2,1	0,3	56,5	1,4
ZnAlAc-B-04	38,9	5,0	0,2	53,0	3,0
ZnAlAc-B-03	39,7	2,1	0,1	56,5	1,4
ZnAlAc-C-01	39,8	6,67	0,1	49,7	3,7
ZnAlAc-C-02	41,0	1,7	0,3	56,1	0,8
ZnAlAc-C-04	38,8	6,0	0,1	51,7	3,4
ZnAlAc-C-03	40,9	2,9	0,2	54,8	1,3

^a^aAngaben für χ in At%

von der 1:1-Stöchiometrie der Elemente Zink und Sauerstoff im Zinkoxid gefunden werden. Dies ist vermutlich auf die Kalibration der EDX-Einheit zurückzuführen. Weiterhin werden bei den Aluminium-Gehalten der Produkte der Reihen ZnAlAc-B und ZnAlAc-C deutliche Schwankungen der Werte gefunden, was durch die Anwesenheit zweier Aluminium-Precuroren bedingt sein kann. Im Gegensatz hierzu wird bei der Versuchsreihe ZnAlAc-A ein abnehmender Anteil an Aluminium gemessen, was zumindest einen qualitativen Hinweis auf die Entwicklung der Aluminium-Konzentration in den Produkten vermuten lässt. Grundsätzlich ist für alle Produkte anzunehmen, dass diese Aluminium enthalten, leider kann eine quantitative Aussage auf Basis dieser Resultate nicht getroffen werden.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde von den Produkten bestimmt, die in hierfür ausreichender Masse erhalten wurden. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 6.12 angegeben. Zu Vergleichszwecken sind die Werte der bei den jeweils analogen Bedingungen synthetisierten, undotierten Produkte der Versuchsreihe Zn-D aufgeführt. Diese Resultate zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit des Zinkoxids je nach Kombination der im Prozess verwendeten Precursoren beeinflusst werden kann. Das undotierte Produkt des Versuches Zn-D-03 weist eine spezifische Leitfähigkeit von 10^{-7} S/cm auf. Die Produkte ZnAlAc-A-02 und ZnAlAc-A-03 enthalten Aluminium, eingebracht über Aluminium-acetylacetonat und weisen ähnliche Leitfähigkeiten auf. Bei den Produkten der Reihe ZnAlAc-B wurde während der Synthese zusätzlich noch AlBr_3 zugesetzt, die Leitfähigkeit sinkt im Vergleich

Tabelle 6.12: Spezifische Leitfähigkeit ausgewählter Produkte der Versuchsreihen Zn-D, ZnAlAc-A, ZnAlAc-B und ZnAlAc-C

Versuch	$\vartheta_{\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3}/^\circ\text{C}$	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
Zn-D-03	/	$5 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-7}$
ZnAlAc-A-02	100	$7 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-7}$
ZnAlAc-A-03	100	$3 \cdot 10^{-8} \pm 5 \cdot 10^{-9}$
ZnAlAc-B-02	100	$3 \cdot 10^{-9} \pm 1 \cdot 10^{-11}$
ZnAlAc-B-03	100	$3 \cdot 10^{-9} \pm 1 \cdot 10^{-9}$
ZnAlAc-C-02	125	$4 \cdot 10^{-6} \pm 3 \cdot 10^{-6}$
ZnAlAc-C-03	125	$3 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$

zum undotierten Produkt um zwei Größenordnungen ab. In Analogie hierzu zeigen auch die Ergebnisse der Reihen ZnAl-X und ZnAl-Y einen ähnlichen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit bei Zusatz von AlBr_3 . Es ist zu vermuten, dass eine mögliche Steigerung der Leitfähigkeit durch den Einfluss des Halogenides bei diesen Produkten überdeckt wird. Die Resultate der Versuche ZnAlAc-C-02 und ZnAlAc-C-03b hingegen weisen eine um etwa zwei Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit als die undotierten Spezies auf, was als Hinweis auf eine Dotierung des Zinkoxids mit Aluminium gedeutet werden kann. Es ist zu vermuten, dass dieser Effekt durch die Erhöhung der Temperatur des Acetylacetonates und somit einer verstärkten Verdampfung der Verbindung während der Synthese bedingt wird. Da bei diesen Versuchen auch Aluminium(III)-bromid anwesend war, liegt die Vermutung nahe, dass der die elektrische Leitfähigkeit negativ beeinflussende Effekt des Aluminiumbromides so kompensiert wird.

Fazit Die Resultate lassen die Vermutung zu, dass die Aluminium-Dotierung und somit die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit Aluminium(III)-acetylacetonat möglich ist. Aluminiumhalogenide wie AlBr_3 wirken dem entgegen. Dieser negative Effekt kann jedoch durch geschickte Kombination der Precursoren kompensiert werden.

Während die Aluminiumhalogenide den Einfluss haben, die Partikelgrößen des Zinkoxides zu verkleinern, wirkt die Verwendung von Aluminium-acetylacetonat dem entgegen. Die Verwendung dieses metallorganischen Aluminium-Precursors zeigt jedoch im Vergleich zu der alleinigen Umsetzung von Zink-Dampf mit Sauerstoff ebenfalls eine Tendenz zur Verkleinerung der resultierenden Partikel.

Vor dem Hintergrund, dass dies nur erste Ergebnisse sind, sollten weitere Versuche folgen, die die Zusammenhänge deutlicher machen. Dies ist vor allem nötig, da die konstante,

gleichmäßige Verdampfung dreier Precursoren mit dem beschriebenen Versuchsaufbau nur schwer durchführbar ist. Hierbei ist vor allem darauf zu achten, dass die Reaktoren mit einer möglichst gleichmäßig arbeitenden Temperatursteuerung versehen sind, um Temperaturschwankungen und somit Konzentrationsschwankungen der Precursoren vorzubeugen. Ein weiterer Ansatzpunkt besteht in der Übertragung und Erweiterung des Verfahrens zur Herstellung verschiedenster dotierter Zinkoxide.

Kapitel 7

Elektrisch leitfähige Core/Shell-Partikel

7.1 Motivation und Zielsetzung

Im Focus der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen steht die Darstellung von elektrisch leitfähigen Core/Shell-Partikeln aus der Gasphase.

Die Motivation zur Generierung dieser Materialien ergibt sich aus der Betrachtung der möglichen Anwendungen solcher Partikel. So sind Anwendungen im Bereich der Verstärkerfüllstoffe denkbar, aber auch die Einkopplung von elektrischer Leitfähigkeit in Materialien zur Oberflächenbeschichtungen, wie Pigmentmischungen stellt einen interessanten Aspekt dar [220]. Diese Anwendungen erfordern ein gewisses Maß an elektrischer Leitfähigkeit im Endprodukt, da in den meisten Fällen eine Minimierung von elektrostatischer Aufladung im Vordergrund steht. Hinsichtlich der Tatsache, dass es sich hierbei um Massenprodukte handelt, spielt die Kalkulation der Produktionskosten eine beträchtliche Rolle. Auf Basis dieser Überlegungen erscheint die Herstellung solcher Materialien zu verminderten Kosten sinnvoll. Eine Möglichkeit zur Darstellung besteht darin, ein günstig zu erwerbendes oder zu produzierendes Kernmaterial mit einer elektrisch leitfähigen Matrix zu ummanteln. Neben diesen wirtschaftlichen Betrachtungen spricht noch ein weiteres Argument für die Herstellung von elektrisch leitfähigen Core/Shell-Partikeln. So kann in bestimmten Anwendungsbereichen die Einkopplung elektrischer Leitfähigkeit unter Beibehaltung der Eigenschaften der Kernpartikel sinnvoll sein. Durch Ummantelung mit einer elektrisch leitfähigen Matrix wird dies erreicht. Die optische Transparenz von TCOs als Mantelmaterial kann hierbei von Interesse sein, da so beispielsweise die Farbigkeit von Pigmentpar-

tikeln bei einer FTO- oder ATO-Ummantelung erhalten bleibt. Ein weiterer Vorzug der optischen Transparenz ist der, dass so eine schwarze Färbung des Endproduktes vermieden wird, wie dies bei der Verwendung von elektrisch leitfähigen Rußen oder Graphit der Fall wäre.

7.2 Einführende Betrachtungen

In den Kapiteln 4 und 5 ist die Herstellung von nanokristallinen $\text{SnO}_2\text{:F}$ - und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Pulvern aus der Gasphase vorgestellt. Das hierfür verwendete Verfahren nutzt zur Partikelherstellung die Precursoren SnBr_4 und O_2 . Die Dotierung erfolgt durch Umsetzung von SnBr_4 mit metallischen Antimon oder auch Metallfluoriden. Vor dem Hintergrund, dass Partikel vorwiegend unter Ausnutzung der homogenen Keimbildung dargestellt werden, ist der Prozess zum Zwecke der Ummantelung dahingehend zu modifizieren, dass die SnO_2 -Bildung möglichst vollständig dem heterogenen Mechanismus folgt. Das daraus resultierende Verfahren ist nunmehr nicht als Chemical Vapour Synthesis (CVS), sondern als Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition (APCVD) zu bezeichnen.

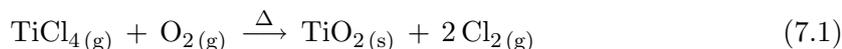
Die Darstellung von Core/Shell-Partikeln wird in den meisten Fälle in Form von Sol-Gel-Routen besprochen. So werden die Kernpartikel häufig in einer Lösung dispergiert, die Vorstufen des Mantelmaterials enthält. Die hieraus resultierenden Partikel werden zumeist nachträglich calciniert [221, 222]. Die Gasphasenabscheidung von Core/Shell-Partikeln wird hingegen in der Literatur nur selten beschrieben. Eines der wenigen Beispiele beschreibt die Ummantelung von Al_2O_3 -Partikeln mit einer polymeren Matrix aus Polyethylen. Hierzu werden in einem vorgeschaltetem CVS-Schritt die Al_2O_3 -Kernpartikel durch Umsetzung von Aluminium-butoxid erhalten, die dann in einem folgenden CVD-Schritt im Plasma-Reaktor durch plasmachemische Polymerisation von Ethylen-Gas mit einer PE-Matrix ummantelt werden [223]. In der Arbeitsgruppe BINNEWIES wurde ein Verfahren zur Herstellung von Core/Shell-Partikeln, bestehend aus einem TiO_2 -Kern und einer Chlorsiloxan-Hülle, entwickelt [218]. Hierzu wurde Titan(IV)-chlorid mit Sauerstoff in einem Heißwandreaktor zu Titan(IV)-oxid umgesetzt. Die so gebildeten Kernpartikel wurden vom Trägergasstrom in einen darunter befindlichen Reaktor überführt und dort durch Umsetzung von Silicium(IV)-chlorid und Sauerstoff mit einer Chlorsiloxan-Hülle versehen.

Die Ummantelung von Pigmentpartikeln mit einer SnO_2 -Hülle wurde im Rahmen der gleichen Arbeit versucht. Hierzu wurden Glimmer-Partikel bei Temperaturen zwischen 600°C und 800°C in einem Wirbelschichtreaktor mit SnCl_4 und O_2 umgesetzt. Die Resultate zeigten, dass die vollständige Ummantelung des Materials nicht realisierbar ist. Es

konnten nur punktuelle Aufwachsungen von SnO_2 erhalten werden. Die Herstellung von Core/Shell-Partikeln mit einer TCO-Hülle aus der Gasphase ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Eines der wenigen Beispiele für die Generierung von Core/Shell-Partikeln mit einer TCO-Matrix wird in einer Arbeit von WANG aufgeführt, wobei die Darstellung von TiO_2 /ATO-Partikeln mittels Sol-Gel-Prozess beschrieben ist [221].

Das Ziel der in diesem Abschnitt geschilderten Untersuchungen besteht in der Darstellung von Core/Shell-Partikeln mit einer elektrisch leitfähigen Hülle aus $\text{SnO}_2\text{:F}$ oder wahlweise auch $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. Als Kernmaterial dient hierbei TiO_2 als Modellsystem. In späteren Untersuchungen könnten verschiedenste Materialien als Kern dienen.

Zur Erreichung dieses Ziels wird der in den Kapiteln 4 und 5 beschriebene Prozess zur Darstellung von FTO oder auch ATO dahingehend modifiziert, dass die Abscheidung des dotierten Zinn(IV)-oxids als CVD-Schritt auf Titan(IV)-oxid-Partikeln durchführbar wird. Die Darstellung der TiO_2 -Kerne erfolgt analog zu der Synthese von TiO_2 /CSN-Partikeln durch Umsetzung von TiCl_4 mit O_2 nach Gleichung 7.1 bei Temperaturen über 1000°C [218].



Diese Kernpartikel werden anschließend mit einer Hülle aus dotiertem Zinn(IV)-oxid ummantelt.

Die Umhüllung mit dem dotierten SnO_2 soll auf zwei möglichen Wegen erfolgen. Eine Route nutzt die Umsetzung von SnCl_4 mit O_2 in Anwesenheit von Sb oder auch einem Metallfluorid. Wie bereits erwähnt, konnten mit diesen Precursor-Kombinationen im Rahmen einer Vorarbeit in der Arbeitsgruppe BINNEWIES FTO- und ATO-Schichten auf Quarz-Oberflächen erzeugt werden [213]. Die zweite Synthese-Route geht von einer Umsetzung von Zinn(IV)-bromid mit Sauerstoff aus. Durch Variation von Prozessparametern bei der in den Kapiteln 4 und 5 aufgeführten Synthese, sollte die Möglichkeit gegeben sein, dass die Abscheidung von TCO-Schichten explizit auf den Kernpartikeln erfolgt. Hierzu ist die homogene Keimbildung zugunsten des heterogenen Mechanismus zurückzudrängen, so dass die Abscheidung des jeweiligen TCOs selektiv auf den Oberflächen der Kernpartikel erfolgt. Zur Realisierung dieses Ziels ergeben sich nach der in Abschnitt 2.1 vorgestellten Kristallbildungstheorie zwei Möglichkeiten: In Abbildung 2.1 wird die Konzentration einer Spezies in einem fluiden Medium als Funktion der Temperatur gezeigt. Wie angeführt, wird die Keimbildung durch die Kombination von Temperatur und Konzentration einer Spezies dominiert. Durch Variation dieser Parameter sollte die Zurückdrängung der homogenen Keimbildung beim dotierten Zinn(IV)-oxides zugänglich und so die Darstellung von elektrisch leitfähigen Core/Shell-Partikeln durchführbar werden.

7.3 Versuchsdurchführung

Die Versuche werden in der auf Seite 81 in Abbildung 3.4 gezeigten Apparatur 3 durchgeführt.

Der vertikal angeordnete Heißwand-Strömungsrohrreaktor 13 wird im Argon-Strom von etwa 1 - 2 L/h auf eine Reaktionstemperatur zwischen 1000 °C und 1200 °C aufgeheizt. Das Vorratsgefäß 5 wird mit SnCl₄ (80 mL, 683,5 mmol) oder auch SnBr₄ (80 mL, 609,2 mmol) befüllt. Die Einstellung des Dampfdruckes des gewählten Zinn-Precursors wird durch Temperierung mittels Ofen 4 erreicht, die Vortemperierung des Trägergases erfolgt durch Einstellung einer Temperatur von 175 °C im Ofen 3. Das zur Darstellung der Kernpartikel verwendete TiCl₄ (50 mL, 454,4 mmol) wird im Vorratsgefäß 12 vorgelegt und mit dem Ofen 11 temperiert. Die Regulierung des konstanten Volumenstroms des Trägergases Argon wird mithilfe des SDMs 10 erreicht. Das Argon wird durch das Vorratsgefäß 12 geleitet, wobei der verdampfende Teil des TiCl₄ in den Heißwandreaktor 13 transportiert und dort mit dem durch SDM 1 regulierten Sauerstoffstrom zur Reaktion gebracht wird. Es bilden sich TiO₂-Partikel, die im Reaktionsrohr nach unten fallen.

Der als Folge der Temperierung durch den Ofen 4 verdampfende Zinn-Precursor wird vom Trägergas Argon bei einem vom SDM 2 regulierten, konstanten Volumenstrom in den horizontal angeordneten Heißwandreaktor 8 transportiert. Partiiell erfolgt die Umsetzung mit im Keramik-Schiffchen 7 vorgelegtem Kaliumfluorid (0,5 g, 8,6 mmol) unter Bildung partiell fluorierter Zinn(IV)-halogenide. Das Precursor-Gemisch wird vom Trägergasstrom in den Heißwandreaktor 13 überführt und nach Passieren des Einleitungsrohres 9 mit einem konstanten Sauerstoffstrom zu SnO₂:F umgesetzt. Diese Abscheidung soll selektiv als CVD-Schritt auf den TiO₂-Kernpartikeln erfolgen. Die erhaltenen Core/Shell-Partikel werden in den Vorlagekolben 15 und 16 aufgefangen, während Nebenprodukte im Gasstrom der Entsorgung durch eine alkalische Lösung von Natriumthiosulfat zugeführt werden. Die Versuchsdauer beträgt jeweils eine Stunde. Nach Beendigung der Reaktion werden eventuell auf dem Produkt adsorbierte, gasförmige Nebenprodukte bei ca. 10⁻² mbar für eine Stunde entfernt.

Die Ummantelung von TiO₂-Partikeln mit SnO₂:Sb erfolgt analog, jedoch wird bei dieser Reaktionsführung im Keramik-Schiffchen 7 anstelle von Kaliumfluorid metallisches Antimon (1 g, 121,8 mmol) vorgelegt. Soll das Material mit undotiertem SnO₂ umhüllt werden, wird auf die Vorlage eines Dotierungs-Precursors im Keramik-Schiffchen 7 verzichtet. Die Temperatur im Heißwandreaktor 8 wird bei diesen Synthesen auf 400 °C eingestellt.

7.4 Versuchsequenzen

Im Rahmen dieser Untersuchung werden drei Versuchsequenzen vorgestellt. So besteht das Ziel der ersten Sequenz in der Untersuchung einer möglichen Ummantelung von TiO_2 -Partikeln unter Verwendung von SnCl_4 . Der Focus ist hierbei auf die Machbarkeit dieser Synthese gesetzt. Dieses Ziel wird durch Variation der Gasphasenkonzentration von SnCl_4 bei Konstanthaltung aller weiteren Parameter angestrebt.

Im Rahmen der zweiten Versuchsequenz wird die Ummantelung durch Umsetzung von SnBr_4 mit O_2 untersucht. Hierzu werden Versuchsreihen bei variierenden Verhältnissen der Dampfdrücke von SnBr_4 und TiCl_4 untersucht. Innerhalb einer Versuchsreihe wird das Dampfdruckverhältnis konstant gehalten, jedoch werden die Temperaturen im Abscheidungsreaktor variiert. Der Focus liegt bei dieser Versuchsequenz auf der Findung von Versuchsparametern zur Gewährleistung vollständiger Ummantelung der TiO_2 -Partikel. Nach Erreichen dieses Zieles baut die dritte Versuchsequenz hierauf auf, indem die Bedingungen der zweiten Versuchsequenz aufgegriffen werden, die ein ideales Coating der Kernpartikel erlauben und dahingehend modifiziert werden, dass eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit der Produkte realisierbar wird. Diese Versuche sollen zeigen, dass auch bei der Generierung von Core/Shell-Partikeln die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials durch gezielte Variation der Prozessparameter möglich ist. Diese Versuche sollen exemplarisch mit ATO- und FTO-Coatings durchgeführt werden.

7.4.1 Versuche mit SnCl_4 als Zinn-Precursor

Zur ersten Sequenz wird eine Versuchsreihe von sieben Versuchen durchgeführt. Die Volumenströme der Prozessgase Argon und Sauerstoff werden auf jeweils 7,2 L/h geregelt. Alle weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Reaktionsparameter der Versuchsreihe TiSnF-A

Versuch	$\vartheta_{\text{R}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{D}} / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{TiCl}_4}/\text{mbar}$	$p_{\text{SnCl}_4}/\text{mbar}$
TiSnF-A-01	1100	400	250	205
TiSnF-A-02	1100	400	250	105
TiSnF-A-03	1100	400	250	37
TiSnF-A-04	1100	400	250	41
TiSnF-A-05	1100	400	250	39
TiSnF-A-06	1100	400	250	33
TiSnF-A-07	1100	400	250	35

7.4.2 Versuche mit SnBr_4 als Zinn-Precursor

Im Rahmen dieser Versuchssequenz werden vier Versuchsreihen durchgeführt. Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, unterscheiden sich die Versuchsreihen untereinander durch Variation der Dampfdrücke der Precursoren SnBr_4 und TiCl_4 . Innerhalb einer Reihe wird dieses Verhältnis konstant gehalten, die Versuche unterscheiden sich hinsichtlich der Abscheidungstemperatur. Die einzelnen Reihen bestehen jeweils aus fünf Versuchen, die das Temperaturspektrum zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ in Schritten von $50\text{ }^\circ\text{C}$ abdecken. Die Bezeichnung der Versuche einer Reihe erfolgt nach ansteigender Temperatur von 01 bis 05, die Versuchsreihen werden als TiSnF bezeichnet und durch die Buchstaben B, C, D und E unterschieden. Aus Platzgründen sind die Versuchssequenzen an dieser Stelle nicht einzeln aufgeführt, sie können aber im Anhang A.1 als tabellarische Auflistung nachgelesen werden. Die Volumenströme der Trägergase Argon und Sauerstoff werden bei allen Synthesen auf $7,2\text{ L/h}$ reguliert, weitere Parameter der Versuchsreihen sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Der Dampfdruck des Zinn(IV)-bromides wird bei der Versuchsreihe TiSnF-

Tabelle 7.2: Reaktionsparameter der Versuchssequenz 2 zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Core/Shell-Partikeln

Versuch	$\vartheta_{\text{R}} / \text{ }^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{D}} / \text{ }^\circ\text{C}$
01	1000	400
02	1050	400
03	1100	400
04	1150	400
05	1200	400

B durch Temperierung auf 41 mbar eingestellt, der des Titan(IV)-chlorides beträgt unter Versuchsbedingungen 250 mbar . Bei der Reihe TiSnF-C wird der Dampfdruck von SnBr_4 auf einen Wert von 101 mbar angehoben. Im Rahmen der Versuchsreihe TiSnF-D wird die der Dampfdruck des Zinn(IV)-bromides von 101 mbar konstant gehalten, jedoch wird der von TiCl_4 auf 148 mbar gesenkt. Dieser Dampfdruck wird in der Reihe TiSnF-E konstant gehalten, jedoch wird der Dampfdruck des Zinn(IV)-bromids auf einen Wert von 250 mbar erhöht.

An diese Versuchsreihen schließt sich ein einzelner Versuch mit der Bezeichnung TiSnF-F-03 an, bei dem der Dampfdruck des Zinn(IV)-bromids auf 250 mbar gehalten wird, der Dampfdruck des Titan(IV)-chlorids jedoch nochmals auf 78 mbar herabgesenkt wird. Die Abscheidungstemperatur beträgt bei diesem Versuch $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

7.4.3 Versuche zur Variation der elektrischen Leitfähigkeit

Im Focus dieser dritten Versuchssequenz steht die Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit der Core/Shell-Partikel. Ausgehend von den Ergebnissen der Kapitel zur Untersuchung von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ - und $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Partikeln sollen die Reaktionsbedingungen aufgegriffen werden, die zur Ausbildung von vergleichsweise hohen spezifischen Leitfähigkeiten führen und auf die Bildung von Core/Shell-Partikeln angewendet werden. Die Tabellen 4.31 und 5.25 zeigen, dass dies jeweils die Versuche sind, bei denen die Umsetzung von Zinn(IV)-bromid mit Kaliumfluorid oder Antimon bei jeweils $200\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde. Weiterhin soll gezeigt werden, dass dieses Gasphasenverfahren auch die Bildung von Core/Shell-Partikeln mit einer ATO-Hülle erlaubt. So werden zwei Versuche durchgeführt, deren Reaktionsparameter analog zu denen des Versuches TiSnF-F-03 sind, jedoch werden die Temperaturen im Dotierungsreaktor auf jeweils $200\text{ }^\circ\text{C}$ geregelt. In Tabelle 7.3

Tabelle 7.3: Reaktionsparameter der Versuche TiSnF-G-03 und TiSnSb-A-03

Versuch	$\vartheta_{\text{R}} / \text{ }^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{D}} / \text{ }^\circ\text{C}$
TiSnF-G-03	1100	200
TiSnSb-A-03	1100	200

sind die Reaktionsparameter aufgeführt. Beim Versuch TiSnF-G-03 dient Kaliumfluorid als Dotierungs-Precursor, während bei TiSnSb-A-03 metallisches Antimon verwendet wird. Bei beiden Versuchen werden die Strömungsgeschwindigkeiten der Prozessgase Argon und Sauerstoff auf jeweils $7,2\text{ L/h}$ eingestellt.

7.5 Resultate

7.5.1 Resultate: Versuche mit SnCl_4 als Zinn-Precursor

Nachfolgend werden die Resultate der Versuchsreihe TiSnF-A vorgestellt und interpretiert. In den Vorlagekolben konnte zu Beginn der Versuche neben den sich absetzenden Partikeln ein gelb/grünes Gas beobachtet werden. Nach wenigen Minuten wurde die Abscheidung der Partikel von der Auskondensation einer, an der Luft rauchenden, gelben Flüssigkeit begleitet. Diese Flüssigkeit konnte bei dem Versuch TiSnF-A-02 isoliert und anschließend massenspektrometrisch charakterisiert werden. Das Massenspektrum ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Hierbei ist zu beachten, dass im zweiten Teil des Spektrums der Intensitätsbereich zwischen 0% und 1% stark vergrößert dargestellt ist. Die Fragmente deuten darauf hin, dass die Flüssigkeit zu einem großen Teil aus SnCl_4 besteht. Neben diesem Molekül werden

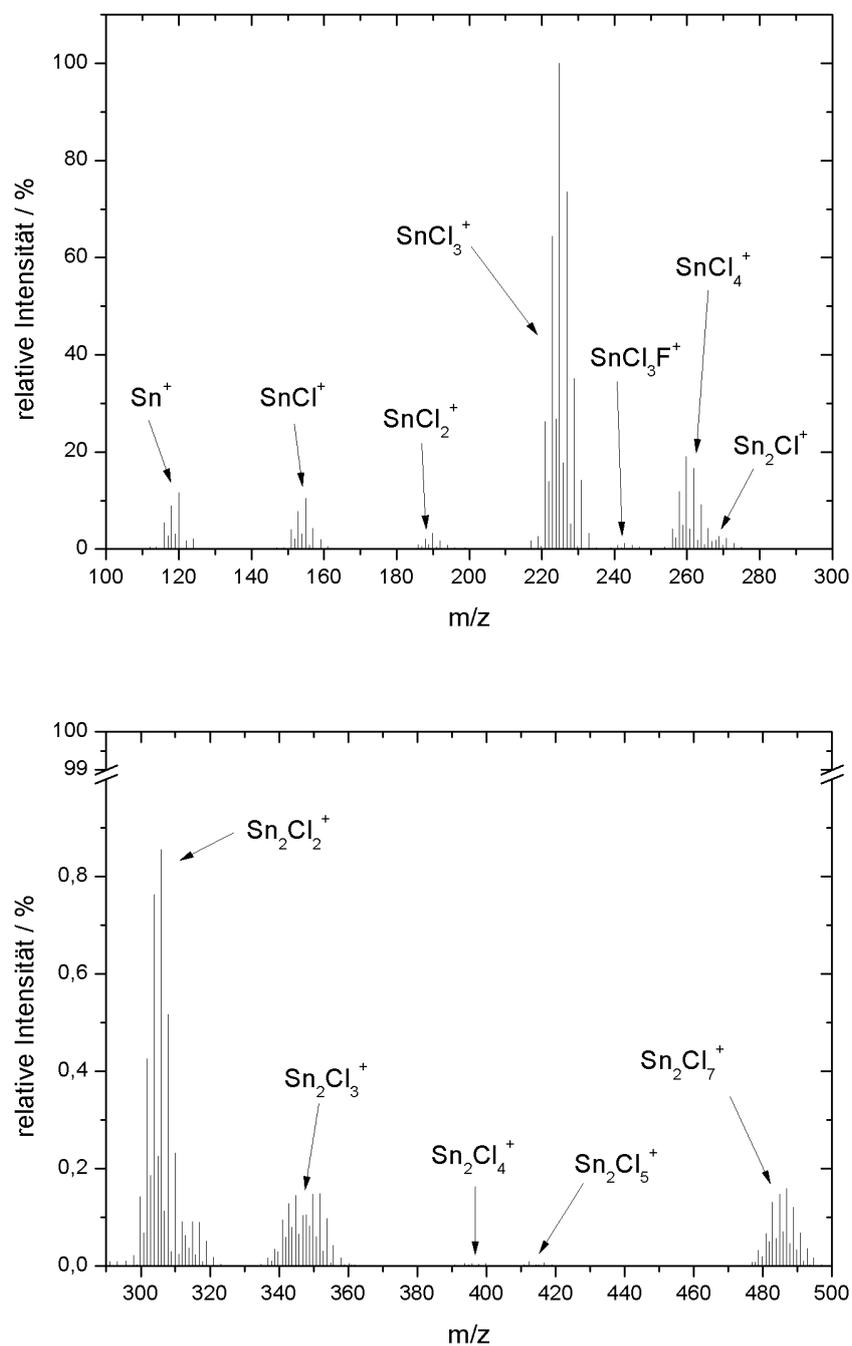
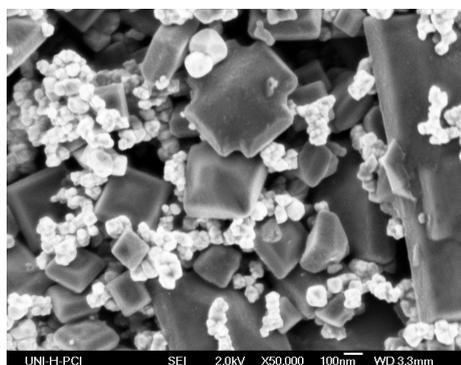


Abbildung 7.1: Massenspektrum der im Versuch TiSnF-A-02 auskondensierten Flüssigkeit

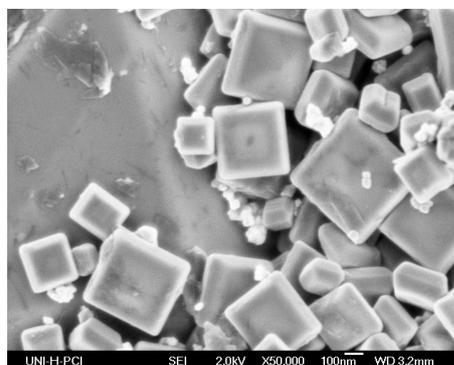
in der Gasphase auch die Fragmente des Dimers von SnCl₄, dem Sn₂Cl₈ gefunden. Neben diesen Verbindungen wird auch das Fragment SnCl₃F⁺ gefunden, was auf eine erfolgreiche

partielle Fluorierung des Zinn(IV)-chlorides hindeutet.

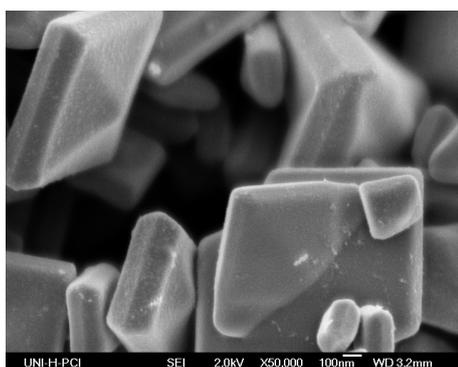
Die Morphologie der Partikel ergibt sich aus der Betrachtung von REM-Aufnahmen der jeweiligen Produkte. Eine Auswahl dieser Bilder ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Das



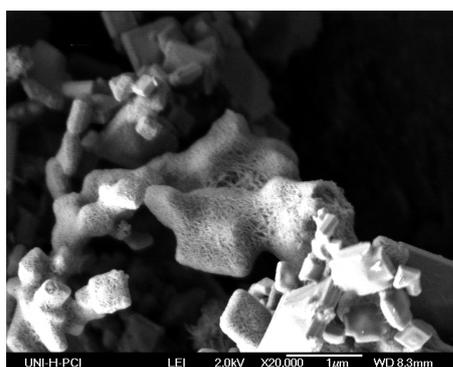
TiSnF-A-01 ($p_{\text{SnCl}_4} = 205 \text{ mbar}$)



TiSnF-A-02 ($p_{\text{SnCl}_4} = 105 \text{ mbar}$)



TiSnF-A-03 ($p_{\text{SnCl}_4} = 37 \text{ mbar}$)



TiSnF-A-07 ($p_{\text{SnCl}_4} = 35 \text{ mbar}$)

Abbildung 7.2: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihe TiSnF-A

Bild des aus TiSnF-A-01 erhaltenen Produktes zeigt zwei Arten von Partikeln, die sich hinsichtlich ihres Habitus, ihrer Größe und ihrer Helligkeit auf der REM-Aufnahme unterscheiden. So sind dunkler erscheinende Partikel mit Größen von mehreren 100 nm und sehr hell erscheinende, verwachsene Partikel mit Größen unter 100 nm sichtbar. Auf dem Bild des Produktes aus TiSnF-A-02 nimmt die Zahl der hellen Partikel deutlich ab. Beim aus TiSnF-A-03 erhaltenen Produkt werden diese Partikel nicht mehr gefunden. Dies ändert sich bei den weiteren Versuchen der Reihe mit Ausnahme des aus TiSnF-A-07 erhaltenen Produktes nicht. Bei TiSnF-A-07 wird ein Material erhalten, welches deutlich verwachsen erscheint. Die Partikel sind von einer netzartigen Struktur umhüllt.

Die Resultate der röntgenographischen Charakterisierung des Materials sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Die in allen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen sichtbaren Reflexe sind der TiO_2 -Phase Anatas zuzuordnen. Neben diesen Reflexen sind jedoch bei den Röntgenbeu-

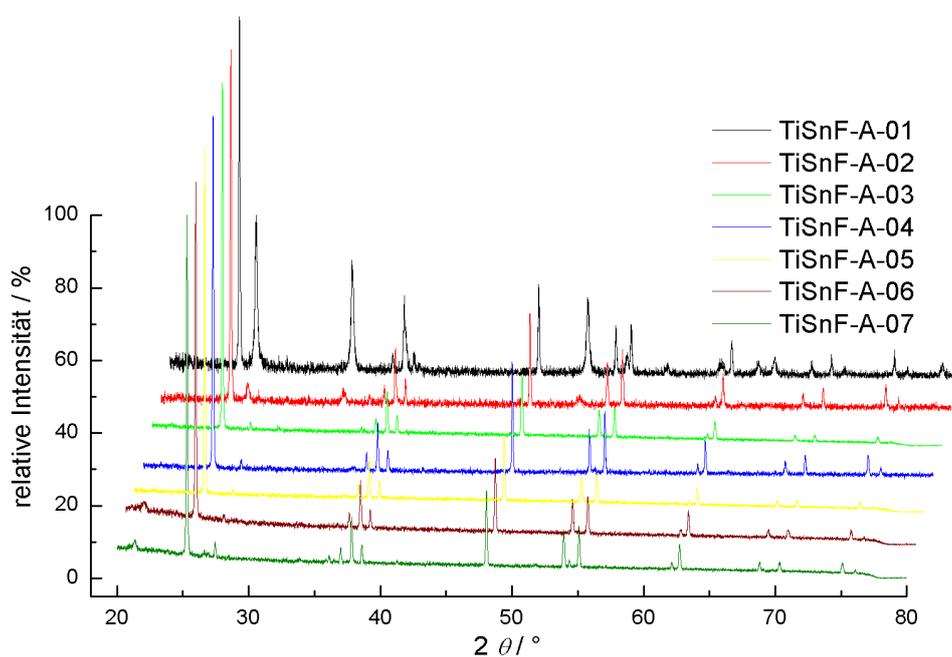


Abbildung 7.3: Röntgenbeugungsdiagramme der Produkte der Versuchsreihe TiSnF-A

gungsdiagrammen der aus den Versuchen TiSnF-A-01 und TiSnF-A-02 erhaltenen Produkten zusätzliche, deutlich sichtbare, Reflexe zu sehen. In rudimentärer Weise sind diese bei dem Produkt des Versuches TiSnF-A-07 zu erahnen. Durch Vergleich mit Literaturdaten können die Reflexe der Cassiterit-Struktur zugeordnet werden [89]. Die Intensitätsabnahme dieser Reflexe im Vergleich zum Anatas geht mit dem Rückgang des Dampfdruckes von SnCl_4 am Reaktionsgemisch bei den Versuchen einher.

Die Resultate dieser Versuchsreihe werden wie nachfolgend aufgeführt interpretiert: Die Partikelbildung ist von der Auskondensation einer rauchenden, gelblichen Flüssigkeit begleitet. Diese wird als Gemisch der Zinn-Precuroren identifiziert. Hieraus ergibt sich, dass die Ummantelung nur unvollständig durchführbar ist.

Innerhalb der Reihe nimmt der Dampfdruck von SnCl_4 ab. Ergo sollte der Anteil an Zinn(IV)-oxid kleiner werden. Dies zeigt sich anhand der REM-Bilder und den Röntgenbeugungsdiagrammen. Die Morphologie der hellen Partikel auf den REM-Aufnahmen zeigt deutliche Ähnlichkeit mit der beim FTO gefundenen. Die Abnahme der Anzahl dieser Partikel innerhalb der Reihe kann durch Abnahme des SnCl_4 -Anteils im Reaktionsgemisch erklärt werden. Diese Tendenz ist auch in den Resultaten der röntgenographischen Untersuchungen sichtbar.

Beim Vergleich der Morphologie der dunkleren Partikel mit Anatas-Partikeln, die in sehr ähnlichen Verfahren erzeugt wurden, zeigt sich eine ausgeprägte Ähnlichkeit [213, 218]. Da der Dampfdruck von TiCl_4 nicht variiert wurde, sollte TiO_2 in allen Produkten nachweisbar sein. Dies wird durch Vergleich der in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen gefundenen Reflexe mit Literaturdaten gestützt, die eine Anwesenheit von Anatas nachweisen [224].

Eine Besonderheit zeigt sich beim Versuch TiSnF-A-07, bei dem das Produkt netzartig ummantelt erscheint. Die Intensitäten von Cassiterit im Röntgenbeugungsdiagramm sind jedoch nur schwach ausgeprägt, die von Anatas sind deutlich sichtbar. Es ist davon auszugehen, dass während der Reaktion Anatas gebildet wird. Die im Vorlagekolben auskondensierenden, zinnhaltigen Precursor-Moleküle umhüllen vermutlich das Titan(IV)-oxid, so dass bei Luftkontakt Zinnoxide gebildet werden, die eine netzartige Struktur aufweisen. Die geringen Intensitäten von Cassiterit-Reflexen lassen auf eine vermutlich vorwiegend amorphe Struktur des Mantelmaterials schließen.

Fazit Die Herstellung von Core/Shell-Partikeln ist auf diesem Wege nicht möglich, da ein Teil des Zinn-Precursors den Abscheidungsreaktor unreaktiert passiert. Eine Abnahme des Dampfdruckes von SnCl_4 bringt keine Verbesserung. Bei hohen Dampfdrücken von SnCl_4 werden geringe Mengen von SnO_2 erhalten, die als aggregierte Partikel vorliegen, jedoch die Kernpartikel nicht ummanteln.

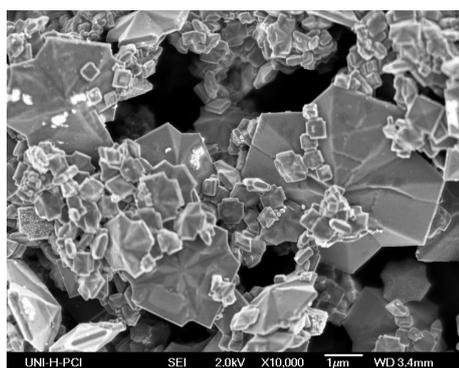
7.5.2 Resultate: Versuche mit SnBr_4 als Zinn-Precursor

Das Ziel dieser Versuchssequenz besteht in der Ummantelung von TiO_2 -Partikeln mit einer Matrix aus dotiertem SnO_2 . Die Versuchsreihen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Verhältnisses der Dampfdrücke von SnBr_4 zu TiCl_4 sowie innerhalb einer Versuchsreihe durch variierende Abscheidungstemperaturen. Die Resultate der Ummantelungsversuche werden anhand von röntgenographischen Untersuchungen und REM-Aufnahmen von ausgewählte Produkten verdeutlicht.

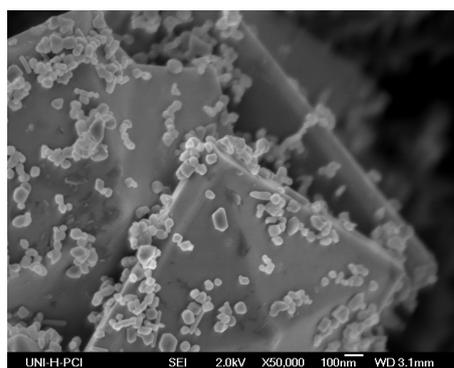
Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Versuchen, wird bei den Versuchen dieser Sequenz keine Auskondensation einer Flüssigkeit festgestellt. Die Produkte werden in Form weißer Pulver erhalten, REM-Aufnahmen zeigen deutlich inhomogene Partikelgrößen. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Art der TiCl_4 -Zuführung in den Reaktor zu erklären. Wie aus Abbildung 3.4 ersichtlich ist, werden TiCl_4 und O_2 bereits am Eingang des Reaktors vermischt und anschließend auf Reaktionstemperatur erhitzt. Hierbei werden vermutlich verschiedene zur Keimbildung günstige Bedingungen durchlaufen, so dass eine inhomogene Größenverteilung resultiert. Vor dem Hintergrund,

dass die Generierung eines möglichst vollständigem Coatings der Partikel im Focus dieser Untersuchung steht, wurde die Optimierung der Partikelgrößen nicht weiter verfolgt. Eine Abhängigkeit der mittleren Partikelgrößen von der Reaktionstemperatur wird nicht gefunden.

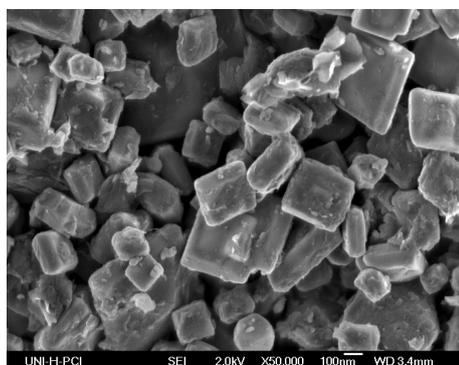
Die Produkt-Morphologie wird durch Betrachtung der REM-Aufnahmen deutlich. In Abbildung 7.4 sind exemplarisch REM-Bilder der abgeschiedenen Produkte der Versuchsreihen TiSnF-B bis TiSnF-E vorgestellt. Die Bilder zeigen exemplarisch die morphologischen



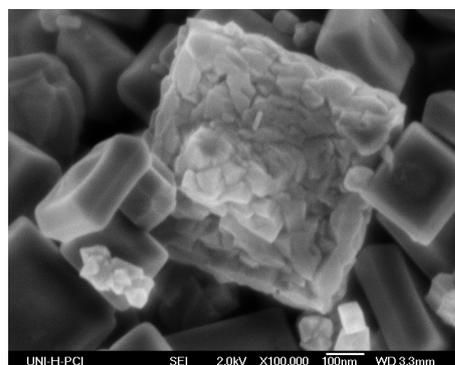
TiSnF-B-02 ($\vartheta_R = 1050\text{ }^\circ\text{C}$)



TiSnF-C-01 ($\vartheta_R = 1000\text{ }^\circ\text{C}$)



TiSnF-D-02 ($\vartheta_R = 1050\text{ }^\circ\text{C}$)



TiSnF-E-02 ($\vartheta_R = 1050\text{ }^\circ\text{C}$)

Abbildung 7.4: REM-Bilder von Produkten der Versuchsreihe TiSnF-B bis TiSnF-E

Besonderheiten der jeweiligen Versuchsreihe. So wird bei den Produkten der Versuchsreihe TiSnF-B lediglich eine Art von Partikeln gefunden, deren Morphologie der von TiO_2 sehr ähnlich sieht. Auch der Vergleich mit den Produkten der Versuchsreihe TiSnF-A lässt auf TiO_2 schließen. Weitere Partikel sind nicht sichtbar. Ähnliche Produkte zeigen sich bei der Versuchsreihe TiSnF-C. Der Unterschied zu den Partikeln der Reihe TiSnF-B ist der, dass sie punktförmige Aufwachsungen, bestehend aus einem im REM heller erscheinenden Material, aufweisen. Dies zeigt sich besonders schön auf dem in Abbildung 7.4 gezeigten

Bild. Die Produkte der Reihe TiSnF-D hingegen zeigen die Form von TiO_2 -Partikeln, sind jedoch mit schichtartigen Aufwachsungen belegt. Das in Abbildung 7.4 gezeigte Bild ist wiederum exemplarisch für die Produkte der Versuchsreihe. Im Gegensatz hierzu werden diese Schichten bei den Produkten der Versuchsreihe TiSnF-E nicht gefunden. Die TiO_2 -Partikel zeigen bei dieser Reihe jedoch teilweise Aufwachsungen aus einem im REM heller erscheinenden Material. Diese Überzüge erscheinen dicht und sind aus einzelnen Partikeln aufgebaut. Interessant ist, dass die Mantel-Partikel nicht statistisch verteilt auf den Kern-Partikeln vorliegen, sondern dass einzelne Kerne meist vollständig von diesem Material bedeckt sind.

Vor dem Hintergrund dieses Ergebnisses wurde beim Versuch TiSnF-F-03 der Dampfdruck von TiCl_4 nochmals erniedrigt, um hiermit möglichst vollständige Bedeckung zu erreichen. In Abbildung 7.5 sind zwei REM-Bilder des Produktes zu sehen. Bei diesem Produkt wei-

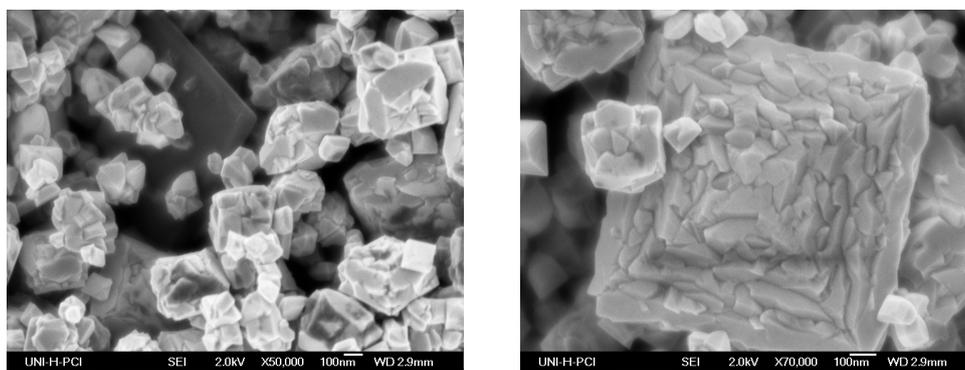


Abbildung 7.5: REM-Bilder des bei 1100°C abgeschiedenen Produktes TiSnF-F-03

sen nahezu alle Partikel diese dichte und vollständige Ummantelung auf. In wenigen Fällen ist zu sehen, dass die den Mantel bildenden Partikel auch einzeln vorliegen.

In Abbildung 7.6 sind exemplarisch die Röntgenbeugungsdiagramme der bei 1100°C abgeschiedenen Produkte gezeigt. Es zeigen sich Reflexe, die bei allen Produkten gefunden werden. Der Vergleich mit Literaturdaten identifiziert diese als Anatas [224]. In den Röntgenbeugungsdiagrammen der Produkte TiSnF-D-03, TiSnF-E-03 und TiSnF-F-03 sind deutlich weitere Reflexe erkennbar, die rudimentär auch bei dem Produkt TiSnF-B-03 erahnt werden können. Diese Reflexe werden dem Cassiterit zugeordnet [89]. Die Zunahme der Reflex-Intensitäten des Cassiterits deutet auf eine zunehmende Anwesenheit von SnO_2 in den Produkten der Versuchsreihen TiSnF-D bis TiSnF-F hin. Bei dem Produkt TiSnF-F-03 sind die Intensitäten des Cassiterits bereits deutlich höher als die des TiO_2 . Die Kombination dieser Resultate mit den auf den REM-Bildern sichtbaren Aufwachsungen lassen den Schluss zu, dass es sich um SnO_2 handelt, welches auf den Anatas-Partikeln

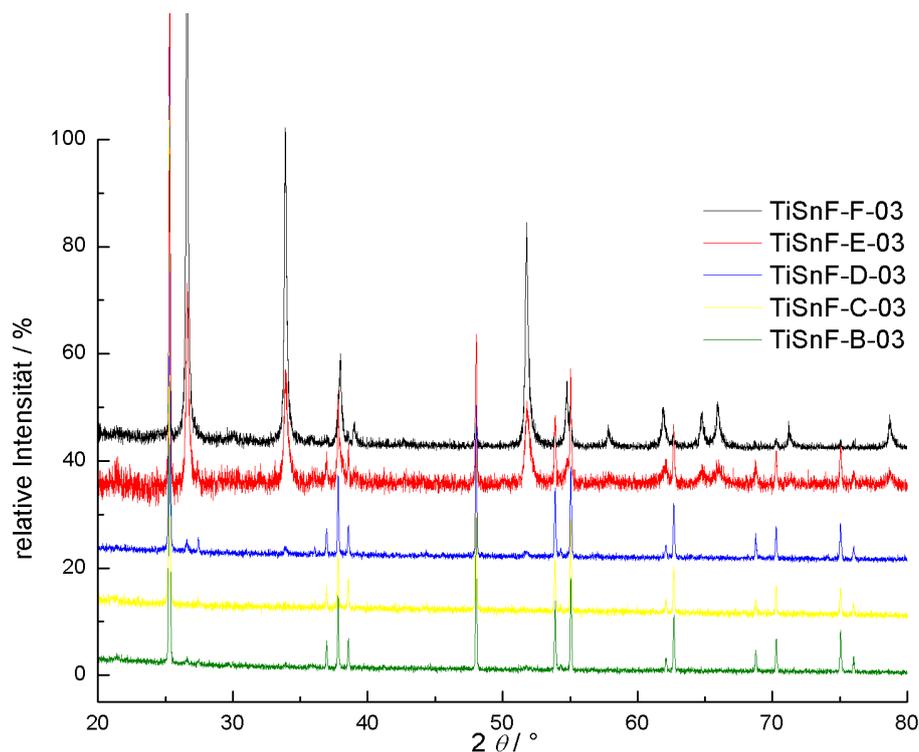


Abbildung 7.6: Röntgenbeugungsdiagramme der Produkte der Versuchsreihe TiSnF-A

aufwächst. Den endgültigen Beweis hierzu liefern TEM-Untersuchungen, die an dem Produkt des Versuches TiSnF-F-03 vorgenommen wurden. In Abbildung 7.7 sind Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen sowie ein EDX-Mapping eines zufällig ausgewählten Probenbereiches gezeigt. In den beiden oberen Bildern zeigen sich zwei Dinge. Es sind Partikel zu sehen, die aus einem Kern und einer Hülle aufgebaut sind. Weiterhin wird deutlich, dass Kern und Hülle kristallin sind. Die beiden unten gezeigten EDX-Mappings stellen die Elementverteilung in dem auf der Dunkelfeld-Aufnahme sichtbaren Bereich dar. Links sind die Mappings für die $K\alpha_1$ -Übergänge von Zinn und Titan in grün und rot dargestellt. Das Mapping für die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Übergänge von Fluor ist in dieser Abbildung blau eingezeichnet. Da dies nur schwer erkennbar ist, ist in dem rechts daneben befindlichen Bild die Verteilung dieses Elementes nochmals einzeln dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Verteilung von Fluor den gleichen Bereich wie das Zinn abdeckt, was als Hinweis auf die Bildung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ hindeutet. Hinsichtlich der Verteilungen von Titan und Zinn zeigt sich deutlich, dass sich das Titan vorwiegend im Partikel-Kern befindet, während Zinn besonders in den Außenbereichen der Partikel gefunden wird. Die scheinbare Anwesenheit von Zinn im Bereich des Kernes erklärt sich aus der Tatsache, dass die Aufnahme im STEM-Modus gemacht wurde, wobei die Herstellung eines geschnittenen Präparates ent-

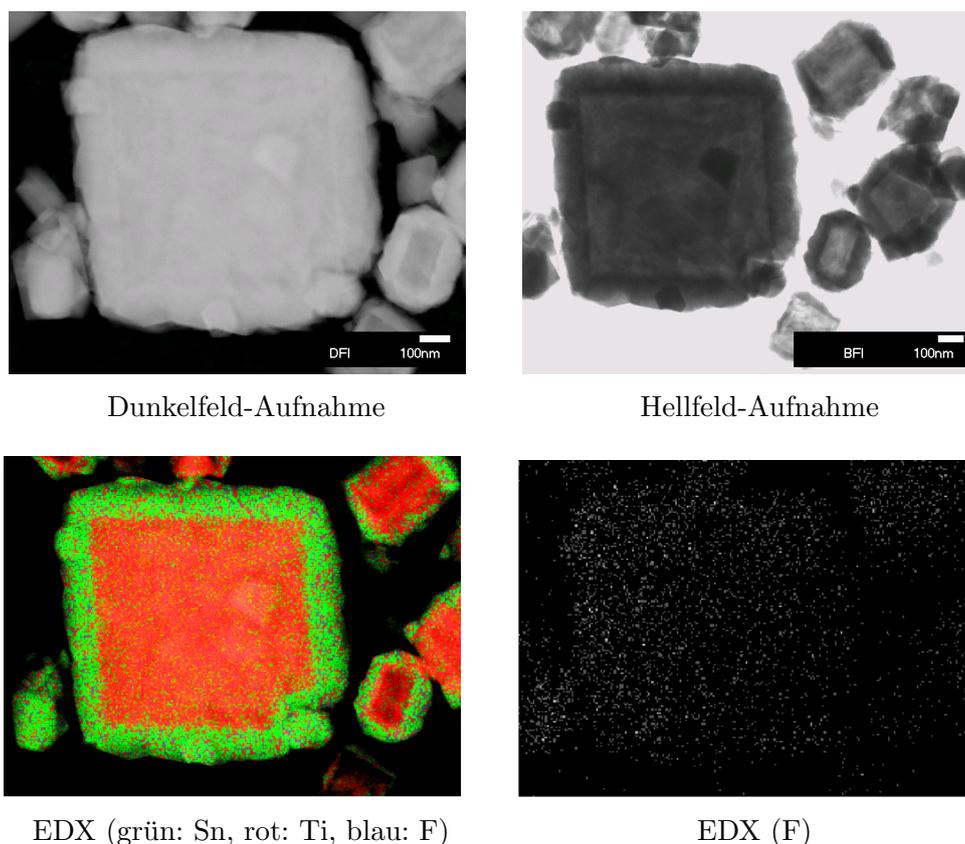


Abbildung 7.7: Resultate der TEM-Untersuchungen an einer Probe des Produktes aus TiSnF-F-03

fiel und stattdessen der ganze Partikel vom Elektronenstrahl des TEMs durchstrahlt wird. Die elektrische Leitfähigkeit der Produkte TiSnF-E-05 und TiSnF-F-03 wurde durch Messungen im Impedanzspektrometer bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 7.4 dargestellt. Diese Werte zeigen, dass das Material elektrische Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-4} S/cm

Tabelle 7.4: Elektrische Leitfähigkeit der Produkte TiSnF-E-05 und TiSnF-F-03

Versuch	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
TiSnF-E-05	$2 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
TiSnF-F-03	$5 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4}$

aufweist, jedoch ist diese geringer als dies bei den reinen FTO-Partikeln der Fall ist. Dies mag vor allem dadurch bedingt sein, dass beim Produkt TiSnF-E-05 noch keine vollständige Ummantelung erreicht ist, während beim Produkt TiSnF-F-03 zwar von vollständiger Ummantelung auszugehen ist, jedoch aber vermutlich zuviel Fluor in das Material imple-

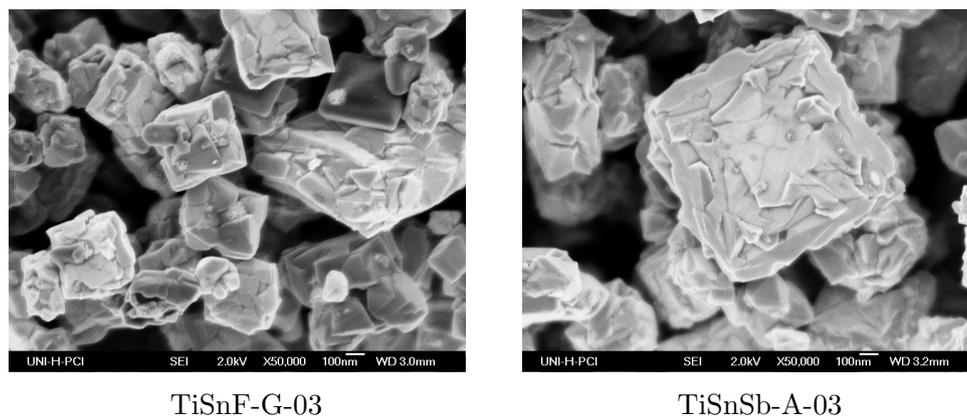
mentiert ist. Vor diesem Hintergrund werden im folgendem Abschnitt die Resultate zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit bei den Core/Shell-Partikeln vorgestellt.

Fazit Im Rahmen dieser Versuchssequenz konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Core-Shell-Partikeln, bestehend aus einem TiO_2 -Kern umgeben von einer Hülle aus $\text{SnO}_2\text{:F}$, mit dem vorgestellten Verfahren möglich ist. Der Grad der Ummantelung kann durch Variation der Dampfdrücke der Precursoren TiCl_4 und SnBr_4 beeinflusst werden. Bei geringen SnBr_4 -Konzentrationen wachsen punktuell einzelne Bereiche aus $\text{SnO}_2\text{:F}$ auf, eine Erhöhung des SnBr_4 -Konzentration in der Gasphase bewirkt die Bildung von dünnen, schichtartigen Aufwachsungen auf den Anatas-Kernen. Die weitere Steigerung der Konzentration des Zinn-Precursors bewirkt die Bedeckung einzelner TiO_2 -Partikel mit vorwiegend dichten FTO-Schichten, während andere Partikel unbedeckt bleiben. Ein noch höherer SnBr_4 -Anteil am Gasphasengemisch hat die nahezu vollständige Umsetzung zu Core/Shell-Partikeln zur Folge. Das $\text{SnO}_2\text{:F}$ wächst nicht in Form eines glatten Filmes, sondern als polykristalline Schicht mit rauer Oberfläche auf. Die elektrische Leitfähigkeit der Partikel wird zu etwa 10^{-4} S/cm bestimmt, ein Wert der noch weiterer Optimierung bedarf.

7.5.3 Resultate: Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit

Nachfolgend sind die Resultate der Versuche zur Abscheidung von Core/Shell-Partikeln mit optimierter elektrischer Leitfähigkeit vorgestellt. Wie bereits erwähnt, wurden die Versuche bei den Parametern des Versuches TiSnF-F-03, unter Änderung der Temperatur im Dotierungsreaktor auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$, durchgeführt.

Beide Produkte werden in Form weißer Pulver erhalten, auch das mit Antimon dotierte Produkt zeigt keinerlei Blaufärbung. In Abbildung 7.8 sind rasterelektronenmikroskopische Bilder der Produkte dargestellt. Wie auch bei den vorherigen Versuchen liegt eine breite Partikelgrößenverteilung vor, was wiederum auf die Art der Zuführung von TiCl_4 und O_2 in den Abscheidungsreaktor zurückzuführen ist. Die Aufnahmen zeigen, dass die Kern-Partikel, bis auf wenige Ausnahmen, vollständig ummantelt sind. Ein Unterschied hinsichtlich der Morphologie zwischen den beiden Mantelmaterialien ist primär nicht zu erkennen, hierzu müssten die Produkte weiterer Versuche miteinander verglichen werden. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die Produkte sowohl Cassiterit als auch Anatas enthalten, wobei die Intensitäten der Reflexe des Zinnsteins größer sind als die des Titanoxids. In Abbildung 7.9 sind die Röntgenbeugungsdiagramme gezeigt. Das Volumen der Elementarzelle des Produktes aus dem Versuch TiSnSb-A-03 weist mit $71,53 \text{ \AA}^3$ einen zu undotierten Cassiterit recht ähnlichen Wert auf [89]. In Kombination



TiSnF-G-03

TiSnSb-A-03

Abbildung 7.8: REM-Bilder der bei 1100 °C abgeschiedenen Produkte TiSnF-G-03 und TiSnSb-A-03

mit dem Resultat, dass das Produkt keine blaue Färbung aufweist, ist anzunehmen, dass eine Dotierung vermutlich durch Sb^{5+} erfolgt. Als Hinweis hierauf können Messungen der

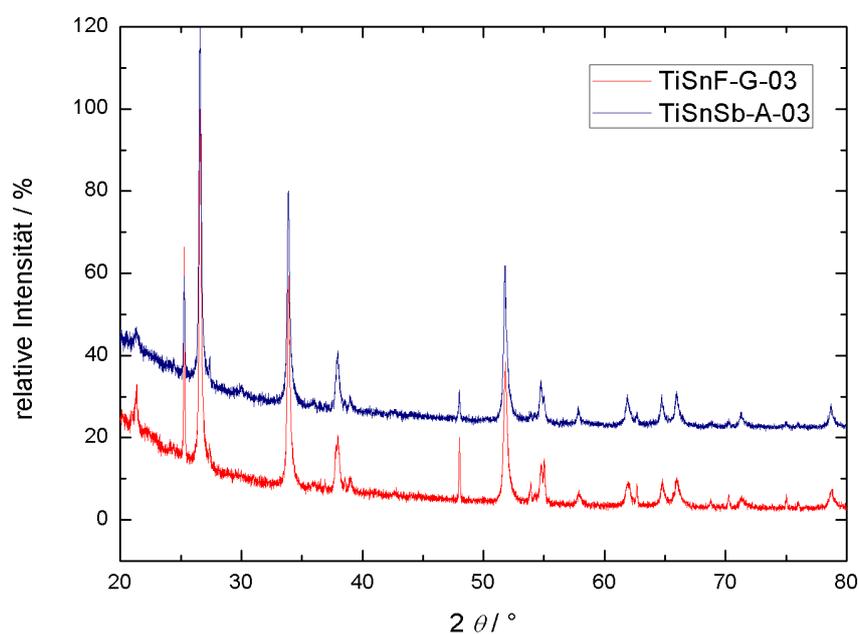


Abbildung 7.9: Röntgenbeugungsdiagramme der Produkte TiSnF-G-03 und TiSnSb-A-03

elektrischen Leitfähigkeit dienen. Hinsichtlich des Zellvolumens des Produktes TiSnF-G-03 ergibt sich ein Wert von $71,431 \text{ \AA}^3$, was im Vergleich zum undotierten Cassiterit auf eine

Verkleinerung der Gitterparameter und somit auf eine erfolgreiche Dotierung mit Fluorid hindeutet.

Die elektrische Leitfähigkeit der Pulver wurde mithilfe von impedanzspektroskopischen Messungen bestimmt. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 7.5 dargestellt. Im

Tabelle 7.5: spezifische Leitfähigkeiten der Produkte TiSnF-G-03 und TiSnSb-A-03

Versuch	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
TiSnF-G-03	$8 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-4}$
TiSnSb-A-03	$4 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$

Vergleich zu den Resultaten der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Leitfähigkeiten der Produkte der Reihen TiSnF-F-03 und TiSnF-E-05 bedeutet der für das Produkt TiSnF-G-03 gemessene Wert nahezu keine Steigerung. Für das mit Antimon dotierte Produkt ergibt sich eine spezifische Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-3} S/cm , ein etwas höherer Wert. Dieses Resultat geht mit den Ergebnissen der ATO- und FTO-Partikel einher, da jeweils bei den $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Partikeln immer höhere elektrische Leitfähigkeiten gemessen wurden. Die Gründe hierfür können vielfältig sein, so können beispielweise idealere Dotierung der Kristalle, oder auch größere Kontaktierungsflächen der Partikel untereinander diesen Unterschied bedingen. Bei den Core/Shell-Partikeln ist jedoch zu beachten, dass die spezifischen Leitfähigkeiten jeweils um etwa eine Größenordnung kleiner sind, als Werte der entsprechenden reinen ATO- und FTO-Produkte SnSb-F-08 und SnF-G-01-b, bei denen die Dotierungstemperaturen ebenfalls $200 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen. Vermutlich ist die geringere Leitfähigkeit durch eine schlechtere Kontaktierung der Partikel untereinander zu erklären, da auf den REM-Aufnahmen keinerlei Verwachsungen der Core/Shell-Partikel untereinander gefunden werden.

Fazit Die Untersuchungen zeigen, dass die Ummantelung sowohl mit ATO, als auch mit FTO durchgeführt werden kann, wobei lediglich der Dotierungs-Precursor im Prozess auszutauschen ist. Dies verdeutlicht die Vielseitigkeit des entwickelten Verfahrens. Wie auch beim Versuch TiSnF-F-03 werden Produkte erhalten, bei denen die Kern-Partikel fast vollständig ummantelt sind. Die Leitfähigkeit der FTO- und ATO-beschichteten Anatas-Partikel konnte bestimmt werden. So werden Werte zwischen etwa $4 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ für die $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -ummantelten Partikel und etwa $8 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ für die Partikel mit $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Coating gemessen. Dieses Verhältnis der Leitfähigkeiten spiegelt sich auch bei den reinen FTO- und ATO-Partikeln wider, wo bei analogen Reaktionsparametern für die ATO-Partikel jeweils

höhere elektrische Leitfähigkeiten gemessen werden. Über die Gründe kann nur spekuliert werden, jedoch liegt dies vermutlich entweder an einer idealeren Dotierung oder auch im Partikel-Habitus begründet, der größere Kontaktierungsflächen der Partikel untereinander und somit eine verbesserte Leitfähigkeit zulässt.

Durch weitere Optimierung der Synthese der Core/Shell-Partikel sollten weitere Steigerungen der elektrischen Leitfähigkeit zugänglich werden. Neben der Realisierung einer einheitlicheren Partikelgröße der abzuschcheidenden Anatas-Partikel wäre eine Übertragung des Verfahrens zur Beschichtung weiterer Kernpartikel wünschenswert. Hierzu sollten sowohl Kern-Partikel im Prozess erzeugt werden, jedoch ist auch die Ummantelung von kommerziell erhältlichen Partikeln denkbar. Diese könnten über beispielsweise einen Rüttler oder eine Wirbelschicht mit Austragung in den Prozess eingebracht und so der Ummantelung zugeführt werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit bestand zum Einen in der Entwicklung von Verfahren zur chemischen Gasphasensynthese (CVS) von Transparent Conducting Oxides (TCOs) in Form nanoskaliger Partikel, wie auch in der systematischen Herstellung dieser Materialien unter Herausarbeitung von Prozessparametern, die eine gezielte Darstellung dieser Stoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften ermöglichen.

Im Rahmen dieser Bestrebungen wurden vier Themenschwerpunkte gesetzt: Der erste Aspekt betraf die Abscheidung von Fluor-dotiertem Zinn(IV)-oxid, $\text{SnO}_2\text{:F}$, während in einem zweiten Arbeitsfeld die Herstellung von Antimon-dotiertem Zinn(IV)-oxid, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ im Vordergrund stand. Ein dritter Punkt beinhaltete die Entwicklung eines Prozesses zur Abscheidung Partikeln aus Aluminium-dotiertem Zinkoxid, ZnO:Al . In einem vierten Bereich wurde ein Prozess entwickelt, der die Darstellung von elektrisch leitfähigen Core/Shell-Partikeln aus der Gasphase erlaubt. Nachfolgend ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse aller Themenbereiche gegeben.

Fluor-dotiertes Zinn(IV)-oxid, $\text{SnO}_2\text{:F}$ Zur chemischen Gasphasensynthese von Partikeln aus $\text{SnO}_2\text{:F}$ konnte ein flexibles Verfahren entwickelt werden, das aus mehreren Schritten besteht. Im ersten Schritt findet die Verdampfung des Zinn-Precursors SnBr_4 statt, das anschließend in einem zweiten Schritt *in situ* einer partiellen Fluorierung durch Fest-Gas-Reaktion unterzogen wird. Im dritten Prozess-Schritt wird dieses Precursor-Gemisch mit Sauerstoff zu Fluor-dotiertem Zinn(IV)-oxid umgesetzt. Als Fluorierungs-Precursoren eignen sich feste Metallfluoride. Der Anteil an partiell fluorieren SnBr_4 -Derivaten und somit der Fluorierungsgrad im $\text{SnO}_2\text{:F}$ kann einfach durch Temperaturkontrolle gesteuert werden. Ohne Zusatz eines solchen Precursors ist die Abscheidung von SnO_2 -Partikeln möglich. Als weitere Produkteigenschaften können Partikelgrößen, Aggregationsgrad, elektrische Leitfähigkeit und Morphologie der Materialien über Prozessparameter beeinflusst werden.

Im Rahmen der Versuche konnte gezeigt werden, dass die mittleren Partikelgrößen des $\text{SnO}_2\text{:F}$ zwischen 30 nm und 130 nm variiert werden können. Exemplarische Messungen der spezifischen Leitfähigkeit zeigen Werte, die im Bereich von 10^{-2} S/cm liegen. Die Umsetzung von SnBr_4 mit KF lieferte bei Temperaturen von etwa 200 °C Produkte mit den höchsten gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten. Bei steigendem Dotierungsgrad sinken die elektrischen Leitfähigkeiten, während eine vermutlich durch BURSTEIN-MOSS-Verschiebung verursachte Verbreiterung der optischen Bandlücke des Materials gefunden wird. Der maximale Dotierungsgrad wurde zu 4,5 At% (EDX-Analyse) bestimmt, eine röntgenographisch messbare Phasensegregation konnte nicht gefunden werden. Die spezifische Oberfläche der Materialien beträgt etwa $6 \text{ m}^2/\text{g}$. Eine Modifizierung des Verfahrens erlaubt die *in-situ*-Synthese des Zinn-Precursors SnBr_4 durch Reaktion von Zinn und gasförmigem Brom als integrierten Prozess-Schritt. Diese Art der Reaktionsführung eröffnet ein Kosteneinsparpotential bei der Darstellung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Pulvern.

In nachfolgenden Untersuchungen ist ein Upscaling des Prozesses, möglichst unter kontinuierlicher Prozessführung sinnvoll.

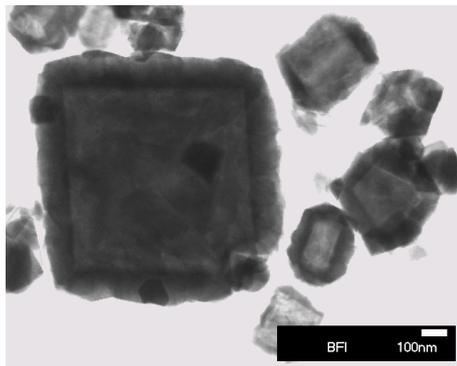
Antimon-dotiertes Zinn(IV)-oxid, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Im Rahmen dieser Versuche stand die Erweiterung des Verfahrens zur Gasphasensynthese von $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Partikeln auf die Herstellung von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ im Focus. Hierzu konnte gezeigt werden, dass bei der Umsetzung von gasförmigem Zinn(IV)-bromid mit metallischem Antimon Antimon(III)-bromid gebildet wird. Der Gasphasenanteil dieser Spezies ist temperaturabhängig steuerbar. Durch Verwendung von Antimon als Dotierungs-Precursor im zweiten Schritt des vorher beschriebenen Prozesses wird Antimon-dotiertes Zinn(IV)-oxid zugänglich, das als hell- bis tiefblau gefärbtes Pulver abgeschieden wird. Der Dotierungsgrad kann einfach durch Temperaturkontrolle bei der Umsetzung von SnBr_4 mit Sb beeinflusst werden und erreicht Werte von bis zu 8 At% (EDX-Analyse). Hierbei konnte bereits eine Phasensegregation unter Ausbildung von SbO_2 (Cervantit) nachgewiesen werden. Die Partikelgrößen können durch Variation von Prozessparametern zwischen 50 nm und 180 nm eingestellt werden. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen, dass das Material spezifische Leitfähigkeiten von bis zu 10^{-1} S/cm aufweist. Die spezifische Oberfläche wurde anhand von BET-Untersuchungen ermittelt und beträgt etwa $6 \text{ m}^2/\text{g}$. Durch Variation von Prozessparametern können neben den bereits erwähnten Eigenschaften noch Morphologie und Aggregationsgrad der Pulver beeinflusst werden. Die bereits beim $\text{SnO}_2\text{:F}$ erwähnte Prozessvariante mit integrierter *in-situ*-Synthese des Precursors SnBr_4 durch Umsetzung von Zinn mit Brom-Dampf konnte auch auf die Synthese von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ übertragen werden. So ist der Zugang zu kostengünstigen $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Pulvern gegeben.

Wie bei der Synthese von FTO-Pulvern erscheint auch hier ein Upscaling des Prozesses sowie eine Anpassung des Verfahrens auf eine kontinuierliche Prozessführung sinnvoll.

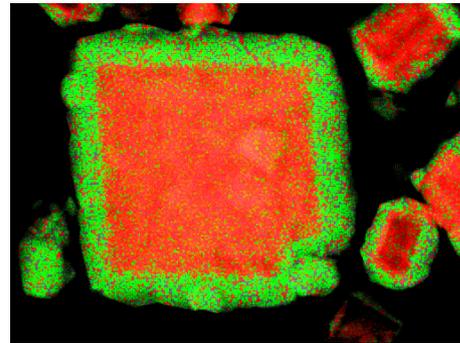
Aluminium-dotiertes Zinkoxid, ZnO:Al Im Focus dieser Arbeiten stand die Entwicklung eines Verfahrens zur chemischen Gasphasensynthese von Aluminium-dotiertem Zinkoxid, ZnO:Al. Das Material sollte als nanoskaliges Pulver mit idealerweise sphärischem Kristallhabitus abgeschieden werden. Die Herstellung von Zinkoxid wurde durch Umsetzung von Zink-Dampf mit Sauerstoff durchgeführt. Als ein erstes Ergebnis konnte gezeigt werden, dass durch zusätzliche Einbringung einer geringen Menge von gasförmigem Aluminium(III)-chlorid oder auch Aluminium(III)-bromid eine Zurückdrängung der Bildung von Zinkoxid-Nadeln, zugunsten eines sphärischem Kristallhabitus, möglich ist. Eine Steuerung der Morphologie des Zinkoxids gelingt besonders bei Verwendung von AlBr_3 . Durch den weiteren Zusatz von Aluminium(III)-acetylacetonat zum Gasphasengemisch wurden Produkte erhalten, bei denen erste Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit $3 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ um zwei Größenordnungen höhere Werte zeigen, als dies beim undotieren Zinkoxid-Partikeln der Fall ist. So konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von ZnO:Al-Partikeln mit individuell steuerbarer Morphologie im Prozess möglich ist.

Eine Optimierung des Verfahrens mit dem Ziel der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Zinkoxids ist sinnvoll. Weiterhin sollte eine Übertagung des Verfahrens mit dem Ziel der Herstellung weiterer dotierter Zinkoxide mit einstellbarer Morphologie einen Weg zu Zinkoxid mit maßgeschneiderten Eigenschaften eröffnen.

Elektrisch leitfähige Core/Shell-Partikel Aufbauend auf den Ergebnissen zur Gasphasenabscheidung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ - und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Partikeln wurde die Entwicklung eines Verfahrens zur Gasphasenabscheidung von Core/Shell-Partikeln untersucht. Das Verfahren erlaubt die chemische Gasphasensynthese von Kern-Partikeln sowie deren Ummantelung mit einer $\text{SnO}_2\text{:F}$ - oder auch $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Matrix in **einem** Prozess. Für die Kern-Partikel wurde TiO_2 als Modellsystem gewählt. Dieses wird durch Umsetzung von TiCl_4 mit O_2 im Heißwandreaktor erzeugt. Durch Änderung von Prozessbedingungen bei der Gasphasensynthese von $\text{SnO}_2\text{:F}$ und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ nach dem vorher vorgestellten Verfahren konnte die Abscheidung selektiv als CVD-Schritt auf den Kernpartikeln durchgeführt werden. Im Rahmen der Versuche konnte gezeigt werden, dass durch Variation des Dampfdruckes des Zinn(IV)-bromides die Bedeckung der Kernpartikel beeinflussbar ist. So konnte die Bedeckung der Kernpartikel von der Aufwachsung einzelner, inselartiger SnO_2 -Bereiche, bis hin zur vollständigen Ummantelung gezeigt werden. Die spezifischen Leitfähigkeiten der Materialien sind über den Dotierungsgrad steuerbar. In ersten Messungen konnte die spe-



Hellfeld-Aufnahme



EDX (grün: Sn, rot: Ti, blau: F)

Abbildung 8.1: TEM-Bild und EDX-Mapping von elektrisch leitfähigen Core/Shell-Partikeln

zifische Leitfähigkeit für $\text{SnO}_2\text{:F}$ -ummantelte Partikel zu $8 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ sowie für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -beschichtete Partikel zu $4 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bestimmt werden. In Abbildung 8.1 ist ein TEM-Bild und ein EDX-Mapping der hergestellten Partikel gezeigt.

In weiteren Untersuchungen sollte diese Synthese hinsichtlich einer Steuerung der Partikelgrößen, sowie der elektrischen Leitfähigkeit der Produkte optimiert werden. Auch weitere Modifizierungen des Verfahrens eröffnen ein vielfältiges Spektrum an Produkten. Ein vielversprechender Aspekt ist hierbei die Übertragung des Prozesses auf andere Stoffsysteme, so dass Core/Shell-Partikel mit einer Vielzahl an Kern- und Mantelmaterialien hergestellt werden können. Weiterhin erscheint eine Übertragung des Verfahrens zur Ummantelung von kommerziell erhältlichen Partikeln ebenfalls sinnvoll. Hierzu können potentielle Kern-Partikel durch Austragung aus einer Wirbelschicht, oder über einen Rüttler in den Abscheidungsreaktor überführt und mit einem entsprechenden Coating versehen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] B. SZYSZKA, *Vak. Forsch. Prax.* **1** (2001), 38.
- [2] B. J. INGRAM, G. B. GONZALES, D. R. KAMMLER, M. I. BERTONI, T. O. MASON, *J. Electroceramics* **13** (2004) 167.
- [3] R. G. GORDON, *MRS Bull.* **25** (2000) 52.
- [4] T. TOYAMA, T. HAMA, D. ADACHI, Y. NAKASHIZU, H. OKAMOTO, *Nanotechnology* **20** (2009) 1.
- [5] H. E. KATZ, *Chem. Mat.* **16** (2004) 4748.
- [6] K. TH. WILKE, J. BOHM, *Kristallzüchtung*, Verlag Harry Deutsch/Thun, Frankfurt/Main, **1988**.
- [7] W. OSTWALD, *Z. Phys. Chem.* **22** (1897) 289.
- [8] H. A. MIERS, F. ISAAC, *J. Chem. Soc.* **89** (1906) 413.
- [9] W. KLEBER, H. RAIDT, *Z. Phys. Chem.* **222** (1963) 1.
- [10] G. TAMMANN, *Z. Phys. Chem.* **25** (1898) 414.
- [11] M. VOLMER, A. WEBER, *Z. Phys. Chem.* **119** (1926) 277.
- [12] H. GLEITER, *Progr. Mat. Sci.* **33** (1989) 223.
- [13] M. A. AEGERTER, J. PUETZ, G. GASPARRO, N. AL-DAHOUDI, *Optical Mat.* **26** (2004) 155.
- [14] J. MOONEY, S. B. RADDING, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **12** (1982) 81.
- [15] N. KIEDA, *Key Eng. Mat.* **264 - 268** (2004) 3.
- [16] A. RÖSSLER, G. SKILLAS, S. E. PRATSINIS, *Chem. Unserer Zeit* **1** (2001) 32.

- [17] R. SOMMER, S. DANKERS, A. LEIPERTS, *Chem. Ing. Tech.* **77** (2005) 214.
- [18] M. T. SWIHART, *Curr. Op. Coll. Sci.* **8** (2003) 127.
- [19] K. SCHADE, F. STAHR, O. STEINKE, U. STEPHAN, *Vak. Forsch. Praxis* **17** (2005) 148.
- [20] H. Y. SOHN, T. RYU, J. W. CHOI, K. S. HWANG, G. HAN, Y. J. CHOI, Z. Z. FANG, *J. Min. Met. Mat. Sci.* **59** (2007) 44.
- [21] M. ALI, N. FRIEDENBERGER, M. SPASOVA, M. WINTERER, *Chem. Vap. Deposition* **15** (2009) 192.
- [22] J. E. CROWELL, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21** (2003) 88.
- [23] P. J. WRIGHT, M. J. CROSBIE, P. A. LANE, D. J. WILLIAMS, A. C. JONES, T. J. LEEDHAM, H. O. DAVIES, *J. Mat. Sci.* **13** (2002) 671.
- [24] H. HOSONO, *Thin Solid Films* **55** (2007) 6000.
- [25] F. STREINTZ, *Ann. Phys. (Leipzig)* **9** (1902) 854.
- [26] K. BADEKER, *Ann. Phys. (Leipzig)* **22** (1907) 749.
- [27] Schutzrecht, J. T. LITTLETON, US-Patent 2118795, **1937**.
- [28] Schutzrecht, H. A. MCMASTER, US-Patent 2429420, **1947**.
- [29] B. G. LEWIS, D. C. PAINE, *MRS Bull.* **25** (2000) 22.
- [30] Schutzrecht, M. J. ZUNICK, US-Patent 2516663, **1947**.
- [31] G. RUPPRECHT, *Z. Phys.* **139** (1954) 504.
- [32] Schutzrecht, J. M. MOCHEL, US-Patent 2564707, **1951**.
- [33] K. WASA, S. HAYAKAWA, S. SHOOJI, S. TAKATA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** (1971) 1732.
- [34] M. MATSUOKA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** (1971) 736.
- [35] T. MINAMI, *MRS Bull.* **25** (2000) 38.
- [36] T. MINAMI, *Japn. J. Appl. Phys., Part 2* **23** (1984) L280.
- [37] P. SOULETIE, S. BETHKE, B. W. WESSELS, H. PAN, *J. Cryst. Growth* **86** (1988) 284.

- [38] J. HU, R. G. GORDON, *Sol. Cells* **30** (1991) 437.
- [39] H. KAWAZOE, M. YASUKAWA, H. HYODO, M. KURITA, H. YANAGI, H. HOSONO, *Nature* **389** (1997) 939.
- [40] H. KAWAZOE, H. YANAGI, K. UEDA, H. HOSONO, *MRS Bull.* **25** (2000) 28.
- [41] H. YANAGI, H. KAWAZOE, A. KUDO, M. YASUKAWA, H. HOSONO, *J. Electroceram.* **4** (2000) 427.
- [42] A. KUDO, H. YANAGI, H. HOSONO, H. KAWAZOE, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 220.
- [43] H. OHTA, K. KAWAMURA, M. ORITA, M. HIRANO, N. SARUKURA, H. HOSONO, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 475.
- [44] H. OHTA, H. MIZOGUCHI, M. ORITA, M. HIRANO, S. NARUSHIMA, T. KAMIYA, H. HOSONO, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 823.
- [45] T. MINAMI, *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2000) 35.
- [46] G. J. EXARHOS, X. D. ZHOU, *Thin Solid Films* **515** (2007) 7025.
- [47] I. HAMBERG, C. G. GRANQUIST, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) R123.
- [48] A. J. FREEMAN, K. R. POEPELMEIER, T. O. MASON, R. P. H. CHANG, T. J. MARKS, *MRS Bull.* **25** (2000) 45.
- [49] J. W. BAE, S.W. LEE, G. Y. YEOM, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) D34.
- [50] S. SHENG, G. FANG, C. LI, S. XU, X. ZHAO, *Phys. Status. Solidi A*, **203** (2006) 1891.
- [51] R. ASAHI, J. R. BABCOCK, N. L. EDLEMAN, D. R. KAMMLER, D. KO, M. A. LANE, A. W. METZ, A. WANG, M. YAN, R. P. H. CHANG, V. DRAVID, A. J. FREEMAN, C. R. KANNEWURF, T. J. MARKS, T. O. MASON, K. R. POEPELMEIER, *Electrochem. Soc. Proc.* **11** (2001) 333.
- [52] A. KASCHNER, U. HABOECK, M. STRASSBURG, M. STRASSBURG, G. KACZMARCZYK, A. HOFFMANN, C. THOMSON, A. ZEUNER, H. R. ALVES, D. M. HOFMANN, B. K. MEYER, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2001) 1909.
- [53] T. MORIGA, D. D. EDWARDS, T. O. MASON, G. B. PALMER, K. R. POEPELMEIER, *Electrochem. Soc. Proc.* **81** (1998) 1310.

- [54] T. J. COUTTS, T. O. MASON, J. D. PERKINS, D. S. GINLEY, *Electrochem. Soc. Proc.* **99** (1999) 274.
- [55] G. S. CHAE, *Japn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 1282.
- [56] K. ELLMER, F. KUDELLA, P. MIENTAS, *Thin Solid Films* **247** (1994) 15.
- [57] A. KURZ, K. BRAKECHA, J. PUETZ, M. A. AEGERTER, *Thin Solid Films* **502** (2006) 212.
- [58] A. WANG, M. LANE, N. L. EDLEMAN, A. W. METZ, M. A. LANE, R. ASAHI, V. P. DRAVID, C. R. KANNEWURF, A. J. FREEMAN, T. J. MARKS, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **98** (2001) 7113.
- [59] D. R. KAMMLER, B. J. HARDER, N. W. HRABE, N. M. McDONALD, G. B. GONZALEZ, D. B. PENAKE, T. O. MASON, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2345.
- [60] T. L. COUTTS, D. L. YOUNG, X. LI, *MRS Bull.* **25** (2000) 58.
- [61] A. BARNABÉ, E. MUGNIER, L. PRESMANES, P. THAILHADES, *Min. Lett.* **60** (2006) 3468.
- [62] S. I. AHMED, G. DALBA, P. FONASINI, M. VACCARI, F. ROCCA, A. SANSON, J. LI, A. W. SLEIGHT, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 104302-1.
- [63] S. GÖTZENDÖRFER, R. BYWALEZ, P. LÖBMANN, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **52** (2009) 113.
- [64] K. HAYASHI, S. MATSUISHI, T. KAMIYA, M. HIRANO, H. HOSONO, *Nature* **419** (2002) 462.
- [65] S. MATSUISHI, Y. TODA, M. MIAKAWA, K. HAYASHI, T. KAMIYA, M. HIRANO, I. TANAKA, H. HOSONO, *Science* **419** (2004) 626.
- [66] J. SPANNAHKE, A. HELLWIG, G. MÜLLER, G. FAGLIA, G. SBERVEGLIERI, T. DOLL, T. WASSNER, M. EICKHOFF, *Sens. Act. B* **124** (2007) 421.
- [67] S. KIM, M. TAYA, C. XU, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) E40.
- [68] A. K. SRIVASTAVA, M. DEEPA, S. SINGH, R. KISHORE, S. A. AGNITHOTRY, *Solid State Ionics*, **176**, (2005), 1161ff.
- [69] M. DEEPA, A. K. SRIVASTAVA, K. N. SOOD, S. A. AGNITHOTRY, *Nanotechnology* **17** (2006) 2625.

- [70] C. G. GRANQVIST, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 203.
- [71] MERCK KGAA, *M - Das Entdeckermagazin*, Homepage Merck KGaA.
- [72] H. GOMÈZ, *Mat. Char.* **58** (2007) 708.
- [73] A. M. B. VAN MOL, Y. CHAE, A.H. MCDANIEL, M. D. ALLENDORF, *Thin Solid Films* **502** (2006) 72.
- [74] B. RECH, Forschungsverbund Solarzellen (Hrsg.) *FVS Themen 2003* (2003) 17.
- [75] M. SCHULTE, *Dissertation RWTH Aachen* **2009**.
- [76] W. BEYER, J. HÜPKES, H. STIEBIG, *Thin Solid Films* **516** (2007) 147.
- [77] T. MINAMI, H. SATO, H. SONOHARA, S. TAKATA, T. MIYATA, I. FUKUDA, *Thin Solid Films* **253** (1994) 14.
- [78] P. D. NSIMAMA, M. E. SAMIJI, G. W. MBISE, G. A. NIKLASSON, J. WENNERBERG, E. EDOFF, *Phys. Status Solidi C*, **5** (2008) 612.
- [79] D. KIM, J. MOON, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) J30.
- [80] M. A. M. LEENEN, V. ARNING, H. THIEM, J. STEIGER, R. ANSELMANN, *Phys. Status Solidi A* **206** (2009) 588.
- [81] N. A. LUECHINGER, E. K. ATHANASSIOU, W. J. STARK, *Nanotechnology* **19** (2008) 6.
- [82] S. MOLESA, D. R. REDINGER, D. C. HUANG, V. SUBRAMANIAN, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **769** (2003) 253.
- [83] J. CHUNG, S. KO, N. R. BIERI, C. P. GRIGOROPOULOS, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 801.
- [84] Schutzrecht, EP 0567868, **1993**.
- [85] Schutzrecht, US 005628932, **1997**.
- [86] Schutzrecht, US 6726856 B2, **2004**.
- [87] Schutzrecht, US 5720904, **1998**.
- [88] T. B. MASSALSKI, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, **1990**.
- [89] W. BAUR, *Act. Cryst. A* **9** (1956) 515.

- [90] E. E. KOHNKE, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 1557.
- [91] V. A. CHAUDHARY, I. S. MULLA, K. VIJAYAMOHANAN, S. G. HEDGE, D. SRINIVAS, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 2565.
- [92] N. S. RAMGIR, Y. K. HWANG, I. S. MULLA, J.-S. CHANG, *Solid State Sci.* **8** (2006) 359.
- [93] N. BARSAN, M. SCHWEIZER-BERBERICH, W. GÖPEL, *Fresenius J. Anal. Chem.* **365** (1999) 287.
- [94] N. SERGENT, M. EPIFANI, T. PAGNIER, *J. Raman Spectrosc.* **37** (2006) 1272.
- [95] C. M. GHIMBEU, R. C. VAN LANDSCHOOT, J. SCHOONMAN, M. LUMBRERAS, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 207.
- [96] J. M. HOSSENLOPP, F. J. LAMELAS, K. MIDDLETON, J. A. RZEPIELA, J. D. SCHMIDT, A. ZIVKOVIC, *Appl. Organometal. Chem.* **12** (1998) 147.
- [97] H. HUANG, O. K. TANG, Y. C. LEE, M. S. TSE, J. GUO, T. WHITE, *Nanotechnology* **17** (2006) 3668.
- [98] J. E. STANLEY, A. C. SWAIN, K. C. MOLLOY, D. W. H. RANKIN, H. E. ROBERTSON, B. F. JOHNSTON, *Appl. Organometal. Chem.* **19** (2005) 644.
- [99] A. E. RAKHSHANI, Y. MAKDIDI, H. A. RAMAZANIYAN, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 1049.
- [100] B. KUHN, D. LE BELLAC, B. RECH, J. HÜPKES, G. SCHÖPE, *Proc. 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 4-8 Sept. 2006, Germany, Dresden, 1733.
- [101] Z. REMES, M. VANECEK, H. M. YATES, P. EVANS, D. W. SHEEL, *Thin Solid Films* **517** (2009) 6287.
- [102] R. OUTEMZABET, N. BOURAS, N. KESRI, *Thin Solid Films* **515** (2007) 6518.
- [103] N. BERTRAND, F. MAURY, P. DUVERNEUIL, *Surf. Coat. Tech.* **200** (2006) 6733.
- [104] H. HUANG, O. K. TAN, Y. C. LEE, M. S. TSE, *J. Cryst. Growth* **288** (2006) 70.
- [105] J. SUNDQUIST, M. OTTOSON, A. HÅRSTA, *Chem. Vap. Deposition*, **10** (2004) 77.
- [106] K. H. KIM, J. S. CHUN, *Thin Solid Films* **141** (1986) 287.

- [107] T. SENHORST, M. MEIJER, M. BESSELINK, F. GROB, K. SPEE, T. VAN MOL, R. SCHLATMANN, *FVS Workshop 2002* (2002) 120.
- [108] K. K. PURUSHOTHAMAN, M. DHANASANKAR, G. MURALIDHARAN, *Surf. Rev. Lett.* **14** (2007) 1149.
- [109] K. S. RAMAIAH, V. S. RAJA, *Appl. Surface Sci.* **253** (2006) 1451.
- [110] E. ELANGOVA, K. RAMAMURTHI, *Cryst. Res. Technol.* **38** (2003) 779.
- [111] R. RIVEROS, E. ROMERO, G. GORDILLO, *Braz. J. Phys.*, **36** (2006) 1042.
- [112] A. V. MOHOLKAR, S. W. PAWAR, K. Y. RAJPURE, C. H. BHOSALE, J. H. KIM, *Appl. Surface Sci.* **255** (2009) 9358.
- [113] K. OMURA, P. VELUCHAMY, M. TSUJI, T. NISHIO, M. MUROZONO, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2113.
- [114] E. ELANGOVA, S. A. SHIVASHANKAR, K. RAMAMURTHI, *J. Cryst. Growth* **276** (2005) 215.
- [115] M. KOJIMA, H. KATO, M. GATTO, *Phil. Mag. B* **68** (1993) 215.
- [116] N. S. RAMGIR, I. S. MULLAH, K. P. VIJAYAMOHANAN, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 12297.
- [117] K. H. KIM, J. S. CHUN, *Thin Solid Films* **141** (1986) 287.
- [118] T. R. GIRALDI, A. J. C. LANFREDI, E. R. LEITE, M. T. ESCOTE, E. LONGO, J. A. VARELA, C. RIBEIRO, A. J. CHIQUITO, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 034312-1.
- [119] C-H. HAN, B. JOUSSEAUME, M-C. RASCLE, T. TOUPANCE, H. CACHET, V. VIVIER, *J. Flour. Chem.* **125** (2004) 1247.
- [120] M. C. ESTEVES, D. GOUVÊA, P. T. SUMODJO, *Appl. Surface Sci.* **229** (2004) 24.
- [121] C-H. HAN, S-D. HAN, J. GWAK, S.P. KHATKAR, *Mat. Lett.* **61** (2007) 1701.
- [122] H-W. HA, K. KIM, M. DE BORNIO, T. TOUPANCE, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 702.
- [123] J. SUN, A. LU, L. WANG, Y. HU, Q. WAN, *Nanotechnology* **20** (2009) 1.
- [124] E. DATOLLI, K.-H. KIM, W. Y. FUNG, S.Y. CHOI, W. LU, *IEEE Electron Device Letters* **30** (2009) 730.

- [125] A. N. SHATOKHIN, F. N. PUTLIN, O. V. SAFONOVA, M. N. RUMYANTSEVA, A. M. GAS'KOV, *Inorg. Mat.* **38** (2002) 462.
- [126] H. KIM, R. C. Y. AUYEUNG, A. PIQUÉ, *Thin Solid Films* **516** (2008), 5052.
- [127] E. K. SHOKR, M. M. WAKKAD, A. EL-GHAMMY, H. M. ALI, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (1998) 75.
- [128] E. K. SHOKR, M. M. WAKKAD, A. EL-GHAMMY, H. M. ALI, *Eur. Phys. J. AP* **8** (1999) 215.
- [129] Q. WAN, E. N. DATTOLI, W. LU, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 222107-1.
- [130] V. N. ZHITOMIRSKY, T. DAVID, R. L. BOXMAN, S. GOLDSMITH, A. VERDYAN, Y. M. SOIFER, L. RAPOPORT, *Thin Solid Films* **492** (2005) 187.
- [131] K. N. YU, Y. XION, Y. LIU, C. XIONG, *Phys. Rev. B* **55** (1999) 2666.
- [132] D. F. MORGAN, D. A. WRIGHT, *Brit. J. Appl. Phys.* **17** (1966) 337-40.
- [133] A. VINCENT, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 515.
- [134] R. D. SHANNON, *Act. Cryst. A* **32** (1976) 751.
- [135] I. S. MULLA, H. S. SONI, V. J. RAO, A. P. B. SINHA, *J. Mat. Sci.* **21** (1986) 1280.
- [136] D. ELLIOTT, D. L. ZELLMER, H. A. LAITINEN, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 1343.
- [137] Y. NAKANISHI, Y. SUZUKI, T. NAKAMURA, Y. HATANAKA, Y. FUKURA, A. FUJISAWA, G. SHIMAOKA, *Appl. Surf. Sci.* **48/49** (1991) 55.
- [138] J. E. WHITNEY, N. DAVIDSON, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 3809.
- [139] S. L. LAWTON, R. A. JACOBSON, R. S. FRYE, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 701.
- [140] S. U. LEE, B. HONG, W. S. CHOI, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **27** (2009) 996.
- [141] D. DOBLER, S. OSWALD, G. BEHR, J. WERNER, K. WETZIG, *Cryst. Res. Tech.* **38** (2003) 956.
- [142] G. HAACKE, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4086-9.
- [143] D. H. ZANG, H. L. MA, S. Z. WIN, S. Y. LI, Y. P. CHEN, *Solar Energy Mat. Solar Cells* **40** (1996) 371.

- [144] A. J. MARTINER, D. R. ACOSTA, *Thin Solid Films* **483** (2005) 107.
- [145] W. BRAGG, *Phil. Mag.* **39** (1920) 647.
- [146] S. ABRAHAMS, J. BERNSTEIN, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **25** (1969) 1233.
- [147] C. KLINGSHIRN, *Phys. Status Solidi B* **71** (1975) 547.
- [148] M. CHEN, Z. L. PEI, C. SUN, J. GONG, R. F. HUANG, L. S. WEN, *Mater. Sci. Eng. B* **85** (2001) 212.
- [149] J. CHO, J. NAH, M. S. OH, J. H. SONG, K. H. YOON, H. J. JUNG, W. K. CHOI, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L1040.
- [150] H. KATO, M. SATO, A. MIYAMOTO, T. YAO, *J. Cryst. Growth* **237/239** (2002) 538.
- [151] K. YOSHINO, T. HATA, T. KAKENO, H. YONETA, Y. AKAKI, T. IKARI, *Phys. Status Solidi C* **0** (2003) 626.
- [152] T. FUJITA, J. CHEN, D. KAWAGUCHI, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L834.
- [153] J. ZHENGUO, L. KUN, Y. CHENGXING, F. RUIXIN, Y. ZHIZHEN, *J. Cryst. Growth* **253** (2003) 246.
- [154] J. G. LU, S. FUJITA, T. KAWAHARAMURA, H. NISHINAKA, Y. KAMADA, T. OHSHIMA, Z. Z. YE, Y. J. ZENG, Y. Z. ZHANG, L. P. ZHU, H. P. HE, B. H. ZHAO, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 083705/1.
- [155] H. TANG, L. ZHU, Z. YE, H. HE, Y. ZHANG, M. ZHI, Z. YANG, B. ZHAO, *Mat. Lett.* **61** (2007) 1170.
- [156] Y. UEDA, H. SAITHO, *Jap. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 5472.
- [157] L. P. DAI, H. DENG, G. CHEN, M. WEI, Y. LI, *Mat. Lett.* **61** (2007) 3539.
- [158] L. HILTUNEN, M. LESKELA, M. MAKELA, L. NIINSTO, *Acta. Chem. Scand. A* **41** (1987) 548.
- [159] O. F. Z. KHAN, P. O'BRIEN, *Thin Solid Films* **173** (1989) 548.
- [160] A. K. GYANI, O. F. Z. KHAN, P. O'BRIEN, D. S. URCH, *Thin Solid Films* **182** (1989) L-1.

- [161] R. BERTONCELLO, M. BETTINELLI, M. CASARIN, A. GULINO, E. TONDELLO, A. VITTADINI, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 1558.
- [162] G. L. MAR, P. Y. TIMBRELL, R. N. LAMB, *Chem. Mat.* **7** (1997) 1890.
- [163] J. HU, R. G. GORDON, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 880-90.
- [164] H. W. KIM, S. H. SHIM, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 510.
- [165] I. VOLINTIRU, M. CREATORE, B. KNICKIE, C. I. M. A. SPEE, M. C. M. VAN DE SANDEN, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 043709.
- [166] W. JIN, I.-K. LEE, A. KOMPCH, U. DÖRFLER, M. WINTERER, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 4333.
- [167] M. DRIESS, K. MERZ, R. SCHOENEN, S. RABE, F. E. KRUIS, A. ROY, A. BIRKNER, *C. R. Chim.* **6** (2003) 273.
- [168] S. POLARZ, A. ROY, M. MERZ, S. HALM, D. SCHRÖDER, L. SCHNEIDER, G. BACHER, F. E. KRUIS, M. DRIESS, *Small* **1** (5) (2005) 540.
- [169] L. SCHNEIDER, S. HALM, G. BACHER, A. ROY, F. E. KRUIS, *Phys. Status Solidi C* **4** (2006) 1014.
- [170] J. BREHM, M. WINTERER, H. HAHN, *J. Appl. Phys.* **100** (2003) 064311.
- [171] R. BASCA, J. DEXPERT-GHYS, M. VERELST, A. FALQUI, B. MACHADO, W. S. BASCA, P. CHEN, S. M. ZAKEERUDDIN, M. GRAETZEL, P. SERP, *Adv. Funct. Mat.* **19** (2009) 875.
- [172] S. T. SHISHIYANU, O. I. LUPAN, E. V. MONAICO, V. V. URSAKI, T. S. SHISHIYANU, I. M. TIGINYANU, *Thin Solid Films* **488** (2005) 15.
- [173] Y. FUJISHIRO, M. MIYATA, M. AWANO, K. MAEDA, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 2063.
- [174] H. VAN DEN RUL, D. MONDELAERS, M. K. VAN BAEL, J. MULLENS, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **39** (2006) 41.
- [175] H. GÓMEZ, A. MALDONADO, R. CASTANEDO-PÉREZ, G. TORRES-DELGADO, M. DE LA L. OLVERA, *Mat. Character.* **58** (2007) 708.
- [176] M. DE LA L. OLVERA, H. GÓMEZ, A. MALDONADO, *Solar Energy Mat. Solar Cells* **91** (2007) 1449.

- [177] H. GÓMEZ-POZOS, A. MALDONADO, M. DE LA L. OLVERA, *Mat. Lett.* **61** (2007) 1460.
- [178] H. MONDRAGÓN-SUÁREZ, A. MALDONADO, M. DE LA L. OLVERA, A. REYES, R. CASTANEDO-PÉREZ, G. TORRES-DELGADO, R. ASOMOZA, *Appl. Surf. Sci.* **193** (2002) 52.
- [179] B. JOSEPH, P. K. MANJOI, V. K. VAIDYAN, *Ceram. Int.* **32** (2006) 487.
- [180] F. K. SHAN, Y. S. YU, *Thin Solid Films* **435** (2003) 174.
- [181] S. MANDAL, H. MULLICK, S. MAJUMDAR, A. DHAR, S. K. RAY, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 025307.
- [182] M. CHEN, X. WANG, Y. H. YU, Z. L. PEI, X. D. BAI, C. SUN, R. F. HUANG, L. S. WEN, *Appl. Surf. Sci.* **158** (2000) 134.
- [183] I. H. KIM, D. Y. KU, J. H. KO, D. KIM, K. S. LEE, J. H. JEONG, T. S. LEE, B. CHEONG, Y. J. BAIK, W. M. KIM, *J. Electroceram.* **17** (2006) 241.
- [184] H. T. CAO, Z. L. PEI, J. GONG, R. F. HUANG, L. S. WEN, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1480.
- [185] A. R. WEST, *Basic Solid State Chemistry*, 2nd edition, Wiley, New York, **1999**.
- [186] M. DE LA L. OLVERA, M. MALDONADO, R. ASOMOZA, R. CASTANEDO-PÉRES, G. TORRES-DELGADO, J. CAÑETAS-ORTEGA, *J. Mat. Sci.* **11** (2000) 383.
- [187] M. HAMID, A. A. TAHIR, M. MAZHAR, F. AHMAD, K. C. MOLLOY, G. KOCIOK-KOHN, *Inorg. Chimica Act.* **361** (2008) 188.
- [188] H. SAAL, M. BINNEWIES, M. SCHRADER, A. BÖRGER, K.-D. BECKER, V. A. TIKHOMIROV, K. JUG, *Chem. Eur. J.* **15** (2009) 6408.
- [189] H. SAAL, T. BREDOW, M. BINNEWIES, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 3201.
- [190] M. LADD, R. PALMER, *Structure Determination by X-ray Crystallography*, 4th edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moskau, **2003**.
- [191] L. SPIESS, R. SCHWARZER, H. BEHNKEN, G. TEICHERT, *Moderne Röntgenbeugung für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 1. Aufl., B. G. Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2005**.

- [192] R. E. DINNEBIER, S. J. L. BILLINGE, *Powder Diffraction Theory and Practice* RSC Publishing, Cambridge, **2008**.
- [193] B. D. CULLITY, S. R. STOCK, *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION*, 3rd edition, Prentice-Hall, New Jersey, **2001**.
- [194] P. SCHERRER, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* (1918) 98.
- [195] A. L. PATTERSON, *Phys. Rev* **56** (1939) 978.
- [196] R. GRÖSSINGER, G. BADUREK, J. FIDLER, M. ZEHETBAUER, C. D. DEWHURST, *J. Magn. Mag. Mat.* **294** (2005) 152.
- [197] A. R. STOKES, A. J. C. WILSON, *Proc. Phys. Soc. London* **56** (1944) 174.
- [198] D. BALZAR, N. AUDEBRAND, M. R. DAYMOND, A. FITCH, A. HEWAT, J. I. LANGFORD, A. LE BAIL, D. LOUËR, O. MASSON, C. N. MCCOWAN, N. C. POPA, P. W. STEPHENS, B. H. TOBY, *J. Appl. Cryst.* **37** (2004) 911.
- [199] T. UNGÁR, *J. Mat. Sci.* **42** (2007) 1584.
- [200] H. C. VAN DE HULST, J. J. M. REESINK, *Astrophys. J.* **106** (1947) 121.
- [201] J. I. LANGFORD, *J. Appl. Cryst.* **11** (1978) 10.
- [202] T. H. DE KEIJSER, J. I. LANGFORD, E. J. MITTEMEIJER, A. B. P. VOGELS, *J. Appl. Cryst.* **15** (1982) 308.
- [203] W. H. HALL, *Proc. Phys. Soc. London A* **62** (1949) 741.
- [204] S. L. FLEGLER, J. W. HECKMANN, K. L. KLOMPARENS, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [205] J. GOLDSTEIN, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd edition, Kluwer Academic, New York, **2003**.
- [206] L. REIMER, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [207] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [208] P. KUBELKA, F. MUNK, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593.

- [209] J. TAUC, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, 1st edition, Plenum, London, New York, **1974**.
- [210] M. OEHME, *Praktische Einführung in GC/MS-Analytik mit Quadrupolen*, Hüthig Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [211] E. BARSOUKOV, J. ROSS MACDONALD, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd edition, Wiley-Interscience, Hoboken, **2005**.
- [212] B. POLLER, *Diplomarbeit*, Leibniz Universität Hannover, **2007**.
- [213] C. WENDT, *Dissertation*, Universität Hannover, **2006**.
- [214] M. BINNEWIES, E. MILKE, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**.
- [215] Hrsg.: GMELIN-INSITUT, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Zinn, C1 Verbindungen*, 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1972**.
- [216] T. GIESENBERG, *Dissertation*, Universität Hannover, **2003**.
- [217] T. GIESENBERG, S. HEIN, M. BINNEWIES, G. KICKELBICK, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** (2004) 5697.
- [218] S. B. HEIN, *Dissertation*, Universität Hannover, **2007**.
- [219] NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (U.S.), *Circ.* **539** (1960) 8.
- [220] Schutzrecht, EP 0700974B1, (2002).
- [221] K. WANG, G. PENG, S. HU, *Z. Phys. Chem.* **223** (2009) 895.
- [222] H. QIAO, Z. ZHENG, L. ZHANG, L. XIAO, *J. Mat. Sci.* **43** (2008) 2784.
- [223] M. SCHALLEHN, M. WINTERER, T. E. WEIRICH, U. KEIDERLING, H. HAHN, *Chem. Vap. Deposition* **9** (2003) 40.
- [224] NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (U.S.), *Monogr.* **25** (1969) 82.
- [225] N. KÖPPER, *Diplomarbeit*, Leibniz Universität Hannover, **2008**.
- [226] W. H. RODEBUSCH, A. L. DIXON, H. BRAUNE, *Z. Anorg. Chem.* **111** (1920) 132.

Anhang A

Versuchsparameter

Tabelle A.1: Reaktionsparameter der Reihen TiSnF-B bis TiSnF-E

Versuch	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_D / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{TiCl}_4}/\text{mbar}$	$p_{\text{SnCl}_4}/\text{mbar}$
TiSnF-B-01	1100	400	250	41
TiSnF-B-02	1100	400	250	41
TiSnF-B-03	1100	400	250	41
TiSnF-B-04	1100	400	250	41
TiSnF-B-05	1100	400	250	41
TiSnF-C-01	1100	400	250	101
TiSnF-C-02	1100	400	250	101
TiSnF-C-03	1100	400	250	101
TiSnF-C-04	1100	400	250	101
TiSnF-C-05	1100	400	250	101
TiSnF-D-01	1100	400	148	101
TiSnF-D-02	1100	400	148	101
TiSnF-D-03	1100	400	148	101
TiSnF-D-04	1100	400	148	101
TiSnF-D-05	1100	400	148	101
TiSnF-E-01	1100	400	148	250
TiSnF-E-02	1100	400	148	250
TiSnF-E-03	1100	400	148	250
TiSnF-E-04	1100	400	148	250
TiSnF-E-05	1100	400	148	250
TiSnF-E-05-b	1100	400	250	250

Anhang B

Massenspektren

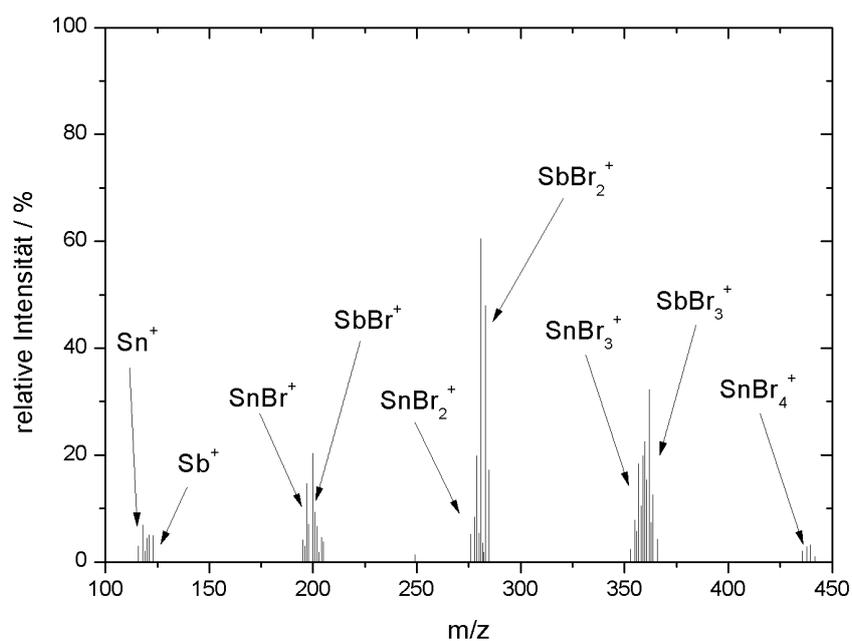


Abbildung B.1: Massenspektrometrische Untersuchungen der Umsetzung von SnBr_4 mit Sb bei 150°C in der KNUDSEN-Zelle

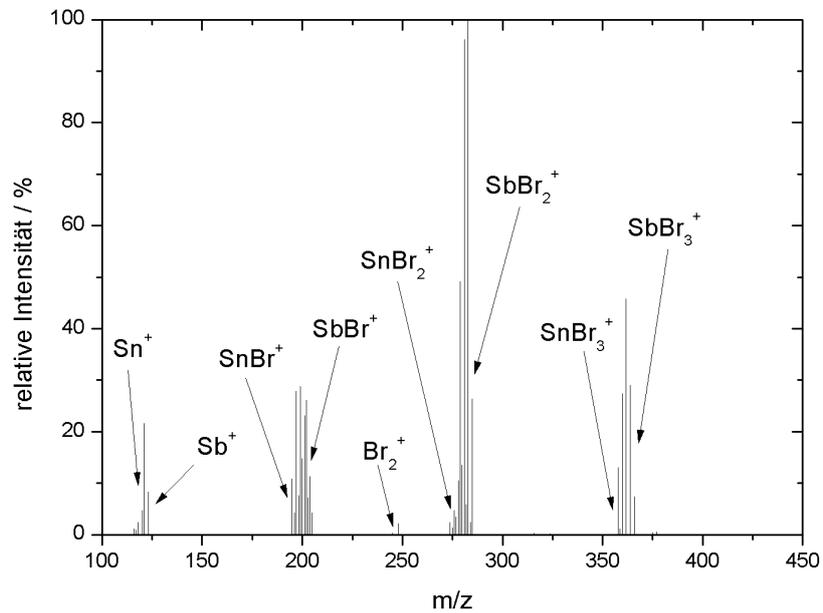


Abbildung B.2: Massenspektrometrische Untersuchungen der Umsetzung von SnBr₄ mit Sb bei 230 °C in der KNUDSEN-Zelle

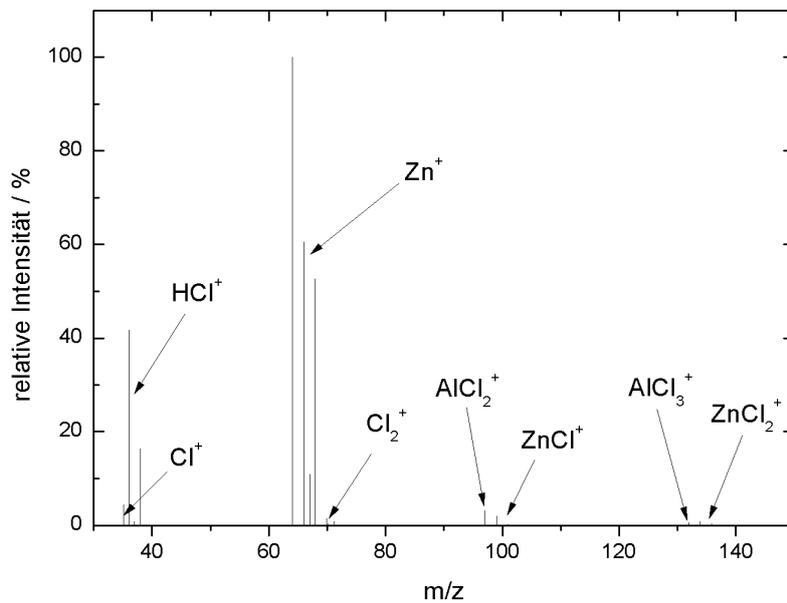


Abbildung B.3: Massenspektrometrische Untersuchungen der Umsetzung von Zink mit AlCl₃ bei 400 °C in der KNUDSEN-Zelle

Anhang C

Chemikalienverzeichnis

Aluminium(III)-acetylacetonat	$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_3$	ACROS ORGANICS, 97 %
Aluminium(III)-bromid	AlBr_3	Sigma-Aldrich, 98+ %
Aluminium(III)-chlorid	AlCl_3	Sigma-Aldrich
Antimon	Sb	Sigma-Aldrich, Pulver, 99,5 %
Argon	Ar	Linde, 4,6 N
Brom	Br_2	Merck, ≥ 99 %
Kaliumfluorid	KF	Fluka, ≥ 99 %
Natriumhydroxid	NaOH	ACROS ORGANICS, 97 %
Natriumthiosulfat-hexahydrat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Fluka, purum p.a., 99 %
Sauerstoff	O_2	Linde, 4,8 N
Titan(IV)-chlorid	TiCl_4	ACROS ORGANICS, 99,9 %
Zink	Zn	Riedel-deHaën, Stäbchen
Zinn	Sn	Riedel-deHaën, Pulver, puriss
Zinn(IV)-bromid	SnBr_4	Sigma-Aldrich, 99 %
Zinn(IV)-bromid	SnBr_4	selbst hergestellt
Zinn(IV)-chlorid	SnCl_4	Riedel-deHaën
Zinn(IV)-oxid	SnO_2	Sigma-Aldrich, nanopowder, < 100 nm (BET)

Anhang D

Verwendete Analysengeräte

Impedanz-Analysator

Hewlett Packard	Impedanz-Analysator
HP 4192A	Frequenzbereich: 5 Hz - 13 MHz
	Software: National Instruments LabVIEW 8.5

Massenspektrometer

Finnigan MAT	Massentrennung im Quadrupol-Feld
SSQ 7000	Probenezufuhr über Schubstange
	Probenezufuhr über GC: Varian Star 3400
Varian	Massentrennung im magnetischen Sektorfeld
MAT 212	Probenezufuhr über KNUDSEN-Zelle

Rasterelektronenmikroskope

JEOL	Feldemmissionselektronenquelle
JSM-6700F	Beschleunigungsspannung: 0,5 kV - 30 kV
FEI-Philips	Wolfram-Kathode
XL 30	Beschleunigungsspannung: 0,5 kV - 30 kV
	EDX-Detektor: EDAX NEW XL-30 132-10
	Software: EDAX Genesis 4.61

Röntgen-Pulverdiffraktometer

STOE	Cu-K α -Strahlung
Stadi P	PSD
	Software: STOE WinX ^{POW}

Transmissionselektronenmikroskop

JEOL	Schottky-Feldemitter (ZrO/W(100))
JEM-2100F	Beschleunigungsspannung: 200 kV
	EDX-Detektor: Oxford Instruments INCA 200
	Software: Oxford Instruments INCAEnergy

UV-Vis-Spektrometer

Varian	UV-Vis-NIR-Spektrometer
CARY 5 E	Wellenlängenbereich: 175 nm - 3300 nm
	Software: Varian Cary Win UV

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Benjamin Poller
Geburtstag	07.06.1981
Geburtsort	Karl-Marx-Stadt

Promotion und Studium

07.10.2010	Disputation
05/2007 - 04/2010	Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover
10/2006 - 04/2007	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover Thema: Abscheidung oxidischer Materialien aus der Gasphase
10/2002 - 04/2007	Chemie-Studium an der Leibniz Universität Hannover

Schule und Zivildienst

07/2001 - 04/2002	Zivildienst
09/1994 - 06/2001	Erich Kästner Gymnasium Laatzen, Abschluss mit Abitur

Veröffentlichung

Schutzrecht, M. BINNEWIES, B. POLLER, *Verfahren zur Herstellung von substituierten Zinn(IV)-oxid-Partikeln, SnO₂:F, und Kern/Mantel-Partikeln mit einem Mantel aus substituiertem Zinn(IV)-oxid in einem Gasphasenprozess sowie Eigenschaften solcher Partikel*,
DE 10 2008 030 486 A1