

**Dotierung der Spinellstruktur von
Kobaltoxid – Dünnschichten
und deren Auswirkungen auf die
physikalisch – chemischen Eigenschaften**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Janine Feldmann

Dezember 2008

Danke

Zuvorderst danke ich Frau Prof'in Dr. Kohse-Höinghaus des Lehrstuhls für Physikalische Chemie 1 an der Universität Bielefeld dafür, dass ich von August 2004 bis Dezember 2008 in ihrer Arbeitsgruppe forschen durfte und für die Bereitschaft, meine Arbeit als Erstgutachterin zu beurteilen.

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. em Dr. Jutzi des Lehrstuhls für Anorganische Chemie 3 der Universität Bielefeld dafür, dass er sich als Zweitgutachter zur Beurteilung meiner Arbeit zur Verfügung stellte.

Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Bahlawane, dass er mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand und mich während der Promotion betreute. Mein Dank richtet sich ebenfalls an Herrn Dr. Premkumar für seine tatkräftige Unterstützung bei der Abscheidung der zinkdotierten Schichten. Ich danke Herrn Harald Waterbör für seinen technischen Beistand und Frau Iolanda Hattesohl für die Aufnahme zahlloser Spektren, sowie Herrn Dr. Werner Mersch für seine moralische und organisatorische Hilfe. Mein Dank richtet sich auch an alle Auszubildenden und Blockpraktikanten, die ich betreute und die mich während dieser Zeit unterstützten.

Ein ganz besonderes Dankeschön richtet sich an alle geduldigen Korrekturleser, die mir diese Arbeit in ihrer jetzigen Form erst ermöglichten. Der gesamten Arbeitsgruppe PC1 möchte ich für das produktive Arbeitsklima danken, der Arbeitsgruppe PC2 für weiterführende Gespräche und Anregungen. Mein Dank gilt ebenfalls den ‚heiligen Hallen‘ (Chemikalienlager), der Mechanischen und der Elektronischen Werkstatt für ihre geduldige Zusammenarbeit und professionelle Hilfe, besonders bei dem Aufbau der Abscheidungsreaktoren und IR-Zellen.

Ferner gilt meinen Eltern mein besonderer Dank, da sie mich durch das gesamte Studium hindurch sowohl finanziell, als auch moralisch aufbauten und förderten.

Letztlich danke ich meinem Lebensgefährten, dass er mich so selbstlos und aufopferungsvoll unterstützte.

Widmung

Diese Arbeit ist meiner Großmutter Ilse Palm, verw. Feldmann, geb. Conrad gewidmet, die mich durch ihre Erzählungen von ihrem eigenen Chemiestudium immer darin bestärkte, dass ich die richtige Entscheidung getroffen habe.

Sie verstarb leider, ohne den Abschluss dieser Arbeit noch zu erleben, am 02.02.2008 im Alter von 95 Jahren.

Ich werde sie nie vergessen!

Erste Gutachterin: Prof'in Dr. K. Kohse-Höinghaus
Physikalische Chemie 1
Universität Bielefeld

Zweiter Gutachter: Prof. em Dr. P. Jutzi
Anorganische Chemie 3
Universität Bielefeld

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgender Form veröffentlicht:

- J. Feldmann, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, **Chemical vapor deposition of $Zn_xCo_{3-x}O_4$ films and their characterization**, Proceedings of EUROCVTD-15, *The Electrochemical Society*, vol. 2005-09, 810-817, 2005.
- N. Bahlawane, A. Premkumar, J. Feldmann, K. Kohse-Höinghaus, **Preparation of Doped Spinel Cobalt Oxide Thin Films and Evaluation of their Thermal Stability**, *Chem. Vap. Deposition* 2007, 13, 118-122.

Vorträge:

- 05.04.2005: 7th Workshop – Graduate School of Chemistry and Biochemistry, Bielefeld University, Department of Chemistry, **Charakterisierung von durch CVD hergestellten $Zn_xCo_{3-x}O_4$ -Schichten**, *Janine Feldmann, Naoufal Bahlawane, Katharina Kohse-Höinghaus*.
- 23.03.2007: 11th Workshop – Graduate School of Chemistry and Biochemistry, Bielefeld University, Department of Chemistry, **Catalytic activity and thermo stability of doped spinel layers: a new way to hydrocarbon total oxidation**, *Janine Feldmann, Naoufal Bahlawane, Katharina Kohse-Höinghaus*.

Poster:

- 104. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie 05.-07.05.2005 in Frankfurt am Main, **Dampfphasen-Abscheidung von $Zn_xCo_{3-x}O_4$ -Filmen und Charakterisierung ihrer katalytischen Eigenschaften**, Janine Feldmann, Naoufal Bahlawane, Katharina Kohse-Höinghaus.
- 15th European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCVD-15), 04.-09.09.2005 in Bochum, **Chemical vapor deposition of $Zn_xCo_{3-x}O_4$ films and their characterization**, Janine Feldmann, Naoufal Bahlawane, Katharina Kohse-Höinghaus.
- 105. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie 25.-27.05.2006 in Erlangen, **Catalytic fuel reforming over cobalt catalysts**, C. Schlipf, K. Onwuka, A. Premkumar, J. Feldmann, K. Kohse-Höinghaus, N. Bahlawane.
- Science Fair auf der Berufseinstiegsmesse in der Universität Bielefeld – Perspektive_06, 23.11.2006, **Katalytische Aktivität und Thermostabilität dotierter Spinellschichten: ein neuer Weg zur Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen**, Janine Feldmann, Naoufal Bahlawane, Katharina Kohse-Höinghaus.
- Science Fair auf der Berufseinstiegsmesse Universität Bielefeld – <perspektive>, 15.11.2007, **Dotierung von Kobaltoxidschichten und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Katalysatoren**, Janine Feldmann, Naoufal Bahlawane, Katharina Kohse-Höinghaus.

Diese Arbeit beruht auf Voruntersuchungen aus folgender Arbeit:

Janine Feldmann, Diplomarbeit „Charakterisierung von durch CVD hergestellten $Zn_xCo_{3-x}O_4$ -Schichten“, Physikalische Chemie 1, Juni 2004^[1]

Abstract

In order to secure our current standard of living, we need energy that is mainly gained throughout the combustion of fossil energy sources such as coal, oil and natural gas. Burning fossil sources, which supplies today 82 % of the necessary energy^[2], causes emissions with substantial climatic and health consequences, and therefore their catalytic destruction has become an obligation. Catalysts used today, however, contain noble metals such as platinum, rhodium and palladium, which prices are continuously increasing. Furthermore, the limited availability of these noble metals forces the industry to find alternatives for the conventional catalysts.

Perovskite and spinel type metal oxides are constituted as attractive alternatives in terms of performance and availability. Perovskites are thermally stable whereas the spinels exhibit an interesting low temperature activity. However, a high catalytic activity at low temperatures is desirable, since e.g. in a cars catalyst low temperatures are favorable. Spinels are highly catalytically effective already at low temperatures and serve as catalyst in many reactions because of their high redox ability^[3;4].

The spinel lattice permits high defect concentrations, so that doping strategy can be employed to tune its physicochemical properties. The present study focuses on the exploitation of the chemical vapor deposition process (CVD) as a rational preparation method for the investigation of monolithic and planar model catalysts. Co_3O_4 is a spinel that has been identified as a very promising catalytic material for deep oxidation reactions^[5;6]. Doping the spinel structure of cobalt oxide with zinc was achieved in the first stages of this study using conventional dual-precursor source CVD^[1], but controlling the zinc concentration failed because of highly contrasting sticking coefficients of the used metal precursors. In order to increase the sticking coefficient of zinc, the CVD method was modified and combined with a Direct Liquid Injection (DLI) method and pulsed injection. The Pulsed Spray Evaporation CVD method (PSE-CVD), build up in this work, was optimized and tested on pure and with zinc or chrome doped Co_3O_4 films.

The deposited thin films exhibited no contamination with other crystalline phases even when high M/Co ratios (>0.5) were attained. Using the new constructed deposition method, it was possible to grow pure and doped cobalt spinel layers on glass and metal substrates based on a mixture of acetylacetonates used as metal precursors, dissolved in ethanol. Zinc and chrome-doped layers were deposited successfully with growth rates (GR) between 1 and 2 nm/min at a reactor tempera-

Abstract

ture of 500 °C. The GR of zinc-doped layers could be partially doubled using the PSE-CVD compared to layers deposited by dual precursor CVD^[1] under similar conditions. Doped layers were characterized using several analytical techniques including XRD, EDX and REM.

On the basis of XRD investigations it shows up that a direct expansion of the spinel lattice arises by zinc insertion of $a=8.09 \text{ \AA}$ (Co_3O_4) on $a=8.13 \text{ \AA}$ with the PSE-CVD, while the lattice parameter a rises linear with dual precursor CVD^[1]. Also it becomes clear that with a stoichiometry of $\text{Zn/Co}>0.78$ in addition to the spinel phase crystalline zinc oxide (ZnO) is formed as well as undoped spinel. Starting from $\text{Zn/Co}>1.521$ cobaltoxide (CoO) is formed as well.

Compared to the dual precursor CVD, films grown with PSE-CVD exhibit lower micro stress ϵ_{Str} in the lattice and higher crystallite sizes D . Nevertheless, the trend with increased zinc ratio is similar with both methods. Zn-doping causes an increase of the micro stress in PSE-CVD with rising zinc ratio. It varies between $\epsilon_{\text{Str}}\approx 0.008 \%$ and $\epsilon_{\text{Str}}=0.013 \%$ when the Zn/Co ratio was increased from 0 to 0.6.

The crystallite size D shows a linear decrease of $D\approx 130 \text{ nm}$ to $D\approx 70 \text{ nm}$ in the same Zn/Co interval. All deposited chrome-doped layers exhibit only XRD signals of the spinel structure up to a ratio of $\text{Cr/Co}=9.345$. A shift of the diffraction angles to lower values was observed with rising chrome-to-cobalt ratio. Cr-doped layers show a continuous increase of the lattice parameter from $a=8.09 \text{ \AA}$ (Co_3O_4) up to a value of $a=8.33 \text{ \AA}$ with $\text{Cr/Co}=2.0$.

The crystallite size D decreases continuously with rising chrome-to-cobalt ratio in the layer up to a stoichiometry of $\text{Cr/Co}=1.5$, where a starting saturation was observed. The micro stress ϵ_{Str} rises linearly with the insertion of chrome up to a ratio of $\text{Cr/Co}=1.5$. With higher ratios the stress of the lattice remains at $\epsilon_{\text{Str}}\approx 0.023\%$.

It is shown, that up to a ratio of $\text{Cr/Co}=0.5$ in the film a constant increase of the chrome ratio in the film composition with rising ratio in the precursor mixture is present. Above $\text{Cr/Co}=0.5$ chrome is slightly slower inserted into the lattice. A change of octahedral bound Co^{2+} -ions to tetrahedral bound Co^{2+} -ions causes according to *Noguchi et al.*^[7], a colour change from brown to green blue with increasing chrome concentration. This is observed in the present work as well.

The vibrational frequencies of the spinel lattice, observed using *in situ* IRES (Infrared Emission Spectra), was insensitive to the insertion of zinc, whereas a clear shift was observed upon the insertion of chrome into the lattice. The maximum at $\tilde{\nu}_1\approx 650 \text{ cm}^{-1}$

shift continuously to lower wave numbers with rising chrome-to-cobalt ratio up to a percentage of Cr/Co=2.0.

The vibrational frequencies of the spinel lattice, observed using IRAS (Infrared Reflection Spectra), was insensitive to the insertion of zinc, whereas a clear shift was observed upon the insertion of chrome into the lattice. The maximum at $\tilde{\nu}_1 \approx 650 \text{ cm}^{-1}$ shift continuously: $\tilde{\nu}_1(\text{LO})$ to higher wave numbers and $\tilde{\nu}_1(\text{TO})$ to lower wave numbers with rising chrome-to-cobalt ratio up to a percentage of Cr/Co=2.0. According to *Wei et al.*^[8], a shift of the $\tilde{\nu}_1 \approx 660 \text{ cm}^{-1}$ signal can be concluded to a preference of the substitution of tetrahedral bound Co ions. The zinc insertion proceeds non-selectively starting from Zn/Co=0.2, whereas the chrome insertion proceeds selectively.

The thermal stability of Co_3O_4 as thin film was measured with *in-situ* IRES (Infrared Emission Spectra) to be limited by a temperature of $T \approx 660 \text{ }^\circ\text{C}$. Zinc-doping continuously increased the thermal stability up to a temperature of $T \approx 860 \text{ }^\circ\text{C}$ with a ratio of Zn/Co=0.3. A constant stability up to Zn/Co=0.7 follows, whereby a decay of the thermal stability to $T \approx 740 \text{ }^\circ\text{C}$ with Zn/Co=0.9 was observed. Chrome-doping first shows a rising trend of thermal stability up to $T \approx 730 \text{ }^\circ\text{C}$, drop, however, again starting from a ratio of Cr/Co=0.7 to a value of $T \approx 620 \text{ }^\circ\text{C}$ with Cr/Co=1.1. The thermal stability of the chrome-doped layers with ratios Cr/Co>0.9 is thus lower than the one of the non-doped cobalt oxide spinel layers.

According to the Mars-van-Krevelen mechanism, catalysts need available oxygen ions to participate in catalytic reaction. O^{2-} -ions are donated to oxidize the reactant while the reduced catalyst is reoxidized afterwards. For this reason, redox ability of the catalyst is investigated separately.

The reducibility of Co_3O_4 layers to CoO in hydrogen containing atmospheres was observed, using *in situ* IRES starting at $T \approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$. Zinc and chrome doping have not significantly altered the reducibility of the cobalt oxide. Therefore, the insertion of zinc and chrome is observed not to hinder the reduction of the spinel structure.

The re-oxidability of CoO to Co_3O_4 , investigated with *in situ* IRES in oxygen containing atmosphere, was observed starting at a temperature of $T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$. The insertion of zinc into the cobalt oxide lattice had no influence on the re-oxidability of cobalt oxide, whereas Cr-doping has increased the re-oxidation temperature by a maximum of $100 \text{ }^\circ\text{C}$ with Cr/Co=0.4. Chrome doping complicates the re-incorporation of the oxygen ions in the reduced lattice and thus the re-oxidation for the recovery of the

spinel structure. It is obvious, that Zn doping has no influence as long as Zn appears only in oxidation state Zn^{2+} and therefore do not effect the redox abilities of the spinel lattice.

Conductivity of a lattice shows the quantity or stability of defects in the structure. Co_3O_4 is a p-type semiconductor, where the lack of O^{2-} -ions (hole, defect) cause a positive charge carrier.

In these investigations a specific conductivity of $\sigma_{sp} \approx 0.1$ S/cm on non-doped Co_3O_4 layers with 25 °C according to the four point method was received. Zinc-doping induced a substantial increase of the electrical conductivity from 0.1 to 0.9 S/cm, which can be associated with an increase of the defect concentration in the lattice. In contrast to zinc, chrome-doping of the spinel decreased its electrical conductivity. The insertion of chrome lowers the concentration of the charge carriers or their mobility in the spinel lattice.

In this Thesis a new preparation method of pure and doped cobalt spinel layers was successfully established. The PSE-CVD is shown to be a highly suitable rational method for the deposition of thin layers with controlled stoichiometry and phase structures. This simplifies the detailed investigation of catalytic materials either in model- planar or as practical monolithic form.

In situ emission FTIR measurement (IRES) represents a very sensitive method for the evaluation of the thermal behavior of solid materials. Thus it was possible for the first time to observe and evaluate reduction and oxidation procedures of catalytic layers during the reactions. This new analyzing process, which was well constructed and tested in the present work, allows an accurate investigation of the thermal characteristics of planar model catalysts with small surface areas.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Zielsetzung	7
3 Theoretische Grundlagen	9
3.1 Beschichtungsverfahren	9
3.1.1 PVD-Verfahren	10
3.1.2 CVD-Verfahren	10
3.2 Schichtanalytik	23
3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie REM	23
3.2.2 Lichtmikroskopie	25
3.2.3 Energiedispersive Röntgenanalyse EDX	25
3.2.4 Röntgenstrukturanalyse XRD	27
3.2.5 FT-IR-Spektroskopie	30
3.2.6 Leitfähigkeitsmessungen	35
3.2.7 Gravimetrische Ermittlung der Schichtdicke	44
3.3 Katalyse	45
3.4 Mechanismen in der heterogenen Katalyse	46
3.4.1 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	47
3.4.2 Eley-Rideal-Mechanismus	51
3.4.3 Mars-van-Krevelen-Mechanismus	53
3.5 Vergleich unterschiedlicher heterogener Katalysatoren	58
4 Experimenteller Teil	60
5 Ergebnisse und Diskussion	71
5.1 Systematische Untersuchung der PSE-Abscheidung von Co_3O_4	75
5.1.1 Zuleitungsparameter	75
5.1.2 Abscheidungsparameter	77
5.2 Charakterisierung der Co_3O_4-Schichten	78
5.3 Charakterisierungen dotierter Schichten	82
5.3.1 Mit Zink dotierte Schichten: $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-\delta}$	82
5.3.2 Mit Chrom dotierte Schichten: $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{4-\delta}$	97
5.3.3 Übersicht der Charakterisierungen	107
5.4 Eigenschaften der Schichten	111
5.4.1 Thermische Stabilität	111
5.4.2 Reduzierbarkeit	114

Inhaltsverzeichnis

5.4.3 Reoxidierbarkeit	116
5.4.4 Elektrische Leitfähigkeit	118
5.4.5 Übersicht der Eigenschaften.....	120
6 Zusammenfassung	123
7 Ausblick.....	128
8 Literaturverzeichnis.....	129
9 Anhang	141
9.1 Abkürzungen.....	141
9.2 verwendete Chemikalien	142
9.3 XRD-Daten.....	144
9.4 spezifische Leitfähigkeit	152

1 Einleitung

Energie ist in unserer heutigen Zeit lebensnotwendig. Sie erhält den uns selbstverständlich gewordenen Lebensstandard in vielen Bereichen des täglichen Lebens. Die Energie stammt aus verschiedenen Quellen, wobei der größte Teil heute durch die Verbrennung fossiler Primärenergieträger (82 %)^[2] gewonnen wird. Hierbei handelt es sich um Erdöl (34 %), Erdgas (23 %) und Kohle (26 %)^[2]. Weitere Quellen sind die Kernenergie (11 %) und regenerative Energien (7 %) wie Wasserkraft (1%), Windenergie (1 %) etc^[2]. Dies bedeutet, dass Verbrennungsprozesse im großindustriellen Maßstab, aber auch die Verbrennungen in der Größenordnung eines PKW-Antriebes, weiterhin unentbehrlich für den Fortbestand des fortschrittlichen Lebensstandards sein werden.

Unter idealen Bedingungen verläuft eine Verbrennung vollständig. Dabei werden alle Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser oxidiert und alle Stickoxide zu Stickstoff (N_2) reduziert. Ein realer Verbrennungsprozess verläuft im Allgemeinen unvollständig, so dass Monoxide und Kohlenwasserstoffe nicht vollständig zu CO_2 oxidiert und Stickoxide nicht vollständig reduziert werden. Verbrennungsprozesse verursachen deshalb die Bildung des klimarelevanten CO_2 , von giftigem Kohlenmonoxid (CO), giftigen Stickoxiden (NO_x), des klimarelevanten Methan (CH_4) und anderer, langkettiger Kohlenwasserstoffe und reinem Kohlenstoff, die als Ruß zusammengefasst werden können, welcher ein Bestandteil von Feinstaub sein kann. CO_2 wird als klimarelevant bezeichnet, da es als wichtiges Spurengas maßgeblich an der Regulation des irdischen Wärmehaushalts beteiligt ist. CO_2 verändert den Strahlungshaushalt der Erde, indem es die Sonnenstrahlung kurzer Wellenlängen fast ungehindert auf die Erdoberfläche passieren lässt und die langwellige, von der Erde emittierte Wärmestrahlung teilweise adsorbiert. Nur etwa 4 %^[9] des jährlich emittierten CO_2 stammt aus anthropogenen Quellen. Jedoch greift der Mensch durch zusätzliche CO_2 -Emissionen in den CO_2 -Kreislauf ein und gefährdet dadurch das Weltklima^[9].

Kohlenmonoxid (CO) ist giftig, da eingeatmetes CO den Sauerstoff aus dem Blut verdrängt. Seine Bindung an das Hämoglobin ist ca. 300-mal stärker als die des Sauerstoffs^[10]. Bei allen Verbrennungsvorgängen entstehen Stickoxide (NO_x) als Verbindung zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff der Luft, aber auch durch Oxidation von stickstoffhaltigen Verbindungen, die im Brennstoff enthalten sind.

1. Einleitung

Insgesamt sind neun Stickoxide bekannt, drei der Formel NO_x ($x=1, 2, 3$) und sechs der Formel N_2O_x ($x=1, 2, 3, 4, 5, 6$)^[11]. Je höher die Verbrennungstemperatur ist, desto höher ist die NO_x -Bildung. Bei allen Verbrennungsvorgängen wird vor allem NO emittiert, das in der Luft weiter zu dem gesundheitsschädlicheren NO_2 reagiert. Aus NO_2 kann sich Salpetersäure bilden, die etwa zu einem Drittel an der Bildung des sauren Regens (Waldsterben) beteiligt ist. Unter Einwirkung von Sonnenlicht können Stickoxide zu gefährlichen Photooxidantien reagieren^[12].

Methan (CH_4) gilt als besonders effizientes klimarelevantes Gas. Es ist ein farbloses, geruchloses, ungiftiges Gas, das zu CO_2 und Wasser verbrennt. Seine Umweltrelevanz ergibt sich aus dem Ozonabbau von Methan und als klimarelevantes Spurengas beim Treibhauseffekt. Nach Kohlendioxid ist Methan mit einem Anteil von knapp 20 % wichtigster Verursacher des Treibhauseffekts^[13]. Die weltweiten Methanemissionen werden auf 500 Mio. Tonnen/Jahr geschätzt, davon gehen rund 70 % auf menschliche Aktivitäten zurück^[13]. Das Erwärmungspotenzial von 1 kg Methan ist, auf einen Zeitraum von 100 Jahren betrachtet, 25-mal höher als das von 1 kg Kohlenstoffdioxid^[14].

Ruß ist eine Erscheinungsform des Kohlenstoffs, die sich bei unvollständiger Verbrennung bzw. der thermischen Spaltung von dampfförmigen kohlenstoffhaltigen Substanzen bildet. So entsteht Ruß beispielsweise bei der Verbrennung von Dieselkraftstoff in schlecht eingestellten Motoren oder als Schornsteinruß an Feuerstellen. Er kann gegebenenfalls erhebliche Mengen an krebserzeugenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen oder langkettige Kohlenwasserstoffe enthalten. Ruß besteht aus annähernd kugelförmigen Primärteilchen mit einem Durchmesser von 5-500 nm, die sich zu verzweigten kettenförmigen Aggregaten zusammenlagern^[15]. Die kleinen Russpartikel ($\text{Ø} < 2,5 \mu\text{m}$) sind besonders gefährlich, da sie als krebserregender Feinstaub besonders tief in die Mitochondrien der Lunge eindringen und dort sogar in den Blutkreislauf übergehen können^[16].

Durch das heutige Verständnis der klimatischen Veränderungen und der potenziellen Gefahren, die von Abgasen eines Verbrennungsprozesses ausgehen, ist das Umweltbewusstsein der Bevölkerung gestiegen. Dies ist der Grund für verstärkte Forschung in den Bereichen der Katalysatortechnik zur Reinigung der Abgase. Das gestiegene Interesse der Regierungen am aktiven Umweltschutz kam zum Ausdruck mit der Unterzeichnung des Kyoto-Protokolls^[17]. Mit dem 1997 ausgehandelten Kyoto-Protokoll zum UN-Rahmenübereinkommen über Klimaänderungen haben sich

1. Einleitung

die Industriestaaten verpflichtet, die Emissionen von sechs Treibhausgasen innerhalb des Zeitraums 2008 bis 2012 um mindestens 5 % gegenüber dem Niveau von 1990 zu senken. Die Staaten der EU haben sich darauf verständigt, wie das auf sie entfallende Kontingent untereinander aufzuteilen ist. Die Zielmarke für Deutschland ist dabei eine Emissionsminderung um 21 %^[17]. In Deutschland wurden seit dem Kyoto-Protokoll viele neue Auflagen und Richtlinien durchgesetzt und niedrigere Grenzwerte, Emissionsplaketten und CO₂-Zertifikate eingeführt. Um z.B. ‚Ökostrom‘ gegenüber dem Verbraucher auszuweisen, wurden mit der EU-Richtlinie 2001/77/EG Herkunftsnachweise eingeführt. Der Handel mit den Nachweisen wird ab 2002 durch das ‚Renewable Energy Certificate System‘ (RECS) geregelt. In Deutschland wurden die Vorgaben der EU-Richtlinie in die Novelle des EEG (Erneuerbare-Energien-Gesetz) aus dem Jahr 2004 aufgenommen. Das EEG trat am 29.03.2000 in Kraft und regelt die Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien an der Stromversorgung mit dem Ziel, mindestens eine Verdopplung bis 2010 zu erreichen.

Mit dem ‚Integrierten Energie- und Klimaprogramm‘ (IEKP) hat die Bundesregierung am 05.12.2007 wichtige Weichen für eine hochmoderne, sichere und klimaverträgliche Energieversorgung in Deutschland gestellt^[17]. Das Wissen um die Notwendigkeit der Abgasreinigung eines Verbrennungsprozesses zeigt, wie wichtig der Einsatz von Katalysatoren zurzeit ist. Der Katalysatorbedarf hatte 1994 weltweit bereits einen Betrag von 6 Mrd US \$^[18] und machte allein im BASF-Finanzbericht im Jahr 2007 einen Umsatz von 4,8 Mrd Euro aus (vgl. Abbildung 1), was einem Anteil von 34 % des Gesamtumsatzes in diesem Bereich entsprach.

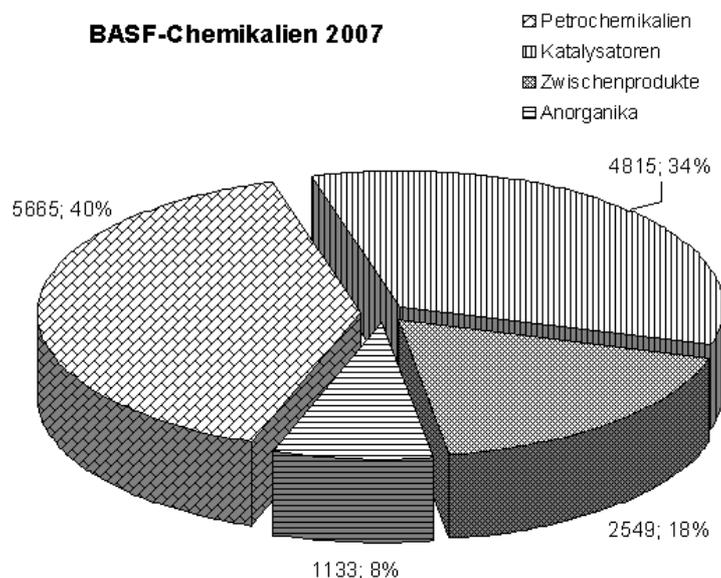


Abbildung 1: Anteile am Umsatz 2007 der BASF in Millionen Euro^[19].

1. Einleitung

Katalysatoren zur Abgasaufbereitung werden zurzeit aus Edelmetallen hergestellt, welche besonders in den letzten Jahren aufgrund der unsicheren Aktienmarktlage und der asiatischen Marktexpansion verstärkt angekauft wurden. Daher sind die Preise der betroffenen Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium in den letzten Jahren stark gestiegen. Innerhalb von vier Jahren (2001-2005) hat sich der Preis für Platin mehr als verdoppelt. Er stieg von einem Tiefstand im Jahr 2001 bei 406,50 Dollar je Feinunze (31,1 g) nach oben, zeigte allein im Jahr 2005 ein Wachstum von fast 16 % und lag am 05.12.2005 bei 996 \$ je Feinunze. Deshalb setzt die Automobilindustrie mittlerweile auf das preisgünstigere Palladium als Alternative in der Verwendung bei Autokatalysatoren. Der Preis für Palladium lag zum Vergleich bei 270 \$ je Feinunze. Im Schnitt werden pro Katalysator vier bis fünf Gramm Edelmetall eingesetzt. Die größte Nachfrage nach Platin haben mit rund 57 % die Hersteller von Autokatalysatoren, gefolgt von der Schmuckindustrie mit 30 %^[20]. Nach einem beträchtlichen Jahresauftakt 2008 bleiben die Kurse für Platin derzeit weitgehend konstant^[21]. Der Preis von Rhodium hat seinen Aufschwung Anfang des Jahres 2008 fortgesetzt und war mit über 8870 \$ je Unze auf ein ‚Allzeithoch‘ gestiegen. Damit hat sich der Preis des Edelmetalls in den letzten zwei Jahren fast verdreifacht. Der Rhodiumpreis hatte noch Anfang 2004 bei nur 500 \$ gelegen. Dabei profitiert das Edelmetall von der starken Nachfrage für Autokatalysatoren (80 %), in welchen Rhodium gebraucht wird. Rhodium gewinnt dabei wie Palladium, das dieses Jahr gerade erst auf ein Sechsjahreshoch geklettert ist, durch den starken Preisanstieg des Edelmetalls Platin an Bedeutung^[22]. Der Preisanstieg und die begrenzte Verfügbarkeit der Edelmetalle, führten zu einer verstärkten Suche nach alternativen Katalysatormaterialien.

Als Alternativen zu mit Edelmetallen beschichteten Katalysatoren werden Metalloxid-systeme mit Perovskit-^[23-29] und Spinellstruktur^[5;6;30-56] betrachtet, die in den letzten Jahren untersucht und getestet wurden. Perovskite wurden in den vergangenen Jahren eingehend erforscht, während die Forschung an Spinellen erst in den letzten Jahren intensiviert wurde. Diese Metalloxide sind wesentlich günstiger herzustellen als Edelmetallkatalysatoren und besonders die Spinellstrukturen weisen bereits bei niedrigen Temperaturen eine hohe katalytische Aktivität auf. Diese hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen ist ein Vorteil gegenüber den heute benutzten Edelmetallkatalysatoren, da z.B. im PKW die ‚Anlaufemperatur‘ bei neuen Katalysatoren zwischen 250 und 280 °C liegt, welche nach ca. 30-90 Sekunden erreicht ist und

1. Einleitung

eine Konvertierungsrate von 50 % bedingt. Bei älteren Katalysatoren liegt die Anlauftemperatur noch höher. Die höchste Konvertierungsrate von ca. 90 % erreicht der Katalysator im Temperaturbereich zwischen 400 und 800 °C. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C kann der Katalysator bereits beschädigt werden. Die optimale Temperatur wird bei kurzen Fahrten mit dem PKW nicht erreicht; somit kann der Katalysator nicht optimal arbeiten. Die hohe katalytische Aktivität der Spinellschichten bei niedrigen Temperaturen ist deshalb ein wichtiger Vorteil. Einige von den meiststudierten Komponenten in der aktuellen Forschung an Spinellen sind Spinelloxide aufgrund ihrer vielseitigen, häufigen und zahlreichen Anwendungen als Oxidationskatalysatoren, Oxidelektroden, magnetischen Materialien und Halbleitern.^[3;4] Die kristalline Spinellstruktur lässt hohe Defektkonzentrationen zu. Folglich kann diese viele unterschiedliche Kationen^[9] einschließen, welche die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Spinellen steuerbar machen. Insbesondere Kobaltoxid (Co_3O_4) und Spinelloxide, die Kobalt enthalten, sind ein Thema von erhöhtem Interesse für vielseitig verwendbare elektrokatalytische Materialien.^[57;58]

Die Metalloxide stellen aufgrund ihrer Struktur mobile, nukleophile O^{2-} -Ionen aus dem Gitter und elektrophile O_2^- -, O^- - und O_2^{2-} -Ionen aus der Gasphase für die Katalyse zur Verfügung. Dies ist nach dem Mars-Van-Krevelen-Mechanismus essentiell für die katalytische Aktivität von Katalysatoren. Die Konzentration an mobilem Sauerstoff ist dabei abhängig von der Umgebung, d.h., dass insertierte Fremdmetallionen die Mobilität durch veränderte Ionenradien, Ionenabstände und Gitterspannungen beeinflussen können. Spinellschichten, die durch nasschemische Verfahren dargestellt wurden, weisen häufig Rückstände von Edukten, sogenannten Precursoren, oder Verunreinigungen durch Nebenprodukte und keine homogene Zusammensetzung auf^[59-61], weshalb eine Darstellung mittels Gasphasen-Transportreaktion bevorzugt wird. Bei einem Vergleich der unterschiedlichen Darstellungsmethoden wird ersichtlich, dass nasschemisch hergestellte Schichten eine geringere Stabilität, Aktivität und Leitfähigkeit aufweisen, als durch chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) hergestellte Schichten^[59;62-64].

Das CVD-Verfahren ist eine von vielen Methoden zur Darstellung von dünnen Kobaltoxid-Schichten auf einer Substratoberfläche^[63;65;66]. Hierbei ermöglicht die CVD die gleichmäßige Beschichtung von dreidimensionalen Objekten mit der katalytisch aktiven Komponente. 3D-Objekte können z.B. Wabenkörper sein, welche auch in PKW-Katalysatoren zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche eingesetzt

werden. Durch die etablierte *Dual Precursor* CVD-Beschichtung lassen sich allerdings nicht alle gewünschten Zusammensetzungen der dünnen Filme kontrollieren. Wie Studien zu zinkdotierten Kobaltspinellen belegen, ist die Schichtbildung bei niedrigen Zinkkonzentrationen gehemmt und eine definierte Schichtstöchiometrie nicht einstellbar^[1].

Die Charakterisierung und die Beobachtung von Reduktions- und Oxidationsprozessen der Schichten sind wichtige Werkzeuge zur Einschätzung der Tauglichkeit der abgeschiedenen Filme zur Katalyse. Während die Charakterisierung durch verschiedene etablierte Methoden durchgeführt werden kann, gibt es noch keine verifizierte *in situ* Beobachtungsmethode der Schichten während einer Reaktion.

2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Konstruktion, der Aufbau, die Charakterisierung und die Erprobung einer neuen, effizienten Methode zur Darstellung von reinen Co_3O_4 - und dotierten $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}$ -Schichten für katalytische Zwecke. Dazu werden mehrere Techniken angepasst und miteinander kombiniert, die in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Kohse-Höinghaus bereits seit einiger Zeit angewendet werden. Ausgehend von den viel versprechenden Ergebnissen, die in den vorherigen Arbeiten^[1;5;6;67] zu in Heiß- und Kaltwandreaktoren durch chemische Dampfphasenabscheidung abgeschiedenen Schichten erhalten wurden, wird in dieser Arbeit die herkömmliche Dual-Precursor-CVD mit der direkten Flüssigkeitseinspritzung (DLI) und einer piezoelektrisch gepulsten Einspritzung verknüpft. Hiermit werden die Haftkoeffizienten bei der Abscheidung erhöht und damit eine bessere Kontrolle über die Schichtzusammensetzung erreicht. Die Leistungsfähigkeit dieser Kombination von Techniken, die *Pulsed Spray Evaporation CVD* (PSE-CVD) genannt wird, wird an mehreren unterschiedlichen Spinellsystemen demonstriert.

Zu diesem Zweck wird anhand von reinen Co_3O_4 -Schichten zuerst eine Optimierung der Abscheidungsparameter durchgeführt, bevor eine schrittweise Dotierung des Spinellgitters mit Zink erfolgen wird. Die dargestellten Schichten werden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX), REM-Aufnahmen und gravimetrischer Bestimmungen charakterisiert. Im Rahmen einer weiteren schrittweisen Dotierung des Co_3O_4 -Gitters mit Chrom werden die zuvor bei Zinkdotierung gewonnenen Ergebnisse überprüft. Im folgenden Verlauf werden weitere Untersuchungen zur Überprüfung der Struktur anhand von Reflektions-(IRAS) und Emissions-FT-IR-Messungen (IRES) und eine Etablierung von *in situ* Messungen der Reduktionsfähigkeit, Reoxidationsfähigkeit und thermischen Stabilität mittels IRES durchgeführt. Abschließend werden an exemplarischen Schichten Leitfähigkeitsmessungen mit der vier-Punkt-Methode durchgeführt.

In Abbildung 2 ist der Verlauf der Zielsetzung noch einmal graphisch dargestellt.

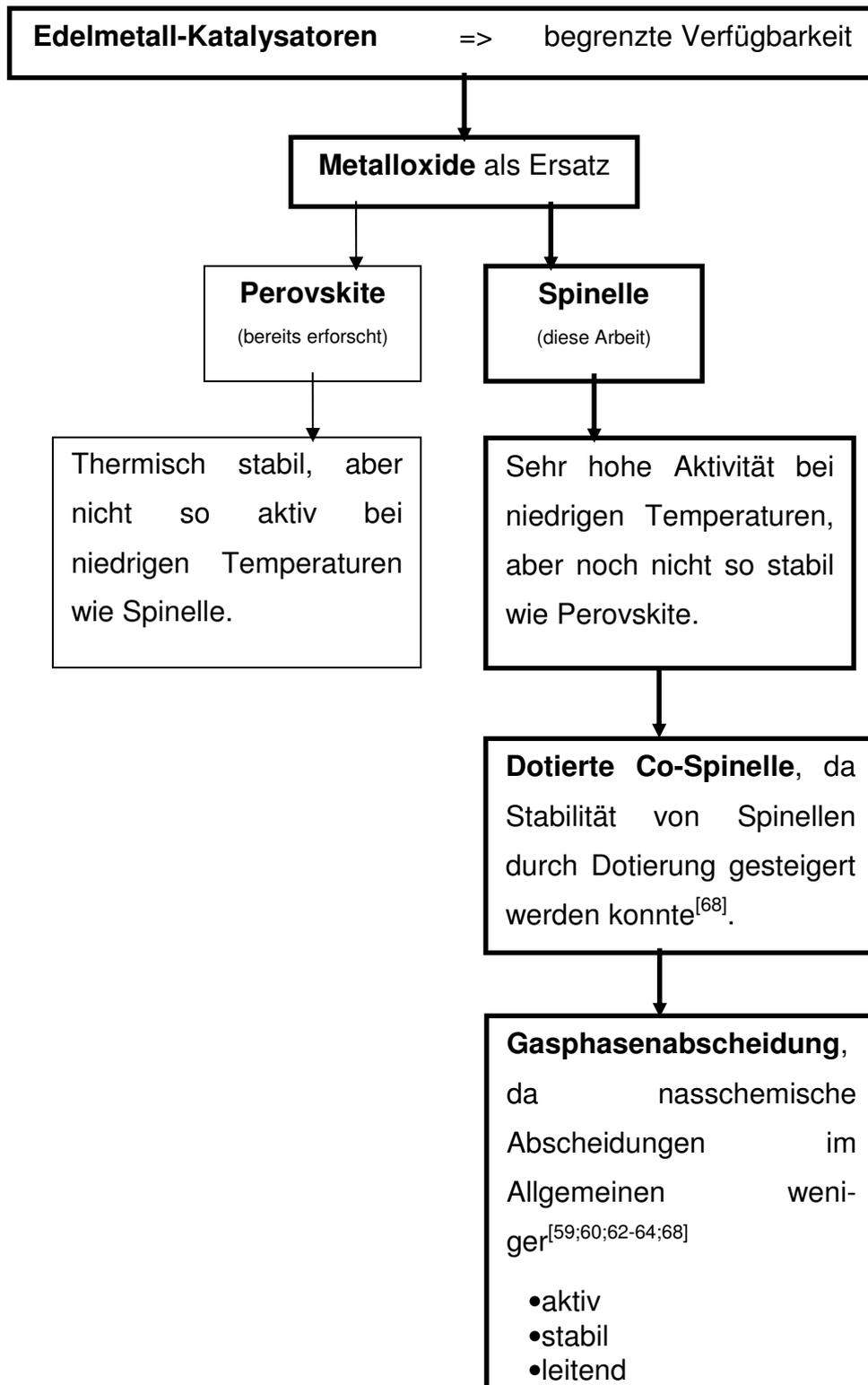


Abbildung 2: Zielsetzung im Überblick.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Abscheidungsmöglichkeiten von Dünnschichten und die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Analysemethoden, sowie die Grundlagen der Katalyse erläutert.

3.1 Beschichtungsverfahren

Die Auswahl der Beschichtungsverfahren ist groß und reicht von der Galvanik über die Konversionsschichtbildung, die Lackiertechnik, die Sol-Gel-Technik, die thermischen Spritzverfahren bis hin zu den PVD- und CVD-Verfahren. In Abbildung 3 ist eine Klassifizierung der wichtigsten Beschichtungstechnologien dargestellt. Die Beschichtungstechnologien lassen sich in drei unterschiedliche Gruppentechniken untergliedern. Der erste Bereich umfasst sämtliche Flüssigkeitstechniken, zu denen die Sol-Gel- und die elektrolytischen Prozesse gehören. Im zweiten Bereich sind die thermischen Spritzverfahren, z.B. das Flamm- oder Plasmaspritzen, angesiedelt. Der dritte Bereich, bei dem die Abscheidung aus der Gasphase erfolgt, beinhaltet die PVD- und CVD-Prozesse^[69].

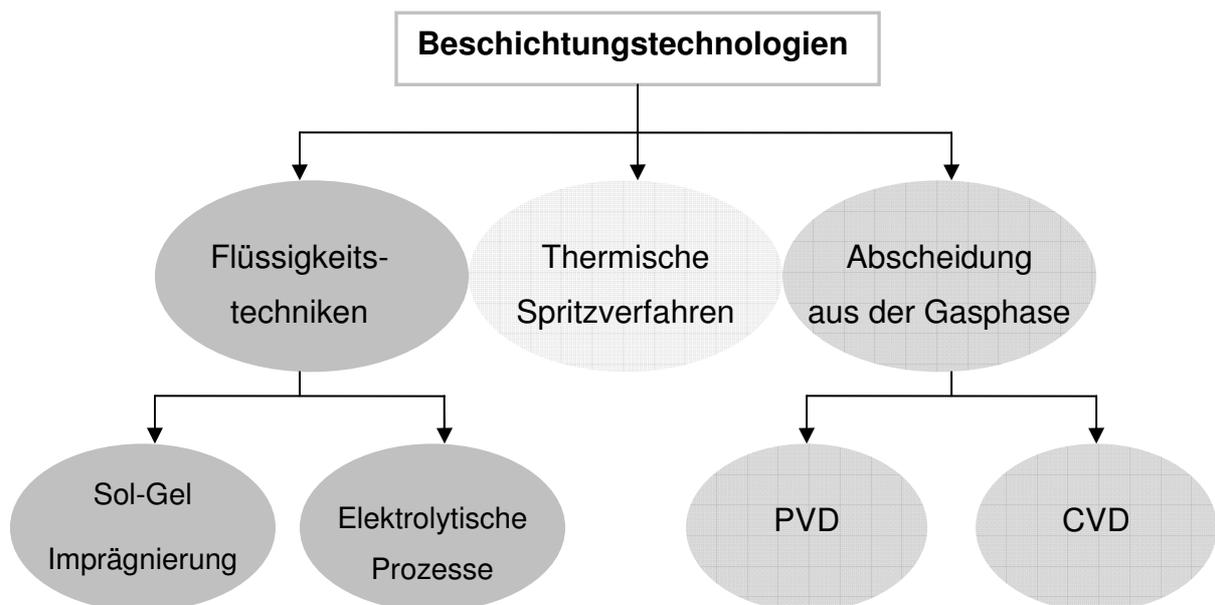


Abbildung 3: Klassifizierung der Beschichtungstechnologien^[69].

3.1.1 PVD-Verfahren

Bei Abscheidungen nach dem PVD-Verfahren wird das abzuscheidende Material über einen physikalischen Prozess in die Gasphase überführt. Die beiden Prozesse, die hier in Frage kommen, sind das Aufdampfen unter thermischer Energiezufuhr oder mittels Ionenstrahl, sowie das Zerstäuben über die Stoßenergie der einzelnen Teilchen^[70]. Nach der Überführung des Schichtmaterials in den gasförmigen Zustand erfolgt der Transport des Dampfes durch die verdünnte Gasatmosphäre zwischen Quelle und Substrat. Um einen Transport der Teilchen von der Quelle zum Substrat zu ermöglichen, benötigen alle PVD-Verfahren einen Druck $p < 10^{-2}$ mbar. Diese Bedingung führt zu einem gerichteten Fluss der Teilchen (*line-of-sight*), in dem nur die der Quelle zugewandten Substratflächen beschichtet werden. Für eine gleichmäßige Beschichtung ist daher meist eine systematische Bewegung der Substrate notwendig. Dieser *line-of-sight*-Prozess ermöglicht somit eine gezielte Beschichtung einzelner Flächen^[70].

3.1.2 CVD-Verfahren

Allgemeines und Prozessklassifizierung

Unter CVD-Verfahren werden alle Beschichtungsprozesse verstanden, bei denen aus der Gasphase durch chemische Reaktionen eine feste Schicht auf der Substratoberfläche abgeschieden wird^[71]. Im Gegensatz zu PVD-Verfahren, bei denen festes Material durch Verdampfen oder Zerstäuben in die Gasphase überführt wird, werden bei den CVD-Verfahren leicht flüchtige Edukte benötigt, die sowohl fest, als auch flüssig oder idealerweise schon gasförmig vorliegen können und durch Zuführung von Energie in einem Reaktor zur Reaktion gebracht werden. Unterschieden werden die CVD-Verfahren nach der Art der Aktivierung. Die Zuführung der Energie kann entweder thermisch oder mittels eines Plasmas erfolgen, genauso ist eine Aktivierung durch Photonenbeschuss möglich. Die thermischen CVD-Verfahren lassen sich durch den verwendeten Arbeitsdruck, die Reaktionstemperatur und die eingesetzten Edukte wie folgt untergliedern.

- Arbeitsdruck
 - Normaldruck (Atmospheric Pressure CVD: APCVD)
 - Niederdruck (Low Pressure CVD: LPCVD)

- Temperatur
 - Hoch-Temperatur (HTCVD)
 - Mittel-Temperatur (MTCVD)
 - Nieder-Temperatur (NTCVD)
- Edukte (Precursoren)
 - Anorganische (ACVD)
 - Organometallische (OMCVD)
 - Metallorganische (MOCVD)

Die Plasmaverfahren teilen sich in zwei Arten auf:

- Plasma-unterstützte (Plasma Enhanced CVD: PECVD)
- Plasma-aktivierte (Plasma Activated CVD: PACVD)

Die beiden letzten Verfahren existieren in den folgenden Varianten:

- DC-Anregung (DC=Gleichstrom)
- Gepulste DC-Anregung
- Radiofrequenz (RF)-Anregung
- Mikrowellen (MW)-Anregung

Photonenaktivierte CVD-Prozesse unterscheiden sich in der Art der bei der Anregung verwendeten Lichtquelle. Sie werden in laseraktivierte und lampenaktivierte Prozesse unterteilt.

Reaktortypen

Die thermisch induzierten CVD-Prozesse lassen sich nach dem Reaktortyp klassifizieren. Die Einteilung erfolgt dabei in Heißwand- und Kaltwandreaktoren.

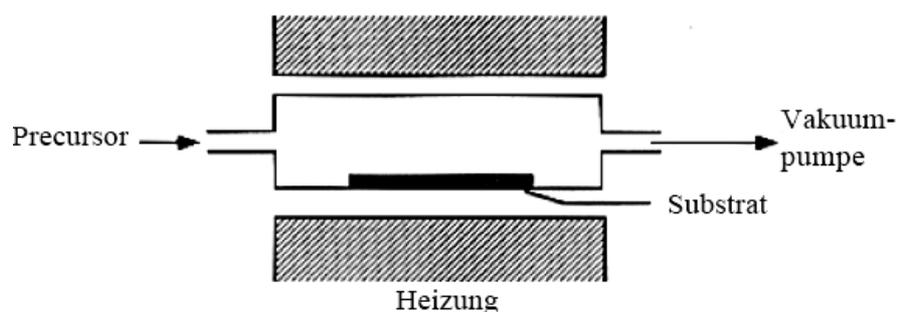


Abbildung 4: Prinzip des Heißwandreaktors^[72;73].

Heißwandreaktoren haben den Vorteil, dass sie einfach zu betreiben sind und dass mehrere beliebig geformte Substrate gleichzeitig im Reaktor positioniert werden

können. Durch den isothermen Betrieb können bei einer exakten Temperaturregelung alle Substrate gleichmäßig beschichtet werden. Als wesentlicher Nachteil erweist sich die unvermeidbare Beschichtung aller Anlagenkomponenten innerhalb der Reaktionszone, was zu einem erhöhten Precursorverbrauch und Wartungsbedarf (Reinigung der Reaktorwände) führt. Zudem verursacht eine Eduktverarmung eine ungleichmäßige Beschichtung entlang des Reaktors.

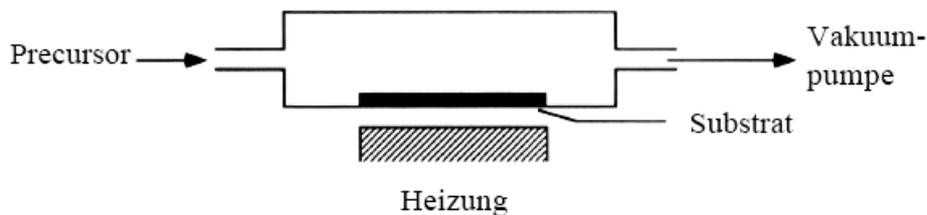


Abbildung 5: Prinzip des Kaltwandreaktors^[72;73].

In Kaltwandreaktoren wird lediglich das Substrat erhitzt, was zu einem effektiveren Precursorverbrauch führt. Von Nachteil ist jedoch, dass ein aufwändigeres Heizungssystem notwendig ist.

Vorteile und Limitierungen der CVD

Vorteile bietet das CVD-Verfahren durch eine breite Auswahl an Beschichtungsmaterialien, die Möglichkeit, auch Polymermaterialien abzuscheiden und die hohe Abscheidungsrate und Schichtreinheit^[74]. Außerdem ist eine homogene Beschichtung dreidimensionaler Substrate mit inneren Oberflächen (z.B. Wabenkörper) möglich. Limitierungen dieses Verfahrens sind die hohen Prozesstemperaturen für anorganische Precursoren, im Allgemeinen teure und schwer verfügbare metallorganische Precursoren und die Notwendigkeit von z. T. toxischen und/oder korrosiven Precursoren bzw. der Entstehung von solchen Abgasprodukten. Auch die Nachbehandlung und Entsorgung der toxischen/ korrosiven Abgasprodukte kann eine Limitierung darstellen.

Precursoren

Precursoren sind Vorläufersubstanzen, deren Moleküle die materialkonstituierenden chemischen Strukturelemente entweder vollständig oder teilweise in ihrer Molekülstruktur enthalten^[75]. Precursoren können in folgende Verbindungsklassen eingeteilt werden^[71]:

- Halogenide
- Carbonyle
- Hydride
- Alkyle
- Metall-Organische Verbindungen

Für CVD-Prozesse werden meist Halogenide, Salze aus Halogenen wie z.B. Fluor oder Chlor verwendet, die jedoch den Nachteil besitzen, dass sie sich besonders bei hohen Temperaturen aggressiv verhalten. Innerhalb der Halogenide ist die Abscheidung aus Chloriden am weitesten verbreitet. Carbonyle sind Komplexverbindungen, bei denen Kohlenmonoxid an ein Metallatom gebunden ist. Dem Vorteil der niedrigen Beschichtungstemperatur (ca. 300 °C) steht der Nachteil der hohen Giftigkeit gegenüber, so dass Carbonyle nur selten wie z.B. für die Reinnickelherstellung verwendet werden. In der Halbleitertechnologie werden Hydride auf Siliziumbasis verwendet. Obwohl hohe Sicherheitsvorkehrungen notwendig sind bezüglich Toxizität und Explosivität konnten sich die Hydride bei der Beschichtung hochwertiger Ausgangsprodukte der Halbleiterbauelemente durchsetzen. Alkyle sind einwertige, unbeständige, sehr reaktionsfähige Molekülreste (z.B. Methyl) die bisher in der CVD keine große Bedeutung erlangt haben. Die Abscheidung von Aluminium aus Triisobutyl-Aluminium kann hier als Beispiel genannt werden. Der Einsatz von metallorganischen und organometallischen Precursoren hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Metallorganische Verbindungen sind Komplexe, deren Liganden aus organischen Strukturen bestehen, wobei jedoch keine direkte Metall-Kohlenstoffbindung vorhanden ist. Metall-Organische Precursoren lassen sich in organometallische und metallorganische Verbindungen unterteilen. Häufig wird jedoch nicht mehr zwischen metallorganisch und organometallisch unterschieden. Organometallische Precursoren sind Komplexe mit Metall-Kohlenstoffbindungen. Metallorganische Verbindungen sind reaktionsfähige, meist wenig stabile Verbindungen von Metallen und Alkylgruppen, die Vorteile gegenüber den Metallhalogeniden haben. Bei der thermischen Zersetzung entstehen seltener korrosive oder toxische Nebenprodukte, die Abscheidungstemperaturen sind niedrig, neue Komponenten können in die Gasphase gebracht und neue Strukturen abgeschieden werden^[71]. Der Nachteil der metallorganischen Precursoren liegt in ihrem hohen Preis. Da es sich meist um neuartige Substanzen handelt, ist es schwer, thermodynamische, physikalische oder chemische Daten zu erhalten, so dass diese oftmals abgeschätzt oder

berechnet werden müssen. In dieser Arbeit wurde mit Metall-Acetylacetonaten^[76;77] gearbeitet, die keine toxischen und aggressiven Endprodukte bilden, gut erforscht und kostengünstig sind und zudem eine hohe Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln aufweisen.

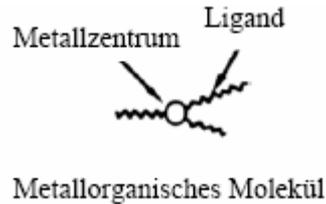


Abbildung 6: Aufbau einer metallorganischen Vorläufersubstanz (Precursormolekül)^[78].

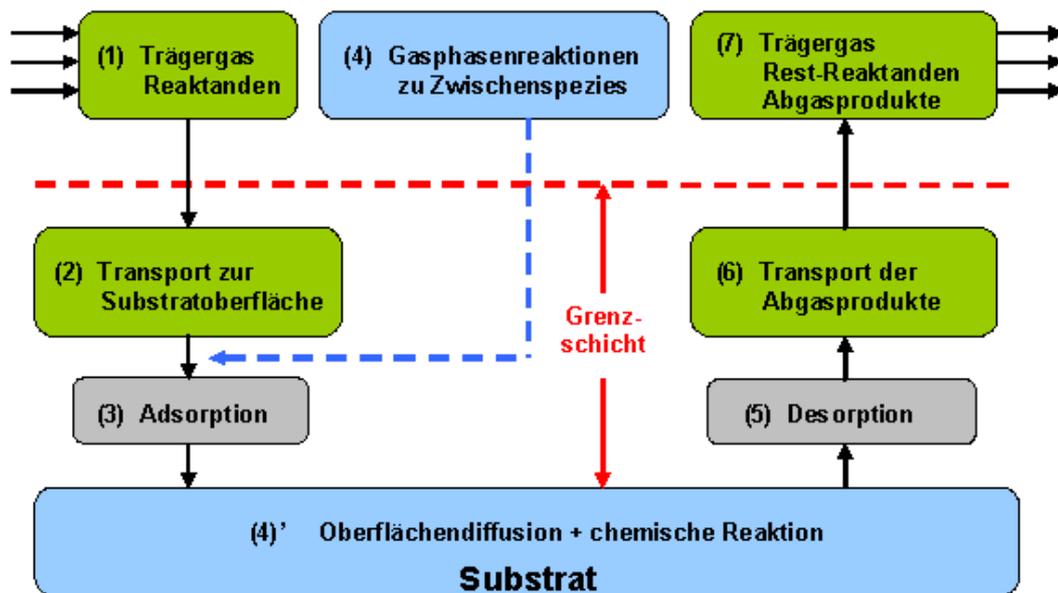
Im Allgemeinen werden an Precursoren folgende physikochemische, sicherheitstechnische und wirtschaftliche Anforderungen gestellt^[79]:

- physikochemische Anforderungen
 - leichter Übergang in die Gasphase
 - thermische Stabilität während der Verdampfung
 - ausreichend große Temperaturdifferenz zwischen Verdampfungs- und Zersetzungstemperatur
 - niedrige Zersetzungstemperatur
 - Langzeitstabilität
 - hohe Reinheit
- sicherheitstechnische Anforderungen
 - leichte Handhabbarkeit
 - nicht toxisch, pyrophor oder korrosiv
 - keine umweltschädlichen Abfallprodukte
- wirtschaftliche Anforderungen
 - kostengünstig
 - kommerziell erhältlich

Im Rahmen dieser Arbeit wird die gepulste Sprüh-Verdampfungs- und chemische Gasphasenabscheidung (Pulsed Spray Evaporation CVD, PSE-CVD) von Spinell-Kobaltoxid aus Kobaltacetylacetonat $\text{Co}(\text{acac})_2$ in Ethanol und Dotierung dieser Schichten durch stöchiometrische Mischung der Precursorlösung mit anderen gelösten Metall-Acetylacetonaten ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cr}$) untersucht.

Beschreibung des CVD-Prozesses

Der Vorgang bei der chemischen Gasphasenabscheidung kann als heterogenes Stoffsystem betrachtet werden, bei dem analog zu Gas-Feststoffreaktionen auch konvektive und diffusive Transportvorgänge in der Gasphase sowie Sorptionseffekte auf der Substratoberfläche die chemischen Reaktionen beeinflussen^[80]. Als Bedingung wird festgelegt, dass die Substratoberfläche nicht porös ist. Wärmetönungen, verursacht durch Reaktionen, die zu Temperaturgradienten zwischen Gas und Substrat sowie innerhalb des Substrates führen, sind zu vernachlässigen, so dass von isothermen Bedingungen ausgegangen werden kann. Unter diesen Voraussetzungen können die Teilschritte eines CVD-Prozesses wie in Abbildung 7 gezeigt, dargestellt werden.



(1) (2) (6) (7) Stofftransport (3) (5) Sorptionsprozesse (4) (4)' chemische Reaktionen

Abbildung 7: Teilvorgänge des CVD-Prozesses^[78].

- (1) Konvektiver Antransport der Precursoren
- (2) Diffusiver Antransport der Precursoren und Zwischenspezies aus vorgelagerten Gasphasenreaktionen durch die Grenzschicht zur Substratoberfläche
- (3) Adsorption der Precursoren und Zwischenspezies auf der Substratoberfläche
- (4) Oberflächendiffusion und chemische Reaktionen
- (5) Desorption gasförmiger Nebenprodukte von der Substratoberfläche
- (6) Diffusiver Abtransport der Nebenprodukte durch die Grenzschicht in die Gasphase
- (7) Konvektiver Abtransport der Nebenprodukte

Der CVD-Prozess setzt sich somit aus den Bereichen der Fluidodynamik (Konvektion), des Stofftransports (Diffusion) und der chemischen Reaktion zusammen, wobei in letzterer die Thermodynamik und die chemische Reaktionstechnik enthalten sind.

Die Fluidodynamik ist abhängig von den Prozessparametern Gesamtdruck und Temperatur sowie von der Reaktorgeometrie und liefert Ergebnisse über Geschwindigkeitsprofile und Strömungsvorgänge. Der Stofftransport im Grenzfilm kann über Diffusion erfolgen und/oder durch Strömungen, welche durch volumenverändernde chemische Reaktionen verursacht werden. Diffusion über die Grenzschicht findet nur dann statt, wenn eine Potentialdifferenz als treibende Kraft den Transportwiderstand aufgrund von z.B. Konzentrations-, Temperatur- oder Dichtegradienten überwindet. Die Thermodynamik gibt Aufschluss über die Richtung und Spontaneität des Ablaufes einer chemischen Reaktion und kann mittels Massenwirkungsgesetz und der Gibbs'schen freien Reaktionsenthalpie abgeschätzt werden. Die chemische Reaktionstechnik kann den CVD-Prozess mit Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen beschreiben. Die Lösung kann entweder über allgemeine Potenzansätze oder durch Ableitung hyperbolischer Gesetze aus heterogenen Reaktionsmechanismen erfolgen. Die komplexen Vorgänge eines heterogenen Systems, wie es der CVD-Prozess darstellt, werden durch Potenzansätze nur pauschal beschrieben, da Sorptions- und Oberflächenvorgänge nicht berücksichtigt werden. Hyperbolische Ansätze wie z.B. nach Langmuir-Hinshelwood oder Eley-Rideal sind in der Lage, diese Vorgänge nach vorheriger Bestimmung eines geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes der Teilreaktionen im CVD-Prozess genauer zu beschreiben^[80]. Jeder der oben genannten sieben Teilschritte kann dabei geschwindigkeitsbestimmend sein.

- Stofftransport durch Konvektion (Teilschritte 1 und 7)

Für die Konvektion ist ein proportionaler Zusammenhang zwischen Precursorumsatz und Verweilzeit charakteristisch. Eine starke Temperaturabhängigkeit der Abscheiderate ist nicht festzustellen.

- Stofftransport durch Diffusion (Teilschritt 2 und 6)

Wie bei der Konvektion ist auch bei der Diffusion der Umsatz von der Verweilzeit abhängig. Im Unterschied zur Konvektion sinkt der Precursorumsatz bei höheren Verweilzeiten aufgrund der Ausbildung eines dickeren laminaren Grenzfilms. Hohe Temperaturen und Drücke begünstigen eine Diffusionslimitierung. Die scheinbare Aktivierungsenergie ist kleiner als 10 kJ/mol ^[73]. Somit ist die Temperaturabhängigkeit

sehr gering. In Abbildung 8 ist die Limitierung durch die Diffusion (oben) bzw. durch die Oberflächenreaktion (unten) schematisch dargestellt. Eine Limitierung des Prozesses durch Diffusion erfolgt dann, wenn die Edukte aufgrund einer dicken Grenzschicht langsamer an die Substratoberfläche antransportiert werden, als sie dort abreagieren. Eine Limitierung durch die Oberflächenreaktion erfolgt, wenn diese langsamer ist als die Diffusion.

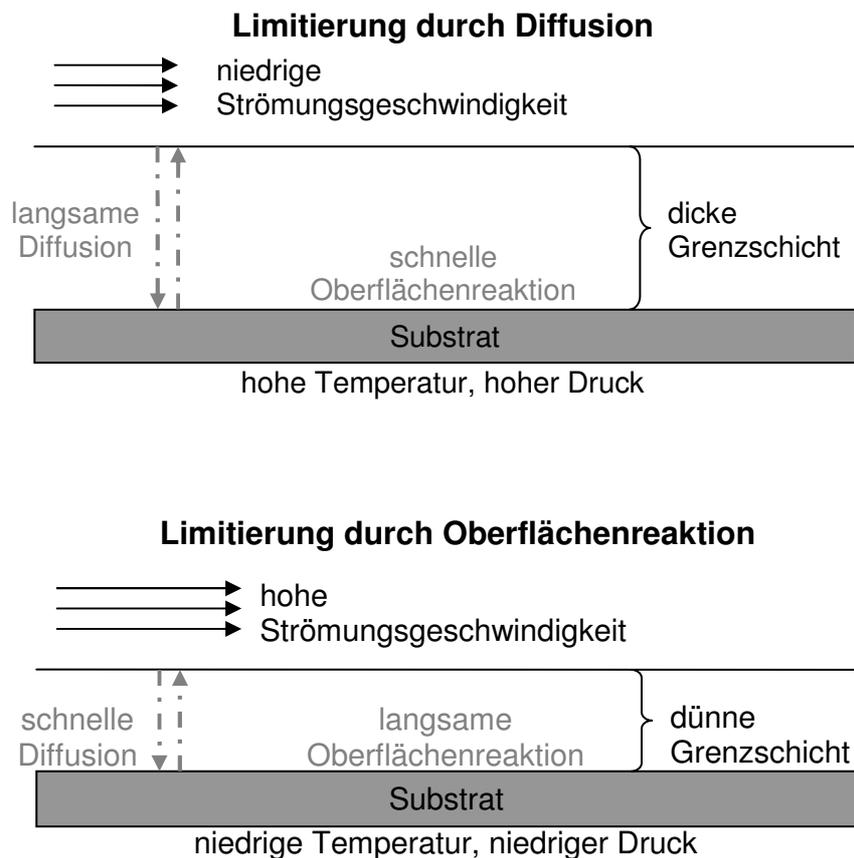


Abbildung 8: Limitierung des CVD-Prozesses durch Diffusion und chemische Reaktion^[69].

- Sorption (Teilschritt 3 und 5)

Alle Sorptionsvorgänge sind stark druckabhängig. Die Temperaturabhängigkeit bei der Physisorption ist wegen ihrer niedrigen Aktivierungsenergie (20-40 kJ/mol) nicht so ausgeprägt wie bei der Chemisorption (>80 kJ/mol)^[81]. Unterscheiden lassen sich beide mit Hilfe der charakteristischen Verläufe der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten über dem Gesamtdruck^[80].

- Oberflächenreaktion (Teilschritt 4)

Werden die Edukte aufgrund einer dünnen Grenzschicht schneller an die Substratoberfläche herangeführt, als sie dort abreagieren, so ist die Oberflächenreaktion der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt (*rate determining step* rds) des Gesamtprozesses (Abbildung 8). Dieser Teilschritt wird bestimmend bei niedriger Temperatur, niedrigem Druck und kleiner Verweilzeit. Ist die Substratoberfläche hoch temperiert (in Abhängigkeit des Katalysators), kann die Oberflächenreaktion schneller ablaufen als der Transport zur Oberfläche stattfindet. In diesem Fall wird von einem masselimitierten Prozess gesprochen. Findet andererseits der Transport schneller statt als die Reaktion an der Oberfläche, so handelt es sich um einen oberflächenlimitierten Prozess. Unter Niedrigdruckbedingungen ist der Transport durch die Grenzschicht zum Substrat in weiten Bereichen nicht länger masselimitiert und eine konstante Konzentration des Precursors über der Oberfläche ist die Folge. Ein Nachteil bei niedrigen Drücken liegt darin, dass die Temperatur des Substrates genauer kontrolliert werden muss, da diese wiederum die Schichtdicke bestimmt. Um die Abscheidungen besser zu kontrollieren, werden daher oft die Träger- bzw. Reaktionsgase vorgeheizt, wodurch eine höhere Reaktivität durch eine niedrigere Differenz zur Reaktortemperatur gewährleistet wird.

Als Trägergas werden oft Inertgase wie Argon oder Stickstoff verwendet. Es können auch Reaktionsgase wie Wasserstoff, Ammoniak oder Sauerstoff eingeleitet werden, die die Abscheidung durch reduzierende oder oxidierende Umgebungen fördern. Chemische Reaktionen können bereits während des CVD-Prozesses in der Gasphase stattfinden, abhängig von der Reaktivität der Gasspezies, des Druckes und der Temperatur. Solche Gasphasenreaktionen, die zur Nukleation fester Partikel in der Gasphase führen, können in manchen Fällen erwünscht sein. Eine Nukleation fester Partikel kann zudem in der Bildung von Schichten resultieren, die je nach Bedingungen Unreinheiten, Defekte, Selektivitätsverlust oder schwache Adhäsion aufweisen können. Der gesteigerte Precursorverbrauch und die Abnahme der Precursorkonzentration in der Gasphase ist ebenfalls Folge von unerwünschten Gasphasenreaktionen. Um diese zu verhindern, aber trotzdem die reduzierenden oder oxidierenden Eigenschaften bestimmter Gase nutzen zu können, wird daher meist erst in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche eine Durchmischung von Träger- und Reaktionsgas durchgeführt. Eine Alternative ist die Herabsetzung des Druckes im Reaktor, was ebenfalls zur Reduzierung unerwünschter Gasphasenreaktionen führt, da die Anzahl der Stöße der verschiedenen Spezies herabgesetzt wird. Das Verfahren, die Prozessparameter und die Quellengeometrie bestimmen die Energie, Richtungsverteilung und Teilchenstromdichte der von der Quelle ausgehen-

den Teilchen. Eine hohe Stabilität der Schichten lässt sich erreichen, indem gleichmäßige polykristalline oder amorphe Strukturen über einen CVD-Prozess abgeschieden werden. Die schnell aufwachsenden regellosen polykristallinen Schichten werden hauptsächlich im kinetisch kontrollierten Bereich des CVD-Prozesses bei niedrigen Drücken und Temperaturen erzeugt. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird hauptsächlich durch die Zeitkonstanten der Zerfallsreaktionen und der Diffusion bestimmt, wobei der Prozess mit der größeren Zeitkonstante die Wachstumsrate dominiert. So lassen sich abhängig von der Substrattemperatur drei Wachstumsbereiche unterscheiden (Abbildung 9):

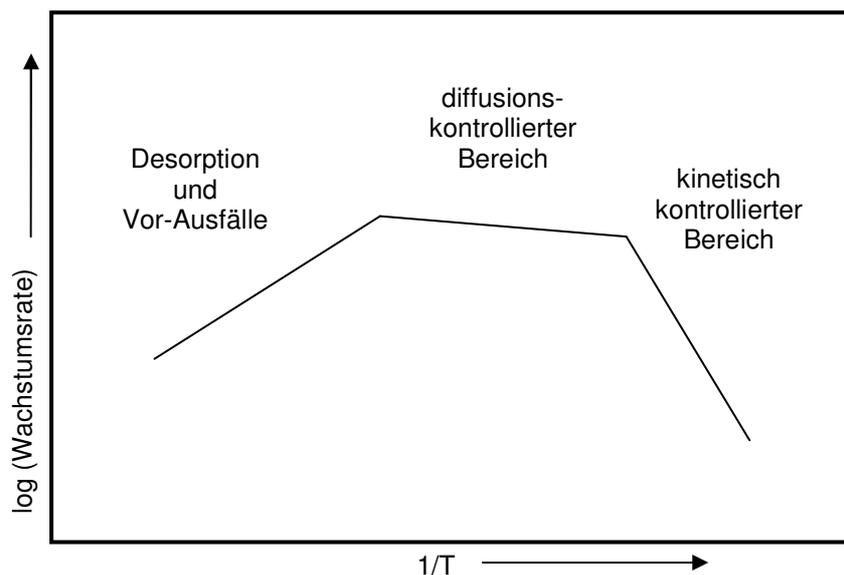


Abbildung 9: Schematisches Arrheniusdiagramm der Wachstumsrate beim MOCVD-Prozess.

- Kinetisch kontrollierter Wachstumsbereich:

Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der zerfallenen Moleküle zu. Die Wachstumsrate r kann hier durch den Boltzmannfaktor beschrieben werden:

$$r \propto \exp\left[-\frac{E_A}{k_B T}\right] \quad \text{Gleichung 1}$$

mit E_A als Aktivierungsenergie der Pyrolyse, k_B als Boltzmannkonstante und T als Wachstumstemperatur.

- Diffusionskontrollierter Wachstumsbereich:

Hierbei sind alle Quellenmoleküle thermisch zerfallen und die nur schwach temperaturabhängige Diffusion der Ausgangsstoffe zur Oberfläche bestimmt die Wachstumsrate.

- Bereich der Desorption und Vor-Ausfälle:

Mit höheren Temperaturen sinkt die Wachstumsrate wieder bedingt durch verstärkte Desorption und/oder vorzeitig verlaufende Reaktionen. Dabei zerfallen die Precursormoleküle bei zu hoher Temperatur weit vor Erreichen der Wachstumsoberfläche. Somit verarmt die Gasphase in Richtung des Substrats und es kommt zu Abscheidungen im vorderen Bereich des Reaktorrohrs. Üblicherweise werden für die Epitaxie (geordnetes Kristallwachstum) Temperaturen im diffusionskontrollierten Wachstumsbereich gewählt, da in diesem Bereich die größte Wachstumseffizienz erzielt wird und geringe Temperaturschwankungen kaum Einfluss auf die Schichteigenschaften haben. Der Einfluss weiterer Prozessparameter wird im Folgenden kurz diskutiert:

- Reaktordruck:

Mit sinkendem Reaktordruck p nimmt die Wahrscheinlichkeit für Vorreaktionen der Edukte durch Stöße in der Gasphase gemäß der kinetischen Gastheorie ab. Bei höherem Reaktordruck stehen mehr Edukte im Reaktor zur Verfügung, allerdings erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit für vorzeitig verlaufende Reaktionen in der Gasphase.

- Gasflussgeschwindigkeit:

Ziel ist es, durch eine genügend hohe Strömungsgeschwindigkeit einen laminaren Fluss im Reaktor einzustellen und so auch eine größere Schichthomogenität zu erreichen. Allerdings sinkt bei diffusionskontrolliertem Wachstum mit zunehmender Gasflussgeschwindigkeit die Wachstumsrate. Die Abhängigkeit der normierten Wachstumsrate $R=R(x)$ entlang der Strömungsrichtung x von der Gasflussgeschwindigkeit v kann im isothermen Fall (für die Diffusionsrandschicht wird in erster Näherung ein Temperaturgradient vernachlässigt) über folgenden Zusammenhang beschrieben werden^[82]:

$$R(x) \propto D(T) \exp\left(\frac{D(T)x}{v}\right) \quad \text{Gleichung 2}$$

mit $D(T)$ als Diffusionskoeffizient. Gasflussgeschwindigkeit v und Reaktordruck p sind jedoch über den Gesamtfluss miteinander verknüpft.

- Partialdruckverhältnis der metallorganischen Ausgangsstoffe:

Die chemische Zusammensetzung der heranwachsenden Schicht wird durch die Partialdrücke der Komponenten über der Schicht gesteuert. Da die metallorganischen Ausgangsstoffe unterschiedliche Pyrolyseeigenschaften und Flüchtigkeiten

besitzen, hängt die Zusammensetzung der Schicht nur mittelbar mit den molaren Eingangsflüssen und somit Partialdrücken der Ausgangsstoffe zusammen. Das Einstellen des Partialdruckverhältnisses ist die Hauptaufgabe bei der Schichtoptimierung.

Grenzschicht Substrat / Schicht

Die Haftfestigkeit und damit verbunden die Funktionsfähigkeit der abgedruckten Schichten bestimmt im Wesentlichen die Einsatzmöglichkeiten des beschichteten Werkstoffes in einer technischen Anwendung. Die Grenzschicht zwischen Substrat und Schicht, welche von atomaren Bindungskräften, inneren Spannungen und den jeweiligen Beanspruchungen abhängt, ist für die Adhäsion der Schicht verantwortlich. Eine gute Adhäsion wird durch starke Atom-Atom-Bindungen in der Grenzschichtzone und geringen Spannungen in der Schicht erreicht. Somit hängt die Haftfestigkeit des Verbundes von den Werkstoffpartnern, dem Grenzschichttyp und der über die Abscheidungsbedingungen steuerbaren Mikrostruktur der Schicht ab. Eine rein mechanische Haftung aufgrund mechanischer Verankerung an der Grenzfläche durch Formschluss zwischen dem Schichtmaterial und der rauen Substratoberfläche bzw. den Poren stellt einen Grenzschichttyp dar, in dem nur van-der-Waals-Kräfte auftreten^[83]. Bei Monoschicht/Monoschicht-Systemen kommt es zu einem abrupten Übergang vom Substrat zum Schichtmaterial innerhalb weniger Atomlagen, wobei keine Diffusion oder chemische Reaktion stattfindet und nur van-der-Waals-Kräfte auftreten. Eine intermetallische oder eine oxidische bzw. eine andere Verbindung aufgrund chemischer Bindung in einer über viele Atomabstände umfassenden Verbindungszone wird durch chemische Reaktion zwischen den Partnern gebildet. Als Bindungskräfte können kovalente oder metallische und/oder ionische Bindungen auftreten. Die Diffusion ist ein Grenzflächentyp mit kontinuierlichem Übergang der chemischen Zusammensetzung, der Gitterparameter und der inneren Spannungen von Substrat zum Schichtmaterial bei gegenseitiger Löslichkeit beider Parameter. Für Diffusionsvorgänge sind generell hohe Temperaturen notwendig. Als Bindungskräfte können kovalente oder metallische und/oder ionische Bindungen auftreten. Als Pseudodiffusion wird ein Grenzschichttyp ohne gegenseitige Löslichkeit der beiden Partner bezeichnet, der aufgrund starker Energieeinwirkung auf das Substrat durch Eindringen von hochenergetischen Ionen bis zu einer bestimmten Tiefe in das Gitter, z.B. Ionenimplantation oder Ionenbombardement, entsteht. Es sind nur ionische

Bindungen möglich. Bei diesen fünf genannten Grenzschichttypen kann lediglich die Vielfalt der Bindungskräfte dargestellt werden, wobei die van-der-Waals-Kräfte jederzeit in jeder Übergangszone auftreten können, sobald Dipole vorhanden sind.

3.2 Schichtanalytik

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie REM

Als Rasterelektronenmikroskop (REM) (*Scanning Electron Microscope SEM*) wird ein Elektronenmikroskop bezeichnet, bei dem ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt (gerastert) wird und Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt zur Erzeugung eines Bildes des Objekts genutzt werden. Die mit einem Rasterelektronenmikroskop erzeugten Bilder sind Abbildungen der Objektoberflächen und weisen eine hohe Schärfentiefe auf. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt bei ca. 1.000.000:1 ^[84-87].

Elektronenstrahlerzeugung

Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt. Dabei handelt es sich bei den herkömmlichen Geräten um einen haarnadelförmig gebogenen Draht aus Wolfram oder einen Lanthanhexaboridkristall. Dieser wird erhitzt und emittiert Elektronen (Glühkathode), die dann in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von typischerweise 8 – 30 kV beschleunigt werden. Die Technik der Feldemission wird in hochwertigen Geräten verwendet. Die Feldemissionskathode (*Field Emission Gun FEG*) besteht aus einer feinen Wolframkristallspitze, aus der durch Anlegen einer hohen elektrischen Feldstärke die Elektronen heraus diffundieren. Es wird die kalte Feldemission, bei der kein Heizen der Kathode notwendig ist, und die warme Feldemission, bei der die Kathode geheizt wird, unterschieden. Die warme Feldemission hat den Vorteil der höheren Strahlintensität. Instrumente mit solchen Elektronenquellen zeichnen sich durch besonders gute Bildqualität bei sehr niedriger Beschleunigungsspannung aus.

Rasterprozess

Das Rasterelektronenmikroskop basiert auf der Abtastung der Objektoberfläche mittels eines fein gebündelten Elektronenstrahls. Der komplette Vorgang findet normalerweise im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Gasphase zu vermeiden. Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt der Objektoberfläche fokussiert. Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt, sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, deren

Detektion Informationen über die Beschaffenheit des Objekts geben. Die Intensität des Signals wird ausgewertet.

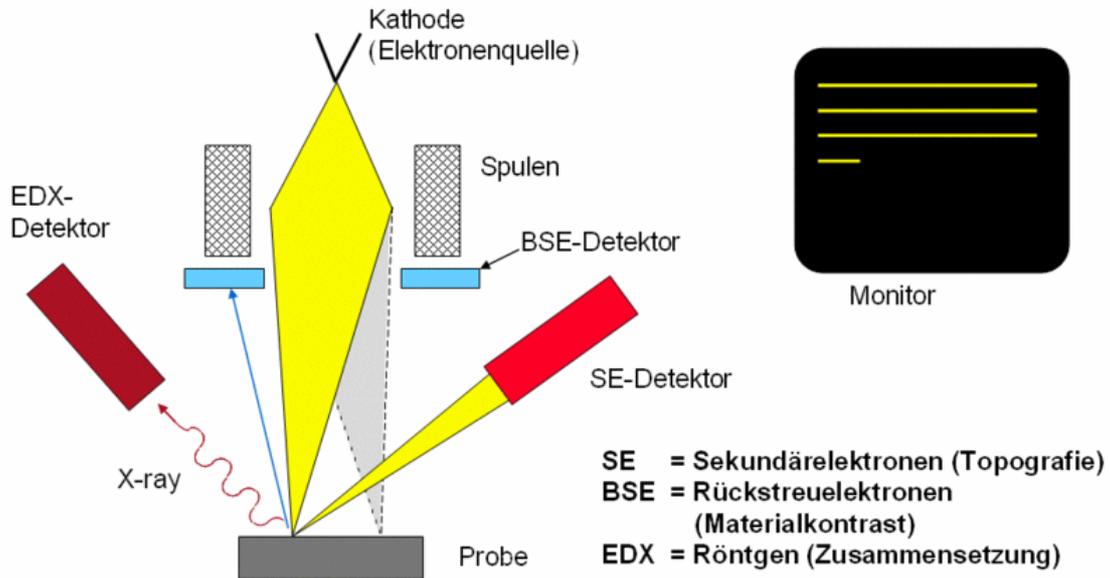


Abbildung 10: Vereinfachtes Funktionsprinzip eines Rasterelektronenmikroskops (REM-EDX)^[88].

Der Primärelektronenstrahl wird nun wie bei einem Fernseher zeilenweise über die Oberfläche des Objekts geführt (Rastern), während das Signal in Grauwertinformationen umgewandelt und synchron auf dem Bildschirm dargestellt wird. Sind alle Zeilen des Bildes abgetastet, fängt das Rastern wieder am oberen Bildrand an und ein neues Bild wird erzeugt.

Sekundärelektronenkontrast

Am Besten zu detektieren sind die von den Elektronen des Strahls (Primärelektronen) in Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts erzeugten Sekundärelektronen (SE). Sie haben eine Energie von einigen Elektronenvolt (eV) und können von einem Everhart-Thornley-Detektor detektiert werden. Aufgrund ihrer niedrigen Energie stammen sie aus den obersten Nanometern der Oberfläche und bilden somit die Topografie des Objektes ab. Flächen, die zum Detektor geneigt sind, erscheinen heller als Flächen, die vom Detektor abgewandt sind (Flächenneigungskontrast). Daneben gibt es weitere Kontrastmechanismen, wie Kantenkontrast, Aufladungskontrast, Abschattungskontrast, etc. Allgemein entsteht der Eindruck, als würde das Objekt von oben betrachtet, während es aus der Richtung des Detektors beleuchtet wird. Das Volumen, in dem SE generiert werden, ist vergleichsweise klein, daher erlauben SE-Bilder eine sehr hohe Auflösung von wenigen Nanometern.

3.2.2 Lichtmikroskopie

Mikroskope sind Geräte, mit denen stark vergrößerte Bilder von kleinen Objekten erzeugt werden können. Beim Lichtmikroskop wird diese Vergrößerung durch die Ausnutzung optischer Effekte erzielt. Die heute üblichen Mikroskope sind zusammengesetzte Mikroskope, welche aus zwei Linsensystemen bestehen: Das vordere optische Element wird Objektiv genannt und erzeugt ein Zwischenbild, welches vom Okular erneut vergrößert wird. Nach den Gesetzen der Wellenoptik ist die Auflösung des Lichtmikroskops auf die Größe der Wellenlänge der Beleuchtung beschränkt. Bei blauem Licht liegt sie bei etwa 400 nm. Spezialobjektive aus Quarzglas sind für UV-Licht transparent, wodurch sich die Auflösungsgrenze auf unter 200 nm steigern lässt. Mit zunehmender Vergrößerung nehmen Arbeitsabstand und Schärfentiefe ab.

3.2.3 Energiedispersive Röntgenanalyse EDX

EDX-Analyse steht für Energy Dispersive X-ray Analysis (energiedispersive Röntgenanalyse). Sie wird auch als EDAX-Analyse (Energy Dispersive Analysis of X-rays) bezeichnet. Diese Technik erlaubt die Identifizierung der elementaren Zusammensetzung der Proben, oder eines Bereiches davon^[89]. Während der EDX-Analyse werden die Spezies mit einem gebündelten Elektronenstrahl (15 – 25 keV) beschossen, wie er z.B. in einem Raster-Elektronen-Mikroskop zur Abbildung verwendet wird. Als Detektor dient dabei ein lithiumdotierter Siliziumhalbleiter oder Silizium-, bzw. Germaniumkristall. Der Elektronenstrahl kollidiert mit den Elektronen der Probenatome und schlägt einige von ihnen während dieses Prozesses heraus. Eine von einem herausgeschlagenen Elektron aus der inneren Schale verursachte Lücke kann von einem Elektron mit höherer Energie aus einer äußeren Schale besetzt werden. Als Bedingung muss das transferierte äußere Elektron etwas von seiner Energie abgeben, indem es Röntgenstrahlung aussendet. Dabei wird die (hier irrelevante) Röntgenbremsstrahlung von der charakteristischen Röntgenstrahlung unterschieden. Der Betrag der von dem transferierten Elektron emittierten Energie hängt zum einen davon ab, von welcher Schale aus es transferiert wurde und zum anderen, in welche Schale es transferiert wird. Die Strahlung ist elementspezifisch, so wird eine Elementanalyse möglich. Als Resultat wird ein EDX-Spektrum erhalten, das als Histogramm der Röntgenstrahlintensität als Funktion der Energie erhalten wird. Die Intensität der Bande im Spektrum ist proportional zu der Konzentration des betreffenden Elements in der Probe. Aus dem EDX-Spektrum lässt sich nicht nur das

korrespondierende Element zu jeder Bande bestimmen, sondern auch der Typ der Röntgenstrahlung, zu dem sie korrespondiert. Übergänge von der L-Schale in die K-Schale werden als **K-Alpha-Bande** bezeichnet, von der M- in die K-Schale als **K-Beta-Bande**, siehe auch Abbildung 11.

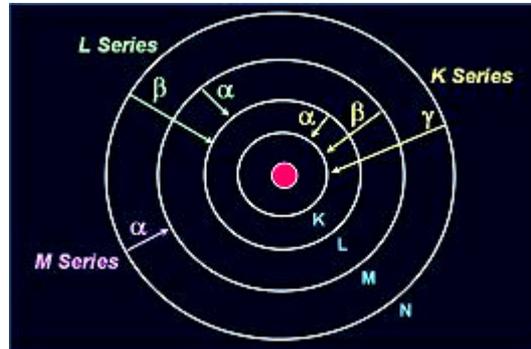


Abbildung 11: Schema der Übergänge bei einer EDX-Analyse^[89].

Früher war dieser Nachweis nur für Elemente mit einer Ordnungszahl (OZ) größer als 10 möglich, mit speziellen Detektoren auch ab der OZ 6 (exklusive der Edelgase). Die leichteren Elemente waren aufgrund der hohen Absorption der langen Röntgenwellenlängen im Berylliumschutzfenster des Detektors nicht erfassbar. Die Elemente Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff waren nur unter besonderen Schutzbedingungen messbar. Der Nachweis von diesen leichten Elementen in kleinen Konzentrationen war schwierig und quantitativ unsicher. Verbesserungen der Materialien führten zu einer neuen Generation von *thin window*-Detektoren, durch die Röntgenstrahlung bis hin zur OZ des Bors passieren kann. Aus diesem Grund lassen sich Mineralien (O) und organische Komponenten (C und O) mittels EDX analysieren. Die Nachweisempfindlichkeit für die Elemente nimmt aus zwei Gründen von leichten zu schweren Elementen kontinuierlich zu: Die Wahrscheinlichkeit für die Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung nimmt ebenso wie ihre Durchdringungsfähigkeit und damit Nachweismöglichkeit mit der OZ zu. Die Lage der Elementbanden (in keV) im EDX-Elementspektrum erlaubt die Bestimmung der Elemente, die Intensität der Signale (bzw. Integral unter dem Signal) erlaubt die Bestimmung der Elementgehalte. In den schnellen Analysen werden alle Elemente gleichzeitig detektiert. Zur Analyse von Probekörpern und Flüssigkeiten ist dabei zu beachten, dass im Allgemeinen nur die der anregenden Strahlungsquelle zugewandte Oberfläche mit einer geringen Nachweistiefe (wenige Mikrometer) analysiert werden kann. Die Messung am Detektorkristall findet normalerweise im Vakuum bei -196 °C statt und die Durchführung ist weitgehend automatisiert. Die Daten werden rechner-

gesteuert aufgenommen und mit den in einer Datenbank gespeicherten Referenzdaten verglichen, wodurch die Elemente identifiziert werden können. Bei Anregung mit Elektronenstrahlen wird die energiedispersive Mikroanalyse auch zusammen mit einem Rasterelektronenmikroskop genutzt und ermöglicht so die Kombination des bildgebenden Verfahrens mit der schnellen Elementanalyse. EDX eignet sich für Analysen an nicht zu dünnen Schichten oder Systemen aus solchen Schichten (Analysen im Querschnitt), vor allem, wenn die Anforderungen an die räumliche Auflösung (Struktur) hoch sind.

3.2.4 Röntgenstrukturanalyse XRD

Mit der Röntgenstrukturanalyse XRD wird die Struktur von Kristallen bestimmt. Dazu werden kleine Probenmengen im Bereich von wenigen Milligramm entweder als Pulver zerkleinert, als Einkristall oder in Form einer dünnen Schicht in einer speziellen Apparatur mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Je nach Verfahren werden dann die Winkel der auftretenden Beugungsmaxima mit einem in 360° um die Probe angebrachten Film (Debye-Scherrer, vgl. Abbildung 12) oder - wie bei dieser Arbeit - einem Detektor der um die Probe geführt wird (Goniometer, vgl. Abbildung 14) bestimmt^[89;90].

Debye-Scherrer-Verfahren

Das Kristallpulver wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und zusätzlich ständig gedreht. Im Kristallpulver liegen immer einige Kristallite so orientiert, dass das Bragg-Gesetz (vgl. Gleichung 3, S. 29) erfüllt wird. Je nach Gitterebenen werden die Strahlen in unterschiedlichen Winkeln gebeugt und es entstehen mehrere Kegel mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln. Diese Beugungskegel, die einen photographischen Film in einer zylindrischen Kammer schneiden, erzeugen Beugungsringe. Ein solches Beugungsmuster ist charakteristisch für den Kristall und kann mit bekannten Mustern verglichen werden. Auch lassen sich Abmessungen und Symmetrien von Elementarzellen ermitteln.

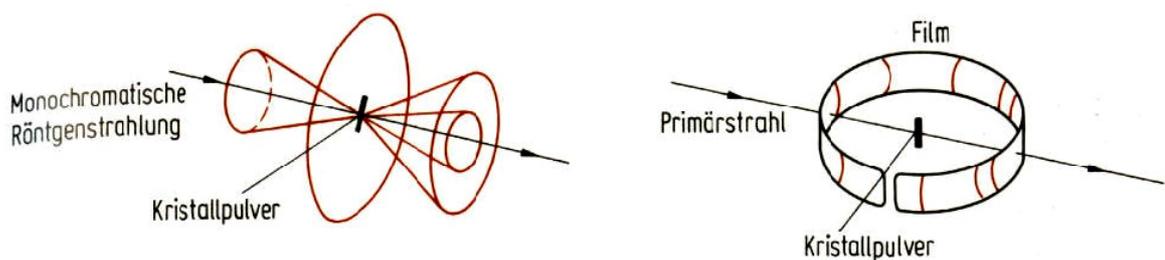


Abbildung 12: Debye-Scherrer-Verfahren^[89].

Zählrohr-Interferenzgoniometer-Verfahren

Mit Hilfe des Zählrohr-Interferenzgoniometer-Verfahrens (Abbildung 13, Abbildung 14) lässt sich die gebeugte Strahlung eines Kristallpulvers oder einer Schicht mit einem Zählrohr registrieren.

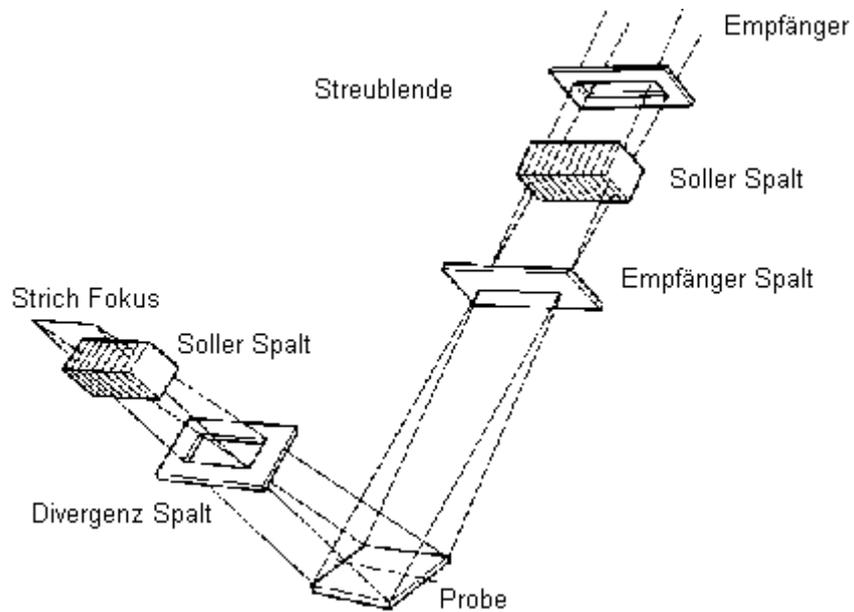


Abbildung 13: Goniometer-Verfahren, schematischer Aufbau^[89].

Das Goniometer besitzt vier verschiedene Spaltpositionen:

- den Divergenzspalt
- den Streu- oder Sollerspalt
- den Empfangsspalt und
- den Empfangsspalt am Monochromator (Sollerspalt) (Abbildung 13).

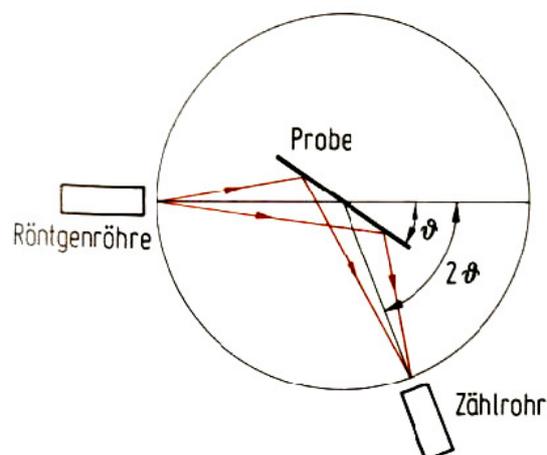


Abbildung 14: Zählrohr-Interferenzgoniometer-Verfahren^[89].

Sie dienen dazu, den Strahl zu fokussieren, indem die diffuse Strahlung adsorbiert wird, bis ein definierter paralleler Strahl auf die Probe trifft und von dort aus ebenso definiert auf dem Detektor auftrifft. Die Intensitäten der Röntgenreflexe lassen sich quantitativ bestimmen. Mit der Anwendung der entsprechenden kristallographischen Methoden können die Gitterkonstanten a bestimmt werden. Die Röntgenbeugung an einem Raumgitter ist von besonderer Bedeutung bei der Untersuchung der Kristallstruktur fester Körper. Ein Ansatz zur Erklärung der von Kristallen verursachten Beugungsmuster betrachtet jede Gitterebene als Spiegel, und beschreibt den Kristall als Stapel von reflektierenden Ebenen im Abstand d voneinander (Abbildung 15).

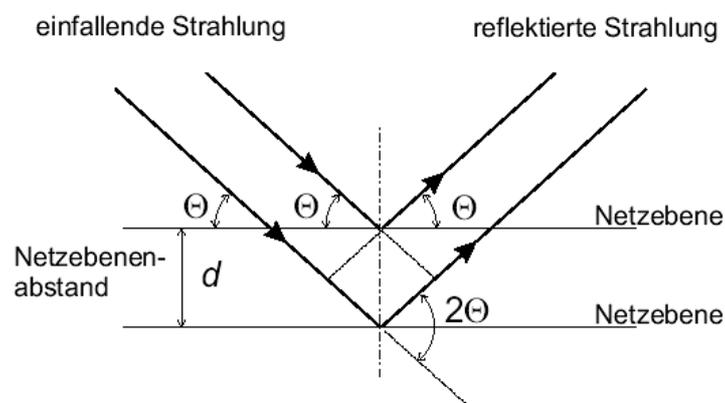


Abbildung 15: Beugung am Gitternetz^[89].

So kann der Winkel Θ berechnet werden, mit dem der einfallende Röntgenstrahl auf die Kristalloberfläche auftreffen muss, um konstruktive Interferenz zu beobachten. Ist die Weglängendifferenz der Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge, so sind die gebeugten Wellen in Phase und interferieren konstruktiv. Intensive Reflexe werden beobachtet, wenn das Bragg'sche Gesetz erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Gleichung 3}$$

Dabei ist n ein ganzzahliger Faktor, λ die Wellenlänge (in dieser Arbeit wurde eine Cu-Strahlungsquelle benutzt, $\lambda=0,154$ nm), d der Abstand zwischen den Schichten und Θ der Glanz-, Beugungs- oder Bragg'sche Winkel. Durch Messung des Beugungswinkels Θ kann der Abstand d der Netzebenen des Gitters im Kristall von einander berechnet werden. Fällt ein monochromatischer Röntgenstrahl auf die Probe, wird er an den willkürlich orientierten Netzebenen der regellos verteilten Kristalle gebeugt. Genügend viele Netzebenen schließen mit dem Primärstrahl einen Winkel Θ ein, der die Bragg'sche Bedingung erfüllt.

Die Gitterkonstante für Kristallstrukturen kann durch folgenden Zusammenhang bestimmt werden:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Gleichung 4}$$

Dabei sind a, b und c die Kantenlängen des Kristalls, d der Schichtabstand und h, k und l die Millerschen Indizes, welche die Raumkoordinaten-Achsenabschnitte ausdrücken^[91].

Für kubische Strukturen gilt analog:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Gleichung 5}$$

da die Seiten des Kristalls gleich lang sind (a=b=c).

Sind bei diesem Verfahren die Kristallite sehr klein, so tritt ein Unschärfefeekt auf, d.h. die Signale werden verbreitert. Die Kristallgröße D kann anhand der Debye-Scherrer-Gleichung bestimmt werden:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \pi \cdot \cos \theta} \quad \text{Gleichung 6}$$

Hierbei ist D die Kristallgröße, K die Scherrer-Konstante (K=0,9), λ die eingestrahlte Wellenlänge ($\lambda=0,154$ nm), Θ der Bragg'sche Winkel und FWHM (*Full Width at Half Maximum*) die Halbwertsbreite.

Ein weiterer Einfluss auf die Linienbreite erfolgt durch interne Spannungen im Kristall. In einem verspannten Kristall sind einzelne Elementarzellen gegenüber denen im unverspannten Kristall aufgrund der durch die Spannung hervorgerufenen Dehnung verschoben. Die Mikrospannung ε_{str} ist die durch mesoskopische Effekte hervorgerufene Spannung, die die Gitterkonstante im statistischen Mittel unverändert lässt. Eine Abschätzung für die Mikrospannung ist gegeben durch

$$\varepsilon_{str} = \frac{\pi \cdot FWHM}{4 \cdot \tan \theta} \quad \text{Gleichung 7}$$

3.2.5 FT-IR-Spektroskopie

Voraussetzung für die IR-Anregung eines Schwingungsübergangs ist, dass sich das dynamische Dipolmoment während der Anregung ändert^[92;93]. Es ist dabei ausreichend, wenn durch die Anregung ein Dipolmoment entsteht. So lassen sich Schwingungsübergänge mit Hilfe von IR-Licht anregen. Mit der Entwicklung der

Computertechnik war es möglich, die Fouriertransformation zu automatisieren und schnell auszuführen. Dadurch entstand die Möglichkeit, Fourier-Spektrometer - oder auch Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FT-IR) - der breiten Anwendung zugänglich zu machen. Bei diesem Verfahren wird nicht nach Wellenlängen separiert gemessen, sondern es wird mit allen Wellenlängen gleichzeitig ein Interferogramm aufgezeichnet. Durch Anwendung der Fouriertransformation kann daraus das Spektrum berechnet werden.

Vorteile der FT-IR-Technik

Prismen- und Gittergeräte haben den Nachteil, dass durch die Blendenwirkung der Spalte viel Strahlungsenergie verloren geht. Dadurch ist das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung begrenzt. Diesen Nachteil besitzen FT-IR-Spektrometer nicht. Durch den Wegfall des Austrittsspalts erreicht die gesamte Energie den Detektor und trägt zum Signal bei (Durchsatz- oder Jacquinot-Vorteil). Bei vergleichbarem Rauschen aller Geräte ist damit das Signal-Rausch-Verhältnis überlegen. Durch die Verwendung eines Interferometers statt eines Gitters wird das Spektrum nicht kontinuierlich in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen, sondern gleichsam alle Wellenlängen gleichzeitig als Momentaufnahme über den gesamten definierten Spektralbereich (Frequenzbereich) (Multiplex- oder Fellgett-Vorteil). Hierdurch erhöht sich ebenfalls das Signal-Rausch-Verhältnis um $\sqrt[3]{N}$ (bei N Spektralelementen). Zeitlich veränderliche Signale (Messwerte) wirken sich auf den Spektralbereich als Ganzes aus, weshalb über die Messzeit eines Spektrums gemittelte Werte erhalten werden. Diese Werte sind nicht spektral selektiv. Schwankungen der Messanordnung können leicht zu korrigierende Basislinienverschiebungen verursachen, nicht aber "Geisterbanden" im Spektrum. Durch die Verwendung eines HeNe-Lasers als Referenz ergibt sich eine wesentlich höhere Genauigkeit der Frequenz- oder Wellenlängenchse im IR-Spektrum als bei der dispersiven Spektroskopie. Eine Frequenzgenauigkeit von $0,001 \text{ cm}^{-1}$ ist erreichbar (Connes-Vorteil).

Prinzip der FT-IR-Spektroskopie

Werden alle Wellenlängen (Kontinuum) des an der Messung beteiligten Lichts überlagert, ergibt sich die vom Detektor erfasste Intensität als Integral über die Bandbreite B der Anordnung. Die Bandbreite ist der nutzbare Wellenzahlbereich eines Spektrometers. Sie umfasst alle von der Lichtquelle zum Detektor gelangenden

und im spektralen Empfindlichkeitsbereich des Detektors liegenden Wellenzahlen. Da IR-Lichtquellen wie Globars oder Nernst-Stifte breitbandig emittieren, ist die Bandbreite eines Spektrometers in der Regel durch den Empfindlichkeitsbereich des Detektors, der verwendeten Fenster oder des verwendeten Strahlteilers limitiert.

Aufbau eines FT-IR-Spektrometers

Betrachtet wird der typische Aufbau eines FT-IR-Spektrometers in Abbildung 16. Er ist, abgesehen von der konkreten Form der Interferometereinheit, für nahezu alle Geräte identisch. Das durch die Lichtquelle **1** erzeugte Licht wird mit Hilfe eines Ellipsoidspiegels **2** in eine Bildebene fokussiert, in der sich ein Blendenrad **3** mit Blenden unterschiedlicher Größe befindet. Das Blendenrad dient dazu, die Größe der Lichtquelle zu verändern. Dies ist, wie weiter unten beschrieben, notwendig, um die Größe der Lichtquelle der Auflösung des Spektrometers anzupassen. Anschließend wird das von der Blende **3** ausgehende Licht durch den Parabolspiegel **4** parallelisiert. Im Interferometer, bestehend aus Strahlteiler **5**, Referenzarm **6** und Messarm **7**, erfolgt die Interferenz. Das Licht, welches das Interferometer verlässt, wird mit einem Parabolspiegel **8** auf die im Probenraum **9** befindliche Probe **10** fokussiert.

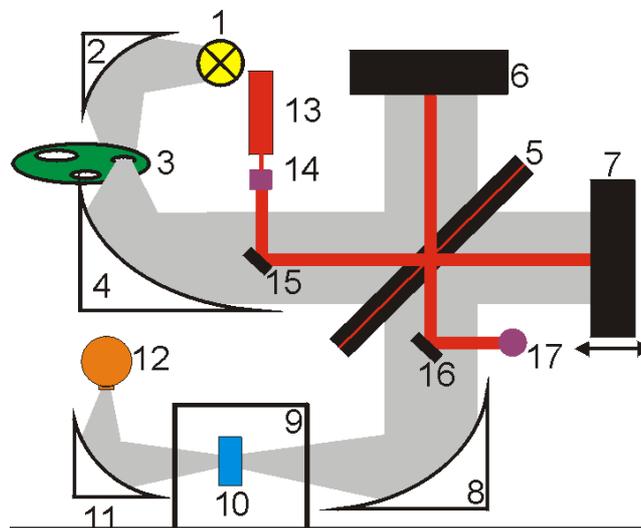


Abbildung 16: Typischer Aufbau eines FT-IR-Spektrometers^[92].

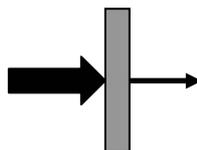
Die in der Probe ausgeleuchtete Fläche (Durchmesser des Fokuspunkts) entspricht einem optischen Abbild der Blende **3**, dessen Größe der der Blende **3** proportional ist. Je höher die Auflösung ist, mit der gemessen wird, umso kleiner muss aus optischen Gründen der Durchmesser der Blende **3** sein. Entsprechend verkleinert sich auch der in der Probe **10** ausgeleuchtete Bereich. Das die Probe **10** verlassende

Licht wird durch einen Ellipsoidspiegel **11** auf den Detektor **12** abgebildet. Zusätzlich zum für die Messung genutzten IR-Licht wird der Strahl eines Lasers **13** mit einer Optik **14** aufgeweitet und durch den Spiegel **15** in den Strahlengang eingespiegelt. In kommerziellen Geräten werden dazu ausschließlich HeNe-Laser bei 632,9 nm (15803 cm^{-1} , rotes Licht) verwendet. Das Laserlicht ist konzentrisch parallel zum IR-Licht orientiert und transmittiert das Interferometer dem IR-Licht simultan. Entsprechend entstehen simultan die Interferenzen des Laserlichts. Dieses Licht wird nach dem Interferometer mit einem Spiegel **16** aus dem Strahlengang ausgeblendet und einem separaten Detektor **17** zugeführt. Der Laser erzeugt eine monochromatische Interferenz. Durch die gute Definiiertheit und Konstanz der Wellenlänge des Lasers kann aus dieser Interferenz die Spiegelposition sehr genau bestimmt werden. In der Praxis wird mit der Interferenz des Laserlichts die Aufnahme der einzelnen Messpunkte des polychromatischen Interferogramms des IR-Lichts gesteuert. Dadurch ist die Aufnahme des IR-Interferogramms an sehr genau bestimmten, äquidistanten Spiegelpositionen gegeben. Da sich bei einer polychromatischen Interferenz der Nullpunkt des Spiegelwegs (*Zero Retardation Point* ZRP) im Maximum des Interferogramms befindet, ist dessen Position schnell festzustellen. Die Spiegelpositionen aller anderen Messpunkte lassen sich durch Abzählen der Punkte vom ZRP aus und multiplizieren mit dem äquidistanten Spiegelwegabstand der HeNe-Interferenzen zuordnen.

IR-Spektroskopie-Techniken

Transmission

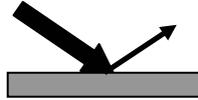
Die heute am häufigsten eingesetzte Technik ist die Transmissionsmessung. Dabei wird eine Probe z.B. in KBr gepresst und mit IR-Strahlung frontal bestrahlt. Ein Teil dieser Strahlung durchdringt die Probe, ein anderer Teil wird von der Probe adsorbiert.



Reflektion und Absorption (IRAS)

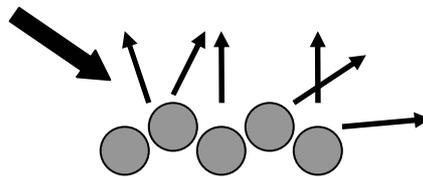
Eine sehr genaue Messmethode ist die Reflektion und Absorption. Hierbei wird die Probe fast parallel bestrahlt. Die p-Komponente des Lichtes regt die Probe zur

Schwingung an. Bei dieser Messmethode ist die Intensität sehr viel geringer als bei der Transmission.



Diffuse Reflektion

Mit der diffusen Reflektionsspektroskopie können Pulver mit IR-Strahlung bestrahlt werden. Die diffus reflektierte Strahlung wird von einer reflektierenden Kugel nochmals reflektiert und im Detektor gebündelt. Die Strahlung wird detektiert und integriert. Das entstehende Spektrum wird mit der Kubelka-Munk-Funktion ausgewertet und man erhält ein Absorptionsspektrum.

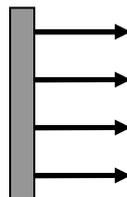


Abgeschwächte Totalreflektion (ATR)

Bei der ATR-Spektroskopie wird die Strahlung in einem Lichtwellenleiter in Totalreflektion geführt. Dabei bildet sich an der Oberfläche dieses Lichtwellenleiters ein evaneszentes Feld aus. Proben werden nun sehr nah an die Oberfläche gebracht, wo sie mit dem evaneszenten Feld wechselwirken können. Die Strahlung, die aus dem Wellenleiter austritt, wird mit einem Spektrometer ausgewertet. Es ergeben sich ähnliche Spektren wie bei der Transmissionsspektroskopie. Diese Methode eignet sich für feste und flüssige Proben.

Emission (IRES)

Hierbei wird eine Probe auf mindestens 100 °C erhitzt und die emittierte Strahlung detektiert. Diese Technik ist noch nicht sehr gut erforscht.



In dieser Arbeit wurde sowohl die Emissions- (IRES) als auch die Reflektions-IR-Spektroskopie (IRAS) für die Auswertungen verwendet.

3.2.6 Leitfähigkeitsmessungen**Leitfähigkeit - mikroskopisch und makroskopisch^[94]**

Mikroskopisch betrachtet ist die gerichtete Bewegung von Ladungsträgern (die Stromdichte j) in einem elektrischen Feld E die Grundlage der elektrischen Leitung in Festkörpern. Da das elektrische Feld eine Kraft auf die Ladungsträger ausübt, kann der Vorgang mit einer Bewegungsgleichung (Kräftegleichgewicht) beschrieben werden:

$$m_e \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{m_e \cdot \bar{v}}{\tau} = -e \cdot E \quad \text{Gleichung 8}$$

Hierbei sind m_e die Masse der Ladungsträger, $\frac{\partial v}{\partial t}$ deren Beschleunigung und e die Elementarladung. Der mittlere Term stellt die Kraft dar, die der Ladungsträgerbewegung durch Stöße entgegenwirkt, wobei \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger und τ die Zeit zwischen zwei Stößen ist. Bei einem stationären Stromfluss stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem elektrischen Feld und der Rückstoßkraft ein. Die Ladungsträger beschleunigen dann nicht mehr (der erste Term wird 0), und die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} lässt sich nach dem Umstellen der Gleichung 8 durch die Beziehung

$$\bar{v} = \mu \cdot E \quad \text{Gleichung 9}$$

angeben, wobei

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m_e} \quad \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right] \quad \text{Gleichung 10}$$

die Beweglichkeit der Ladungsträger ist.

Die Stromdichte j wird in Abhängigkeit von der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} und der Anzahl der an dem Strom beteiligten Ladungsträger n durch Gleichung 11 beschrieben:

$$j = \bar{v} \cdot n \cdot E \quad \left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right] \quad \text{Gleichung 11}$$

Einsetzen von Gleichung 9 in Gleichung 11 führt zum allgemeinen Ohm'schen Gesetz (Gleichung 12) mit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ :

$$j = \sigma \cdot E \quad \text{Gleichung 12}$$

wobei

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad [\Omega cm]^{-1}. \quad \text{Gleichung 13}$$

Tragen mehrere Ladungsträgerarten (z.B. Elektronen, Löcher und Ionen) zum elektrischen Strom bei, so addieren sich die Einzelleitfähigkeiten zu einer Gesamtleitfähigkeit auf, und es gilt:

$$\sigma = e \cdot (n_e \cdot \mu_e + n_h \cdot \mu_h + n_i \cdot \mu_i) \quad \text{Gleichung 14}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ ist sowohl durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n als auch durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ beeinflusst. Makroskopisch ist der elektrische Widerstand R zwischen zwei Kontakten durch eine umgestellte Form des Ohm'schen Gesetzes gegeben (Gleichung 15). Er definiert sich aus dem Strom I , der zwischen den Kontakten fließt, und der Spannung U , die zwischen ihnen abfällt:

$$R = \frac{U}{I} \quad [\Omega] \quad \text{Gleichung 15}$$

R ist von der Geometrie der Messung abhängig. Um geometrieunabhängige und vergleichbare Materialwerte zu erhalten, wird der spezifische elektrische Widerstand ρ verwendet, der für einen Draht der Länge l und der Querschnittsfläche A durch

$$\rho = \frac{A}{l} \cdot R \quad [\Omega cm] \quad \text{Gleichung 16}$$

definiert ist. Parallel dazu existieren der elektrische Leitwert G und die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ , die sich aus den reziproken Werten der jeweiligen Widerstände ergeben:

$$G = \frac{1}{R} \quad [\Omega]^{-1} \quad \text{Gleichung 17}$$

und

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad [\Omega cm]^{-1} \quad \text{Gleichung 18}$$

Halbleiter

Das Verhalten der Leitfähigkeit von Halbleitern kann mit dem Drude-Modell nicht mehr erklärt werden. Dies liegt vor allem daran, dass im Halbleiter die Anzahl der an der Leitung teilnehmenden Ladungsträger n nicht mehr konstant ist, sondern sehr

stark von der Temperatur abhängt. Um diese Tatsache zu verstehen, muss ein neues Modell eingeführt werden - das Bändermodell.

Das Bändermodell

Betrachtet wird zunächst das Alkalimetall Natrium. Es besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ne}]-3s^1$, das heißt, dass jedes Natriumatom ein Valenzelektron in einem (kugelförmigen) 3s-Orbital besitzt. Nähern sich zwei Natriumatome, so überlappen sich die 3s-Orbitale. Im elektronischen Sinne bedeutet dies, dass die beiden 3s-Orbitale in einen bindenden und einen antibindenden Zustand aufspalten. Aufgrund der angestrebten Energieminimierung besetzen beide 3s-Elektronen den bindenden Zustand (Abbildung 17). Treten mehrere Natriumatome zu einem Festkörper zusammen, so erhöhen sich die Anzahl der Elektronen und die der Zustände gemäß der Atomanzahl. Die energetischen Abstände zwischen den Zuständen verringern sich, so dass sich bei n Atomen ein Band ausbildet, in dem die diskreten Energieniveaus quasikontinuierlich verteilt sind. Bei der Besetzung der Zustände im Band gilt weiterhin das Pauli-Prinzip, weswegen das 3s-Band des Natriums halbgefüllt ist. Bei Metallen wird die Energie des höchsten besetzten Zustands am Temperaturnullpunkt Fermienergie E_F genannt. Ein elektrischer Strom ist gleichzusetzen mit der gerichteten Bewegung von Ladungsträgern. Das heißt, dass die Elektronen beim Stromfluss ein wenig Energie aufnehmen. In das Bandmodell übertragen bedeutet dies, dass Elektronen in der Nähe der Fermikante in freie Zustände oberhalb der Fermienergie gestreut werden und im Falle eines Stoßes wieder in ihre ursprünglichen Zustände zurückfallen.

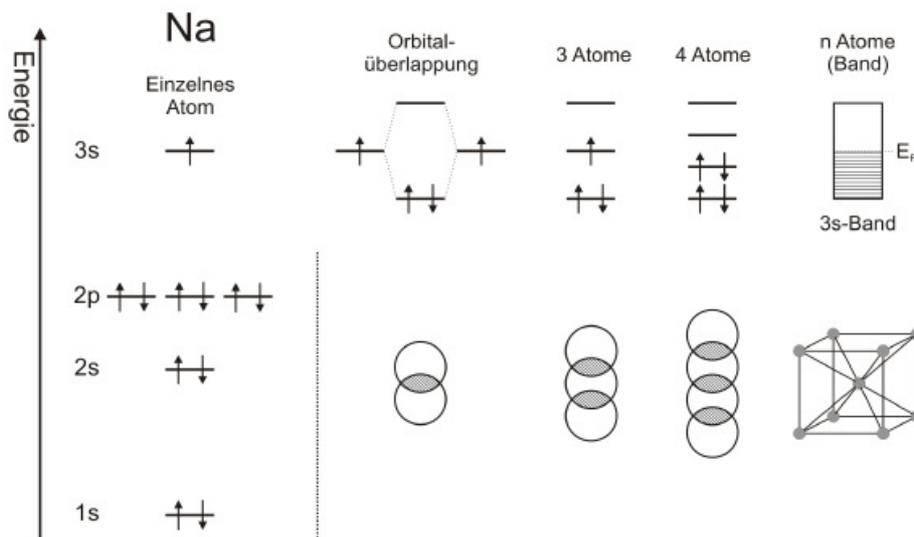


Abbildung 17: Bildung eines Bandes am Beispiel von Natrium^[94].

Dieser Vorgang kann aber nur stattfinden, wenn direkt oberhalb des höchsten besetzten Zustandes freie Zustände vorhanden sind. Voll besetzte Bänder können daher nicht zur Leitung beitragen, da die Elektronen nicht in freie Zustände gestreut werden können. Demnach sollten die Erdalkalimetalle (z.B. Mg) nicht leiten, da sie voll besetzte s-Bänder besitzen. Die Erfahrung überzeugt uns jedoch vom Gegenteil. Dies liegt daran, dass sich bei diesen Metallen die s-Bänder mit den energetisch höher liegenden p-Bändern überlappen. Die Situation ist in Abbildung 18 dargestellt.

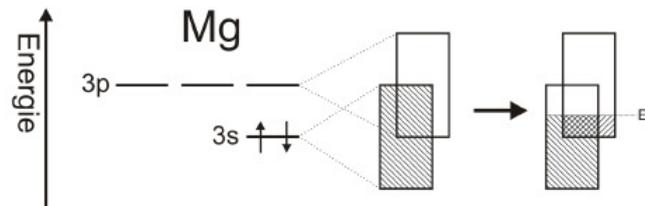


Abbildung 18: Bandüberlappung beim Magnesium^[94].

Oberhalb der Fermienergie E_F befinden sich sowohl im s-Band als auch im p-Band freie Zustände, in die die zum Stromfluss beitragenden Elektronen gestreut werden können. Beim Halbleiter (hier am Beispiel Silizium, Abbildung 19) überlappen nun das besetzte Valenzband (VB) und das leere Leitungsband (LB) nicht. Dies bedeutet, dass sich zwischen beiden Bändern ein Energiebereich ausbildet, in dem sich keine elektronischen Zustände befinden, die so genannte Bandlücke E_G . Der Bereich stellt eine verbotene Zone für elektronische Zustände dar.

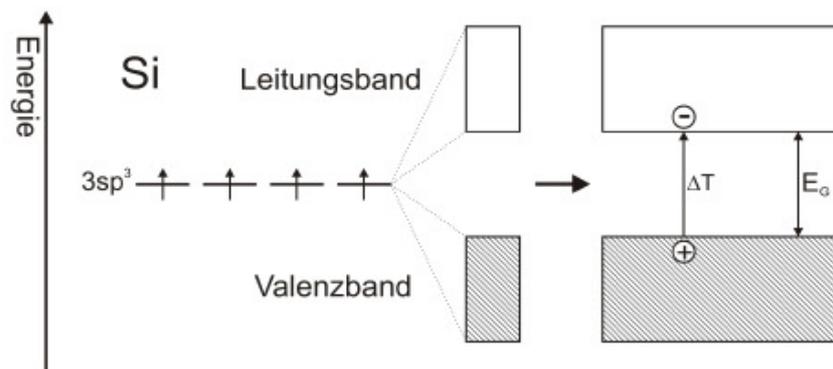


Abbildung 19: Banddiagramm von Silizium^[94].

Befinden sich alle Elektronen im Valenzband, leitet der Halbleiter nicht, da die Valenzelektronen nicht in freie Zustände gestreut werden können. Erst nach der Überwindung der Bandlücke E_G können die Elektronen, die sich im sonst leeren Leitungsband befinden, zum elektrischen Strom beitragen. Das zurückbleibende Loch leitet ebenfalls (Gleichung 14). Diese elektronische Anregung kann thermisch

erfolgen, ist aber auch durch Licht möglich. Im Falle der thermischen Anregung stellt die Bandlücke E_G eine energetische Barriere für Elektronen dar. Die Wahrscheinlichkeit ihrer Überwindung ist durch einen Boltzmannterm gegeben, so dass die Anzahl der angeregten Elektronen n_e , durch den Exponentialausdruck

$$n_e = n_{0,e} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 19}$$

beschrieben werden kann.

Neben den angeregten Elektronen tragen auch die Löcher im Valenzband zum elektrischen Strom bei. Dies äußert sich darin, dass die zu überwindende Aktivierungsenergie E_A nur die Größe der halben Energielücke besitzt. Für die Anzahl aller zum Strom beitragenden Ladungsträger n verändert sich Gleichung 19 deswegen zu:

$$n_e = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_G}{2 \cdot k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 20}$$

Für die Beweglichkeit μ gelten beim Halbleiter ähnliche Überlegungen wie beim Drude-Modell. Die (hier potentielle) Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur ist jedoch gegenüber der exponentiellen Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration so schwach, dass die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ mit sehr guter Näherung durch:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_G}{2 \cdot k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 21}$$

beschrieben werden kann. Alle Vorfaktoren werden in σ_0 zusammengefasst. Es gilt anzumerken, dass bei tieferen Temperaturen (wenn n sehr stark abnimmt) und dotierten Halbleitern (was fast immer der Fall ist), die hier besprochenen Vorgänge durch andere Effekte überlagert werden und zu einer Abweichung von Gleichung 21 führen. Die vollständige Messung der Leitfähigkeitskurve ist nur unter erheblichem experimentellem Aufwand möglich und soll hier nicht näher thematisiert werden. Das in dieser Arbeit zu Grunde liegende Spinell-Kobaltoxid Co_3O_4 gehört zur Gruppe der p-Halbleiter, wie aus der Literatur^[95] hervorgeht, obwohl es auch Literatur zu finden gibt, in der Co_3O_4 als Eigenhalbleiter (intrinsischer Halbleiter) aufgeführt wird^[18].

Die Fermistatistik

Die Bandlückenenergien gängiger Halbleiter betragen beispielsweise 1,1 eV für Si oder 1,4 eV für CdTe. Die Höhe der thermischen Energie im Festkörper, die die elektronische Anregung bewirkt, kann in erster Näherung über $E_{Therm} \approx k_B T$ abge-

schätzt werden und beträgt bei Raumtemperatur nur etwa 25 meV. Trotzdem zeigen diese Halbleiter schon bei Raumtemperatur eine merkliche Leitfähigkeit; das heißt, dass sich Elektronen im Leitungsband befinden müssen. Eine Erklärung für dieses widersprüchliche Verhalten bietet die Fermistatistik. Betrachtet werden zunächst die Gasmoleküle eines Luftballons. Bei einer bestimmten Temperatur T besitzen die Moleküle nicht alle die gleiche Geschwindigkeit. Die verschiedenen kinetischen Energien der Moleküle werden in ihrer Häufigkeit durch eine Verteilungsfunktion beschrieben. Die in diesem Fall zugrunde liegende Verteilungsfunktion ist die Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Ebenso besitzen die Elektronen eines Festkörpers verschiedene Energien. Aufgrund des Pauli-Prinzips, nach dem jede Energie nur zweimal besetzt werden darf, ergibt sich allerdings eine andere Verteilungsfunktion, die Fermiverteilung $f(E)$. Die Fermiverteilung bestimmt die thermodynamische Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron eine bestimmte Energie E besitzt.

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad \text{Gleichung 22}$$

Die Funktion von Gleichung 22 kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Ihr Verlauf ist in Abbildung 20 dargestellt.

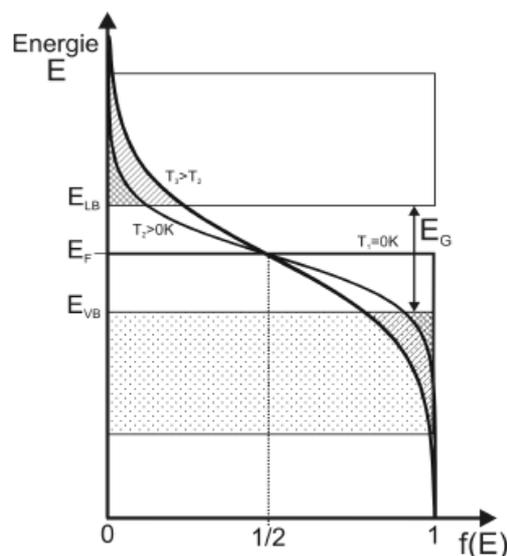


Abbildung 20: Verlauf der Fermiverteilung bei verschiedenen Temperaturen^[94].

Bei 0 K ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron im Leitungsband aufhält 0. Die Fermiverteilung ist dann eine Stufenfunktion. Mit steigender Temperatur weicht sich die Stufe auf und die Funktion nimmt einen s-förmigen Verlauf an. Dabei ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur auch die Wahrscheinlichkeit zunimmt,

dass sich ein Elektron bei der Energie E_{LB} befindet. Die Gesamtzahl der Elektronen im Leitungsband (bzw. der Löcher im Valenzband) wird durch die schraffierten Flächen beschrieben. Ein weiterer Parameter der Fermiverteilung ist die Fermienergie E_F . Sie ist als diejenige Energie definiert, bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit $1/2$ wird. Diese Definition gilt für alle Festkörper, für Metalle wie für Halbleiter.

Der Arrheniusplot

Viele thermisch aktivierte Vorgänge in der Natur (z.B. katalytische Reaktionen oder Stoffwechselfvorgänge) werden in der Wahrscheinlichkeit ihres Eintretens durch einen Aktivierungsterm in der Form $\exp(-E_A/k_b T)$ beschrieben, wobei E_A die zu überwindende Aktivierungsenergie ist. Der allgemeine Verlauf der Werte einer beliebigen aktivierten Messgröße y nach dem Variablenwert x (z.B. der Temperatur T), die der Funktion $y = a \cdot \exp(-b/x)$ gehorchen, ist in Abbildung 21 (links) aufgezeigt. Es ist dargestellt, wie die Parameter a und b den Verlauf der Exponentialfunktion beeinflussen. Wie schnell zu erkennen ist, sind die Auswertemöglichkeiten in Bezug auf diese Parameter wegen der unübersichtlichen Darstellungsform begrenzt.

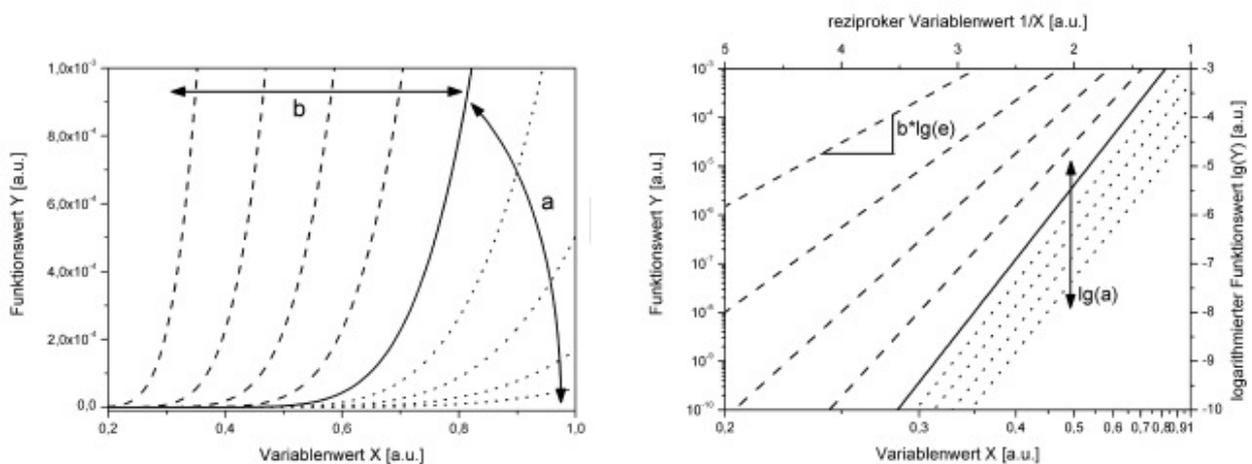


Abbildung 21: (links) Darstellung des Verlaufs der Funktionswerte eines Aktivierungsterms.

Für die durchgezogenen Werte gelten $a=5$ und $b=7$.

(rechts) Die gleichen Funktionen sind im Arrheniusplot abgebildet^[94].

Um diesen Mangel zu beheben, wird eine einfache Logarithmierung der Exponentialfunktion und anschließende Anwendung der Logarithmengesetze durchgeführt:

$$y = a \cdot \exp\left(-\frac{b}{x}\right) \quad \text{Gleichung 23}$$

$$\ln(y) = \ln(a) - b \cdot \frac{1}{x} \quad \text{Gleichung 24}$$

Durch die Äquivalenzumformung und Auftragung von $\log_p(y)$ auf der Ordinate und $1/x$ auf der Abszisse kann der Graph der Funktion linearisiert werden. Das Ergebnis ist mit $p=10$ schematisch in Abbildung 21 (rechts) dargestellt, wobei die Funktionswerte direkt abgelesen werden können. Durch die Umformung sind die Parameter a (Achsenabschnitt) und b (Steigung) direkt zugänglich und können schnell bestimmt werden. Im Falle eines thermisch aktivierten Vorgangs kann z.B. die Aktivierungsenergie E_A aus dem Parameter b berechnet werden.

Die vier-Punkt-Methode

Im einfachsten Fall genügen zwei Kontakte an einer Probe, um aus dem über die Kontakte fließenden Strom und der zwischen ihnen abfallenden Spannung nach dem Ohm'schen Gesetz (Gleichung 15) den Widerstand einer Probe zu bestimmen. Diese Messgeometrie wird zwei-Punkt-Methode genannt und ist in einem Schaltbild in Abbildung 22 dargestellt.

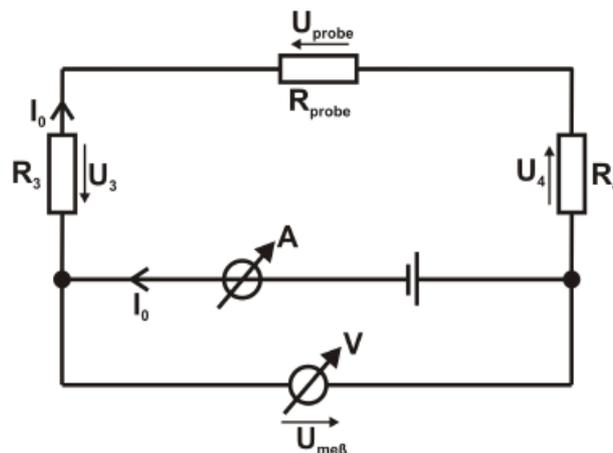


Abbildung 22: Schaltbild der zwei-Punkt-Methode^[94].

R_3 und R_4 stellen die Widerstände der Probenkontaktierung dar. Bei Anwendung des 2. Kirchhoff'schen Gesetzes (Maschenregel, $\sum U = 0$) auf die äußere der beiden Maschen wird sofort der folgende Zusammenhang (Gleichung 25) erkannt:

$$U_{Mess} = U_{Probe} + U_3 + U_4 \quad \text{Gleichung 25}$$

der sich nach dem Einsetzen des Ohm'schen Gesetzes $U = R \cdot I$ zu dem Ausdruck

$$U_{Mess} = I_0 \cdot (R_{Probe} + R_3 + R_4) \quad \text{Gleichung 26}$$

umformen lässt. Daraus lässt sich ablesen, dass die am Voltmeter gemessene Spannung nicht nur von dem zu bestimmenden Widerstand R_{Probe} , sondern auch von

den unbekanntem zusätzlich auftretenden Kontaktwiderständen R_3 und R_4 beeinflusst wird. Die zwei-Punkt-Methode ermöglicht demzufolge keine hinreichend genaue Bestimmung des Probenwiderstandes. Abhilfe schafft die vier-Punkt-Methode, bei der die Probe durch vier linear angeordnete Kontakte kontaktiert wird.

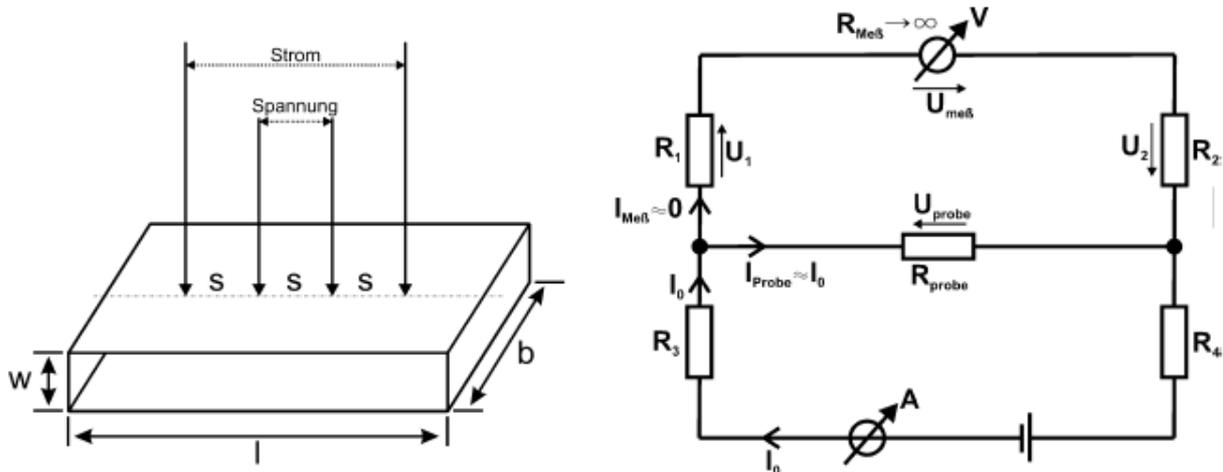


Abbildung 23: (links) geometrische Messanordnung; (rechts) Schaltbild der vier-Punkt-Messung^[94].

Auf den äußeren Kontakten wird ein Strom angelegt, an den inneren beiden Kontakten wird die abfallende Spannung gemessen. Die geometrischen Verhältnisse und das Schaltbild sind in Abbildung 23 dargestellt. R_3 und R_4 sind die Kontaktwiderstände des aufgeprägten Stromes, R_1 und R_2 die Kontaktwiderstände der Spannungsmessung. Eine wichtige Rolle spielt der Innenwiderstand des Spannungsmessgerätes R_{Mess} . Er ist, wie bei jedem Spannungsmessgerät, sehr groß gegenüber den restlichen beteiligten Widerständen (ca. 100 M Ω) und wird deswegen als gegen unendlich laufend angenommen.

Die Anwendung des 1. Kirchhoff'schen Gesetzes (Knotenregel, $\sum I = 0$) auf den linken der beiden Knoten ergibt die Gleichung 27:

$$I_0 = I_{Mess} + I_{Probe} \quad \text{Gleichung 27}$$

Da der Innenwiderstand des Spannungsmessgerätes unendlich groß ist, fließt in der oberen Masche kein Strom. Dies bedeutet gleichzeitig, dass der gesamte aufgeprägte Strom I_0 nur durch die Probe und nicht durch das Spannungsmessgerät fließt:

$$I_{Mess} = 0 \Rightarrow I_{Probe} = I_0 \quad \text{Gleichung 28}$$

Daraus folgt wegen $U_1 = R_1 \cdot I_{Mess}$ (Ohm'sches Gesetz) die wichtige Aussage, dass an den Kontaktwiderständen der Spannungsmessung keine Spannungen abfallen:

$$U_1 = 0, \quad \text{analog dazu } U_2 = 0 \quad \text{Gleichung 29}$$

Durch die Anwendung des 2. Kirchhoff'schen Gesetzes $\sum U = 0$ auf die obere der beiden Maschen wird erkannt, dass $U_{Mess} = U_{Probe}$ gelten muss. Da auch für die Probe das Ohm'sche Gesetz gilt ($U_{Probe} = R_{Probe} \cdot I_{Probe}$), kann der Probenwiderstand mit Hilfe der Aussage $I_{Probe} = I_0$ ohne großen Fehler berechnet werden (Gleichung 30):

$$R_{Probe} = \frac{U_{Mess}}{I_0} \quad \text{Gleichung 30}$$

Die vier-Punkt-Methode ist der zwei-Punkt-Methode an Genauigkeit weit überlegen, da aufgrund des hohen Innenwiderstandes des Voltmeters über die Kontakte der Spannungsmessung kein Strom fließt und deswegen keine zusätzlichen Spannungen an ihnen abfallen können. Um den spezifischen Widerstand ρ der Probe zu erhalten, muss die Messgeometrie der Anordnung in die Berechnung mit eingehen. Im Falle der vier-Punkt-Methode gilt mit den Näherungen $l > b$ sowie $W < b$, was bei einer großflächigen, dünnen Scheibe hinreichend gut gegeben ist, der Zusammenhang

$$\rho = \frac{\pi}{\ln \left[2 \cdot \cosh \left(\frac{\pi}{b} \cdot s \right) \right]} \cdot W \cdot R_{Probe} \quad \text{Gleichung 31}$$

mit der Probenbreite b , dem Abstand der Messspitzen s und der Probendicke W . Falls der Abstand der Messspitzen s kleiner als die Probenbreite b ist (was meistens der Fall ist), wird der Cosinus hyperbolicus 1 und der Ausdruck reduziert sich zu:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot W \cdot \frac{U_{Mess}}{I_0} \quad \text{Gleichung 32}$$

3.2.7 Gravimetrische Ermittlung der Schichtdicke

Die Schichtdicke d wird unter der Annahme, dass die Schicht nicht porös ist und keine Verunreinigungen enthält, nach der Gleichung

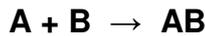
$$d = \frac{\Delta m}{(A \cdot \rho)} \quad \text{Gleichung 33}$$

mit $\rho(\text{Co}_3\text{O}_4) = 6,07 \text{ g/cm}^3$ (Dichte bei 20 °C), Δm = Massendifferenz des Substrates vor und nach der Abscheidung und A = Substratoberfläche berechnet.

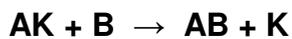
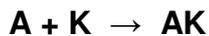
3.3 Katalyse

Entgegen der Vermutung aus den Anfängen der Chemie ist es nicht nur die Anwesenheit des Katalysators **K**, die die Reaktion beeinflusst. Dieser ist tatsächlich an der Reaktion beteiligt, auch wenn er abschließend unverändert vorliegt^[96;97].

Ein allgemeines Katalysebeispiel zeigt die folgende Reaktion. Die einfache chemische Reaktion



kann durch den Katalysator **K** beeinflusst werden:



Bei der Katalyse wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden. Bei der homogenen Katalyse befinden sich sowohl die Ausgangsstoffe als auch der Katalysator in der gleichen Phase. Vielfach handelt es sich um Reaktionen mit flüssigen Edukten, bei denen z.B. eine katalytisch wirkende Säure als Flüssigkeit hinzu gegeben wird. Als heterogene Katalyse werden die Reaktionen bezeichnet, bei denen sich der Katalysator und die Ausgangsstoffe der Reaktion in unterschiedlichen Phasen befinden. Ein Beispiel hierfür ist, wenn in Erdölraffinerien das aufgeheizte Erdöl im Gaszustand mit festen Katalysatoren, so genannten Kontakten, zur Reaktion gebracht wird oder wenn im Fahrzeugkatalysator (vgl. Abbildung 24 und Abbildung 25) die gasförmigen Verbrennungsprodukte an einem Feststoff reagieren.



Abbildung 24: Handelsüblicher, aufgeschnittener Edelmetallkatalysator eines Fahrzeugs^[96;97].

Bereits 1994 wurden mehr als 80 % aller katalytischen Verfahren mit Heterogenkatalysatoren durchgeführt^[98], da hierbei eine aufwändige Katalysatorabtrennung nach der Reaktion nicht erforderlich ist.

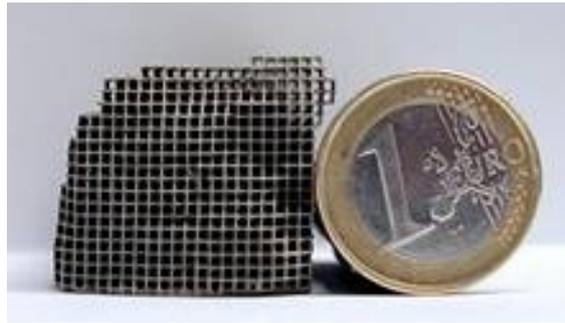


Abbildung 25: Wabenkörper mit Katalysator beschichtet im Größenvergleich^[96;97].

3.4 Mechanismen in der heterogenen Katalyse

Bei monomolekularen Reaktionen zerfällt das Edukt an der Katalysatoroberfläche. Es wird nun der einfache Fall einer katalytischen Gasreaktion an einem porösen Katalysator betrachtet^[99;100]. Folgende Teilschritte (vgl. Abbildung 26) treten auf:

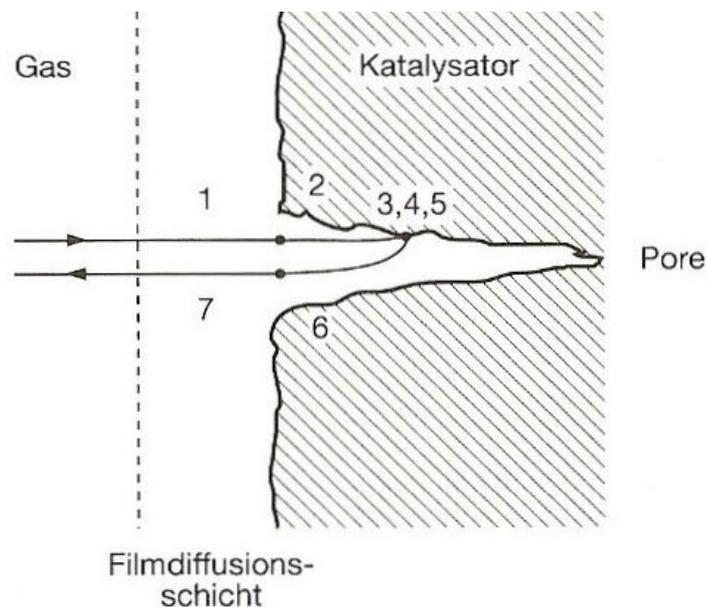


Abbildung 26: Teilschritte einer heterogenen katalysierten Gasreaktion^[18].

1. Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zur Katalysatoroberfläche
2. Diffusion der Edukte in die Poren (Porendiffusion)
3. Adsorption der Reaktanden an der inneren Oberfläche der Poren
4. Ablauf der chemischen Reaktion an der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von der Oberfläche des Katalysators
6. Diffusion der Produkte aus dem Poreninneren nach außen
7. Diffusion der Produkte vom Katalysator weg durch die Grenzschicht in den Gasstrom

Wird der Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Ortskoordinate betrachtet, so wird anhand von Abbildung 27 deutlich, dass die Konzentration durch Filmdiffusion (a) in der Grenzschicht linear abnimmt, während die Porendiffusion (b) in der Grenzschicht nur eine schwache lineare Abnahme der Konzentration verursacht, und die Konzentration innerhalb des porösen Katalysators eine exponentielle Abnahme erfährt.

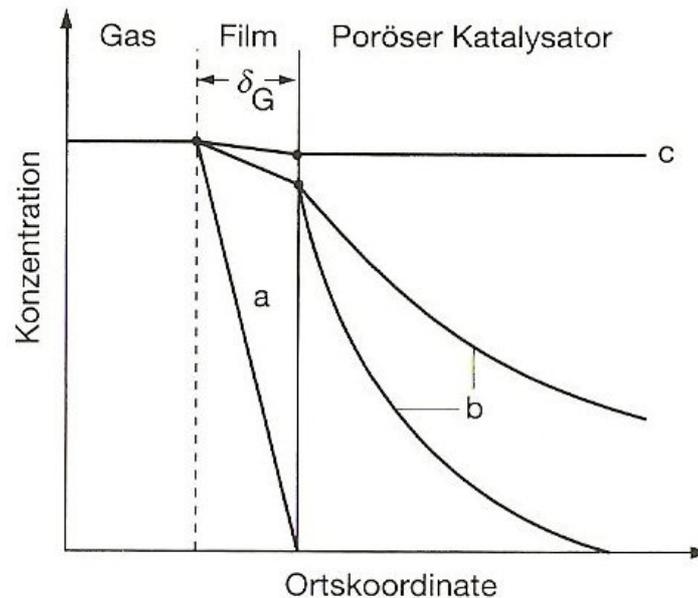


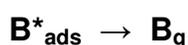
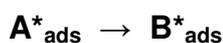
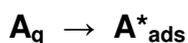
Abbildung 27: Konzentrations-/Ortsverlauf im Filmdiffusionsgebiet (a), Porendiffusionsgebiet (b) und kinetischen Gebiet (c) ^[18].

Bei bimolekularen Reaktionen sind drei Mechanismen in der heterogenen Katalyse denkbar, die in den folgenden Kapiteln kurz vorgestellt werden:

1. Langmuir-Hinshelwood
2. Eley-Rideal
3. Mars-van-Krevelen

3.4.1 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Der Abbau erfolgt für unimolekulare Reaktionen nach Langmuir-Hinshelwood gleichmäßig entlang der Oberfläche. Die Produkte sind hierbei nur schwach gebunden und desorbieren rasch von der Oberfläche. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (*rate determining step* rds) ist die Abbaureaktion von A zu B an der Oberfläche.



Wird die Oberflächenreaktion von A mit dem Partialdruck p_A zu B mit dem Partialdruck p_B in der Gasphase betrachtet (vgl. Abbildung 28), so wird der Bedeckungsgrad der Substratoberfläche mit Edukt A als θ_A bezeichnet.

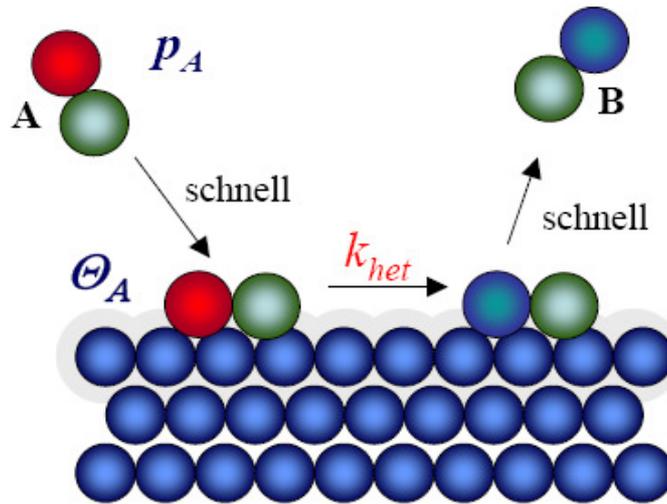


Abbildung 28: Langmuir-Hinshelwood für unimolekulare Reaktionen^[101].

Die Reaktionsrate $r = k_{het} \theta_A$ für die Langmuir-Adsorption ergibt sich somit zu:

$$r = \frac{k \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Gleichung 34}$$

mit

$$b = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad \text{Gleichung 35}$$

Bei niedrigem Druck bzw. schwacher Bindung (vgl. Abbildung 29) ist der Term $b \cdot p \ll 1$ und die Reaktionsrate $r \approx kbp$.

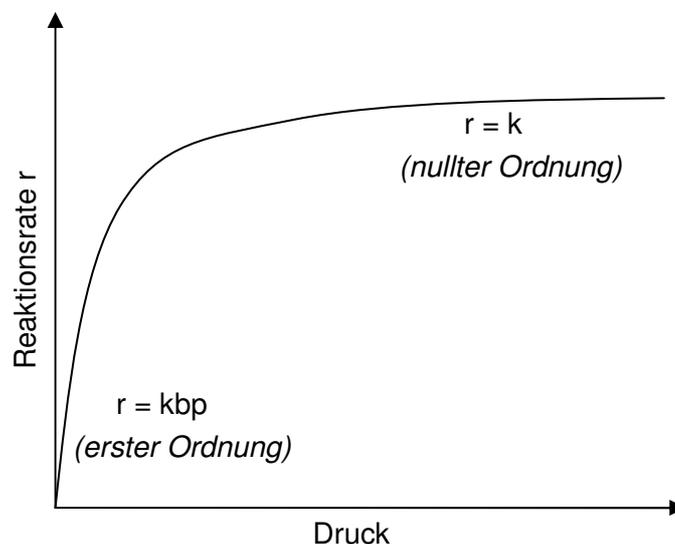


Abbildung 29: Reaktionsrate bei Langmuir-Hinshelwood^[101].

Die Reaktionsrate hängt linear vom Gaspartialdruck ab und es handelt sich somit um eine Reaktion erster Ordnung. Der Bedeckungsgrad θ_A der Oberfläche ist sehr gering. Bei hohem Druck bzw. starker Bindung ist der Term $b \cdot p \gg 1$ und die Rate entsprechend $r \approx k$, welche hier unabhängig vom Gaspartialdruck ist. Es handelt sich um eine Reaktion nullter Ordnung, wobei der Bedeckungsgrad der Oberfläche annähernd eins ist.

Bimolekulare Langmuir-Hinshelwood-Reaktionen sind Reaktionen mit einer Oberflächenreaktion von A mit B als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt. Wie in Abbildung 30 schematisch dargestellt, werden dabei zunächst beide Edukte auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert (Bild 1 und 2):

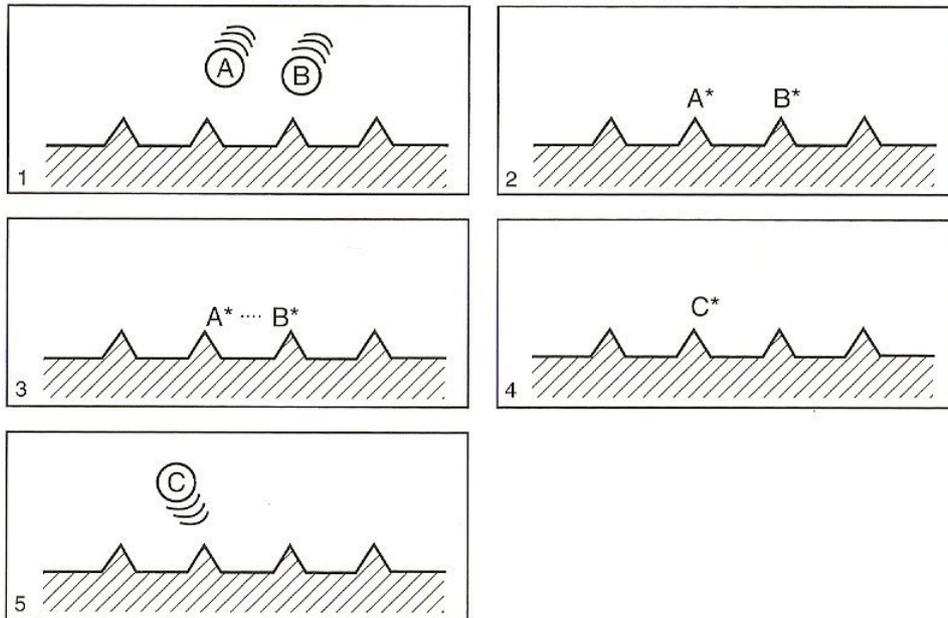
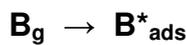
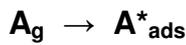


Abbildung 30: Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (schematisch)^[18].

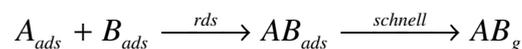
Anschließend reagieren die adsorbierten Edukte auf der Katalysatoroberfläche (Bild 3 und 4):



Im letzten Schritt desorbiert das Produkt (Bild 5):



Schematisch lässt sich die Reaktion (vgl. Abbildung 31) durch Gleichung 36 ausdrücken:



Gleichung 36

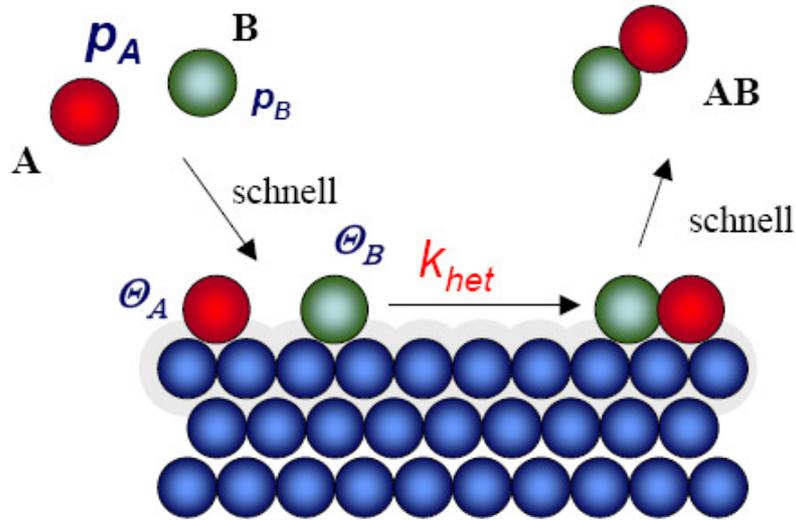


Abbildung 31: Langmuir-Hinshelwood für bimolekulare Reaktionen^[101].

Für die Reaktionsrate r ergibt sich somit folgende Gleichung:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad \text{Gleichung 37}$$

mit θ_a und θ_B =Bedeckungsgrad mit A und B. Es werden die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption k_a und der Desorption k_d von Edukt A und B betrachtet:



Mit p_a und p_b =Partialdruck von A und B,

$$b_A = \frac{k_{aA}}{k_{dA}} \quad \text{Gleichung 40}$$

und

$$b_B = \frac{k_{aB}}{k_{dB}} \quad \text{Gleichung 41}$$

folgt dann für bimolekulare Langmuir-Hinshelwood-Reaktionen:

$$r = \frac{k_{het} \cdot b_A \cdot p_A \cdot b_B \cdot p_B}{(1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B)^2} \quad \text{Gleichung 42}$$

Eine Übersicht zu bimolekularen Langmuir-Hinshelwood-Reaktionen ist in Abbildung 32 zusammengefasst.

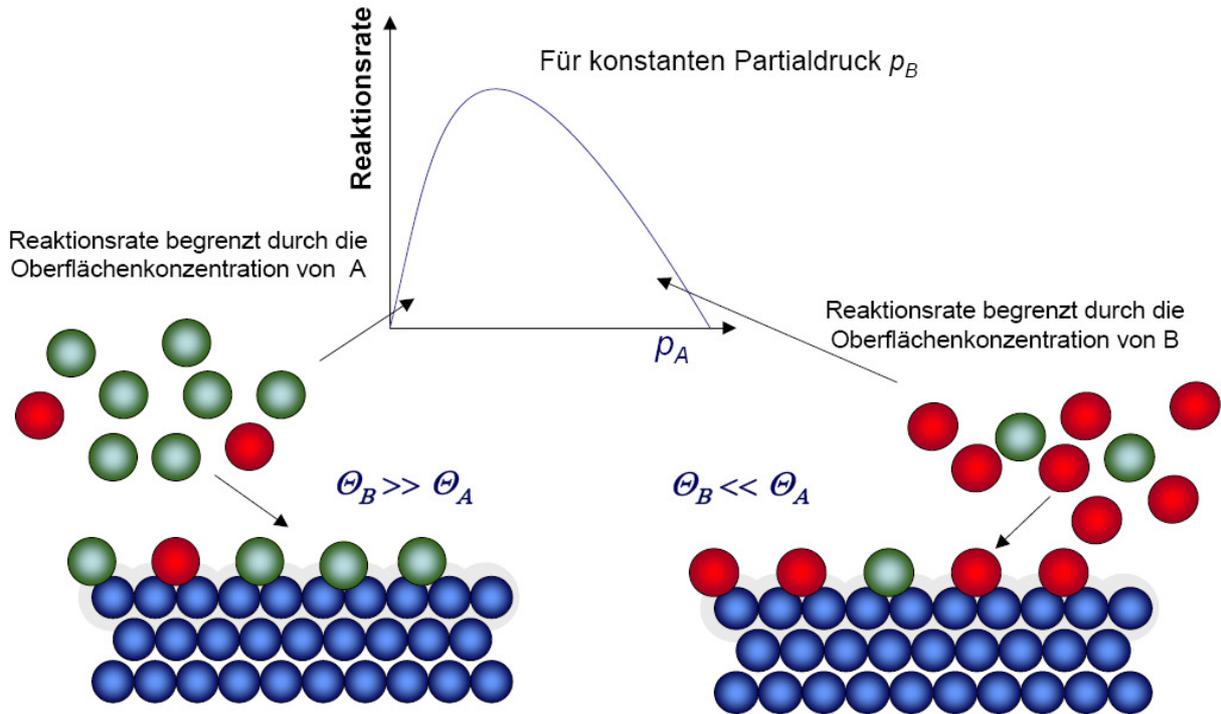


Abbildung 32: Reaktionsrate nach Langmuir-Hinshelwood^[101].

3.4.2 Eley-Rideal-Mechanismus

Ein adsorbiertes Molekül A kann bei der bimolekularen Oberflächenreaktion direkt mit einem auftreffenden Gasmolekül B reagieren. Wie in Abbildung 33 gezeigt, wird zunächst nur das Edukt A von der Katalysatoroberfläche adsorbiert (Bild 1 und 2):

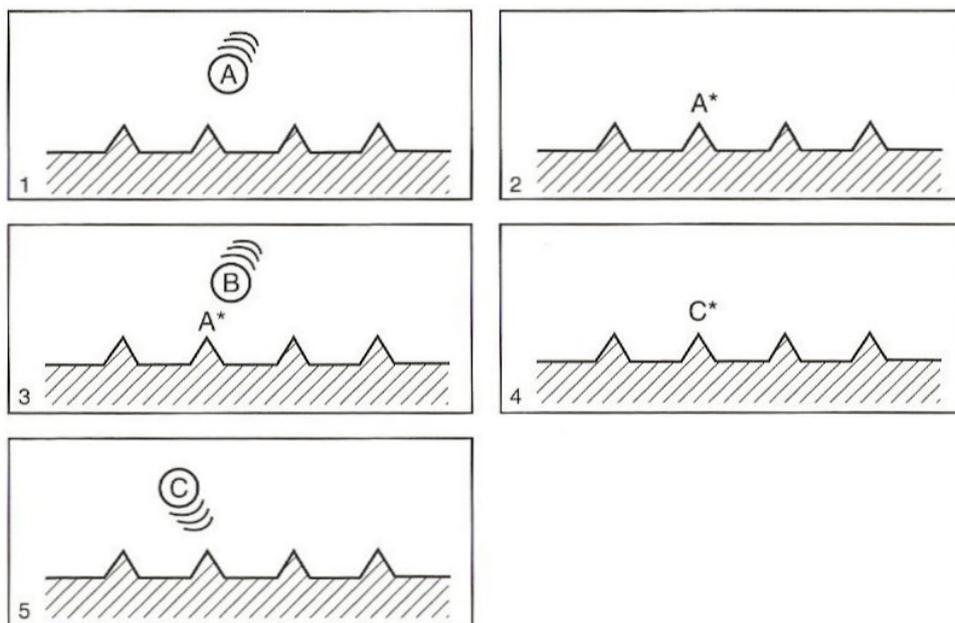
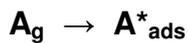
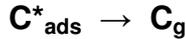


Abbildung 33: Eley-Rideal-Mechanismus (schematisch)^[18].

Anschließend reagiert das adsorbierte Edukt A^*_{ads} direkt mit dem noch freien Edukt B (Bild 3) zum adsorbierten Produkt C^*_{ads} (Bild 4):



Im letzten Schritt desorbiert das Produkt (Bild 5):



Es ergibt sich folgende Reaktionsrate der Eley-Rideal-Reaktion (vgl. Abbildung 34):

$$r = k_{het} \cdot \theta_A \cdot p_B = k_{het} \cdot \frac{b_A \cdot p_A}{(1 + b_A \cdot p_A)} \cdot p_B \quad \text{Gleichung 43}$$

Die Reaktionsrate r ist linear abhängig vom Bedeckungsgrad θ_A des adsorbierten Eduktes A.

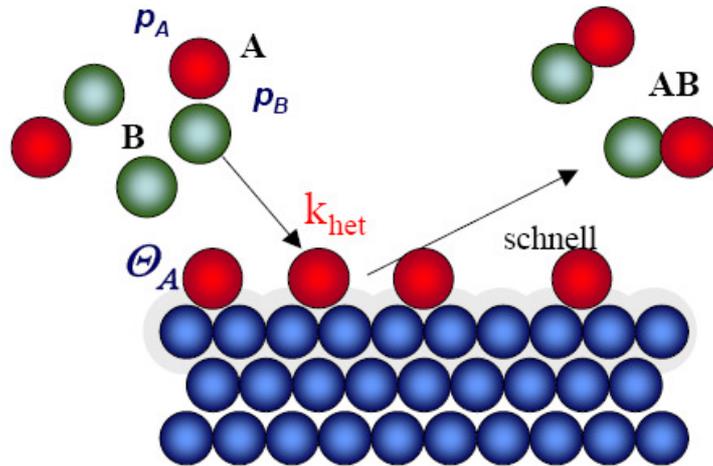


Abbildung 34: Eley-Rideal für bimolekulare Reaktionen^[101].

Eine Übersicht zu bimolekularen Eley-Rideal-Reaktionen ist in Abbildung 35 zusammengefasst.

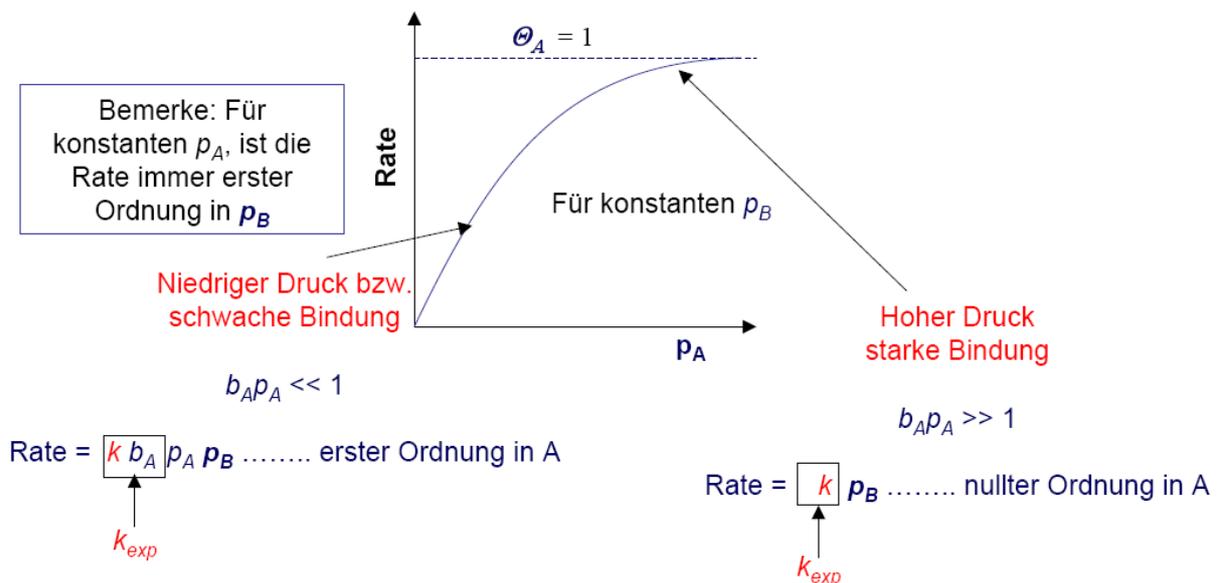


Abbildung 35: Reaktionsrate nach Eley-Rideal^[101].

Vergleich von Langmuir-Hinshelwood (LH) und Eley-Rideal (ER)

Wenn die Reaktionsrate als Funktion des Bedeckungsgrades θ durch die Komponente A gemessen wird, steigt sie zu Beginn für beide Mechanismen an (Abbildung 36).

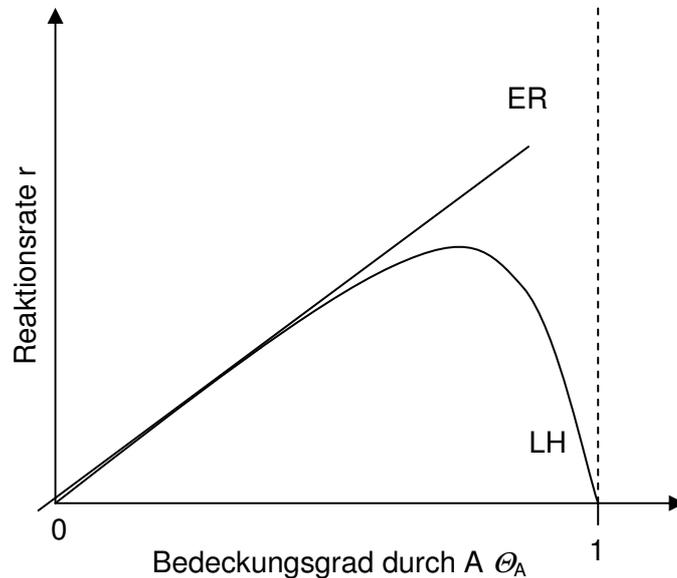
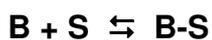


Abbildung 36: Vergleich der Reaktionsrate in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad^[101].

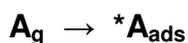
Beim Eley-Rideal-Mechanismus (ER) wächst die Reaktionsrate bis zum Bedeckungsgrad $\theta_A=1$ linear an. Die Reaktionsrate beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH) durchläuft ein Maximum und endet bei $\theta_A=1$ bei Null. Die Reaktion des Stoffes B mit dem Substrat S



kann nicht erfolgen, wenn die gesamte Oberfläche durch A blockiert ist.

3.4.3 Mars-van-Krevelen-Mechanismus

Das Edukt A wird zunächst aus der Gasphase auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert:



Im Anschluss findet die Reaktion von A mit Oberflächensauerstoff O zu BO und C statt und es folgt die Desorption der Produkte BO und C in die Gasphase.



Sauerstoff wird auf einer beliebigen Oberfläche des Festkörpers adsorbiert, dissoziiert dort und diffundiert an die Oberfläche, an der A adsorbiert war:



Katalytische Oxidationsreaktionen an Übergangsmetalloxidkatalysatoren, wie in dieser Arbeit untersucht, können mit dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus beschrieben werden.

Die Effizienz eines Katalysators nach Mars-van-Krevelen ist definiert durch seine Reduktions- und Reoxidationsfähigkeit:

$$r = \frac{k_{red} + [P(C_xH_y) \cdot k_{ox} \cdot P(O_2)]}{[k_{ox} \cdot P(O_2)] + [g \cdot k_{red} \cdot P(C_xH_y)]} \quad \text{Gleichung 44}$$

mit r = Reaktionsrate,

k_{red} = Geschwindigkeitskonstante der Oxidation der Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) durch den Gittersauerstoff des Katalysators,

k_{ox} = Geschwindigkeitskonstante der Reoxidation des Gitters,

P = Partialdruck und

g = stöchiometrischer Sauerstoffkoeffizient der Tiefenoxidation der Kohlenwasserstoffe.

Ein Beispiel für eine Reaktion nach Mars-van-Krevelen ist die selektive oxidative Dehydrierung (ODH) von Propan (Abbildung 37). Sie gehört zu den heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen. An der Reaktion sind mindestens zwei Phasen beteiligt, in diesem Fall eine Gasphase (Propan und Sauerstoff) und eine feste Phase (Katalysator).

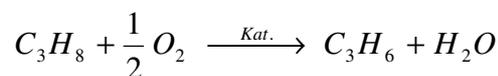


Abbildung 37: selektive oxidative Dehydrierung (ODH) von Propan zu Propen.

Die oxidative Dehydrierung eines Alkans verläuft nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus (Abbildung 38), d.h. einer redoxkatalytischen Reaktion unter Beteiligung von Gittersauerstoff des Katalysators, welcher durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder ausgeglichen wird^[102;103]. Nukleophile Sauerstoffionen (O^{2-}) werden benötigt, um den Oxidationszustand des vorher reduzierten Katalysators wieder herzustellen. Das bedeutet, das Metallion des Katalysators durchläuft einen kontinuierlichen Reduktions–Oxidationszyklus. Der Einbau des Sauerstoffs aus der Gasphase muss dabei nicht notwendigerweise an der gleichen Stelle erfolgen, an der der Gittersauerstoff ausgetreten ist. Er kann an verschiedenen Vakanzen oder auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden; die Sauerstoffionen werden dann durch den Festkörper ‚transportiert‘. Die Sauerstoffspezies, die den Kohlenwasserstoff aktivieren und bei der oxidativen Dehydrierung Wasser als Nebenprodukt bilden, stammen direkt vom Katalysator. Die Sauerstoffspezies können an der Katalysator-

Kation	Mo ⁶⁺	V ⁵⁺	Sb ⁵⁺	Sn ⁴⁺	Zn ²⁺
Elektronische Konfiguration	4d ⁰	3d ⁰	4d ¹⁰	4d ¹⁰	3d ¹⁰

Tabelle 1: Elektronenkonfiguration einiger Metallionen.

Katalysatoren wie V₂O₅, die Übergangs- oder Hauptgruppenmetallkationen in der höchsten Oxidationsstufe enthalten, geben Gittersauerstoff in Form von O²⁻-Ionen ab. Die Reaktivität solcher Katalysatoren hängt von der Anzahl an M=O-Gruppen auf der Oberfläche ab.

Des Weiteren ist für die Aktivität der Übergang des Kations in eine niedrigere Oxidationsstufe von Bedeutung. Übergangsmetalloxide katalysieren selektive Oxidations- und Dehydrierungsreaktionen, wie zuvor beschrieben wurde. Die Selektivität und Aktivität bezüglich eines Produktes sind häufig gegenläufig und können nicht allgemein formuliert werden, sondern müssen für jede Reaktion gesondert untersucht werden.

Kristallfeldstabilisierungsenergie

Die Kristallfeldstabilisierungsenergie, die in die Gitterenergie direkt mit eingeht, ist die Energie, die durch Besetzen von niedrigeren elektronischen Niveaus gewonnen wird. Die Besetzung der Zustände folgt im Allgemeinen dem Pauliprinzip, wobei die Spinpaarungsenergien bestimmen, ob High-Spin- oder Low-Spin-Systeme gebildet werden. Da die Aufspaltung im oktaedrischen Feld etwa doppelt so groß ist, wie die im tetraedrischen Feld, wird bei Kationen mit einer d³, d⁴, d⁶, d⁷ und d⁸-Elektronenkonfiguration im Allgemeinen die oktaedrische Umgebung bevorzugt (so genannte *Octahedral Site Preference Energy*).

Die folgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über das Ausmaß der Bevorzugung:

Elektronenkonfiguration	Ion	Oktaederstabilisierung	Tetraederstabilisierung	Differenz
d ³	Cr ³⁺	225	67	158
d ⁵	Fe ³⁺	0	0	0
d ⁶	Fe ²⁺	50	33	17
d ⁸	Ni ²⁺	122	36	86
d ¹⁰	Zn ²⁺	0	0	0

Tabelle 2: Oktaeder- und Tetraederstabilisierung einiger Übergangsmetalle.

Dieser Einfluss der d-Elektronenverteilung macht sich bei den verschiedenen Oxiden unmittelbar bemerkbar. Bei den Oxiden der Zusammensetzung M_2O_3 bildet Cr^{3+} nur die Korundstruktur aus (Besetzung von Oktaederlücken), während bei Fe^{3+} außer der Korund- auch die $\gamma-Al_2O_3$ -Struktur (Defektspinell = Besetzung von oktaedrischen und tetraedrischen Lücken) bekannt ist. Auch in dieser Arbeit stimmen die ermittelten Präferenzen der Besetzung mit der oben aufgeführten Bevorzugung überein: Zn-Dotierung z.B. ist unselektiv bei der Substitution von Co-Atomen in Co_3O_4 , wie in früheren Arbeiten durch Ramanmessungen gezeigt werden konnte^[1].

3.5 Vergleich unterschiedlicher heterogener Katalysatoren

Der Aggregatzustand der am häufigsten eingesetzten heterogenen Katalysatoren ist die feste Form. Hierbei besteht der Katalysator entweder vollständig aus der aktiven Komponente (Vollkatalysator) oder die eigentlich wirksame aktive Komponente wird auf ein Trägermaterial aufgebracht (Trägerkatalysatoren). Oft werden diese Feststoffkatalysatoren zweiphasig (mit flüssigen oder gasförmigen Edukten sowie dem festen Katalysator) oder dreiphasig (gasförmiges Edukt und flüssiges Edukt sowie fester Katalysator) in Kontakt gebracht. In dieser Arbeit werden die Stoffe zweiphasig in Kontakt gebracht (fester Katalysator sowie gasförmige Edukte). Bei den Feststoffkatalysatoren kann grob in Formkörper-, Monolith- und Pulverkatalysatoren unterschieden werden. Die Formkörperkatalysatoren bestehen zumeist aus keramischen Teilchen, die mit aktiver Komponente beschichtet sind (typische Dimensionen sind hier z.B. 3×3 - 6×6 mm Zylinder oder Kugeln mit Durchmessern zwischen 2 und 6 mm).



Abbildung 39: Verschiedene Katalysatorformkörper (BASF AG Ludwigshafen)^[18].

Die keramischen Materialien sind häufig Aluminiumoxid, Zeolithe und Siliziumoxid. Eingesetzt werden diese Katalysatoren zumeist in so genannten Festbettreaktoren, in denen die Edukte kontinuierlich zu- und die entstehenden Produkte abgeführt werden. Wichtig sind hier neben der katalytischen Wirksamkeit die Schüttdichte und die Druckverlusteigenschaften des Materials. Im Falle der Monolithkatalysatoren wird

ein Wabenkörper mit einem so genannten *Washcoat* beschichtet. Der Grundkörper besteht hierbei zumeist aus mineralischer Keramik (Cordierit) oder Metall. Der *Washcoat* ist eine Pulversuspension, oft ein Gemisch aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid und weiteren Metalloxiden. Diese (zumeist wässrige) Pulversuspension wird auf die Wabe aufgebracht, angetrocknet und danach mit einer aktiven Metallkomponente wie z.B. Platin, Rhodium und Palladium bei PKW-Katalysatoren, imprägniert und anschließend durch Calcinierung aktiviert. Das so genannte *Washcoaten* geschieht, da der reine Träger oft nicht genügend Aufnahmekapazität (Oberfläche) für das aktive Metall aufweist. Wichtig sind hierbei neben der katalytischen Wirksamkeit die Zelldichte, also die Anzahl der Kanäle pro Anströmflächeneinheit, und der Druckverlust des Monolithen. Pulverkatalysatoren hingegen werden zumeist in nicht- oder nur semikontinuierlichen Rührkesselreaktoren oder Wirbelschichtreaktoren eingesetzt. Das Katalysatorpulver wird durch Adsorption oder Tränken eines Trägers z.B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliziumoxid o.ä. mit einer Metallsalzlösung, die die aktive Komponente darstellt, hergestellt. Wichtig sind hier neben der katalytischen Wirksamkeit auch die Filtrierbarkeit, die Abriebfestigkeit und die Dichte des Materials.

4 Experimenteller Teil

In dieser Arbeit wurden als Formkörpersubstrate Stahlplättchen vom Typ 1.4404 und runde Glassubstrate (vgl. Abbildung 40) mit der aktiven Komponente mittels der gepulsten Sprühverdampfungs-CVD (Pulsed Spray Evaporation CVD, PSE-CVD) beschichtet, um planare Modellkatalysatoren für systematische Untersuchungen zu erhalten.

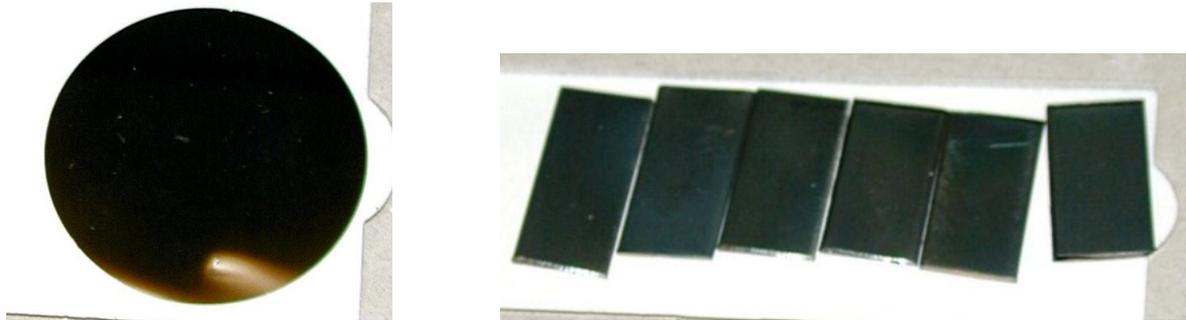


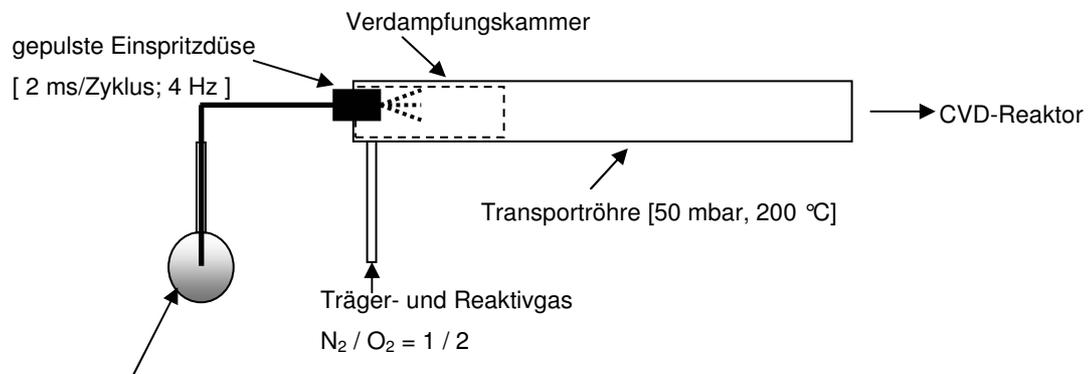
Abbildung 40: Beschichtete Substrate: Glas (links) und Metall (rechts).

Die Direkt-Flüssigkeits-Einspritzung (*Direct Liquid Injection CVD*, DLI-CVD)^[110;111] ist ein Darstellungsverfahren, das kontinuierlich einen gleich bleibenden Anteil an Precursoren liefert und viele Möglichkeiten bietet, die Abscheidungsparameter zu variieren. Darauf aufbauend wurde in dieser Arbeit die gepulste Sprühverdampfungs-CVD (*Pulsed Spray Evaporation CVD*, PSE-CVD) aufgebaut, die die Einspritzung einer ethanolischen Lösung der Precursoren über eine gepulste Düse steuert und so zudem die Zuliefergeschwindigkeit des Eduktes oder der Edukte variabel macht. Dadurch schwankt der im Reaktor herrschende Druck während der Abscheidung geringfügig. Der Aufbau eines PSE-Reaktors (Abbildung 42) entspricht einem modifizierten Kaltwandreaktor in vertikaler Ausrichtung, an den eine piezoelektrische Einspritzdüse mit Pulsen von 2 ms Länge und variablen Pulspausenlängen angeschlossen ist. Die Pulsrate lässt sich durch die Wahl der Länge der Pausen zwischen den zeitlich festgelegten 2 ms-Pulsen einstellen (vgl. Tabelle 3). Als Precursoren wurden die Acetylacetonate (β -Diketonate) der Metalle (Merck) verwendet, welche sich bereits als geeignet erwiesen haben^[1;5;6]. Nach *Pasko et al.*^[76;77] unterscheidet sich die Qualität der aus verschiedenen β -Diketonat-Precursoren^[76;77;112;113] dargestellten Schichten dabei nicht signifikant. Als Lösungsmittel der verwendeten β -Diketonat-Precursoren wurde Ethanol p.A. gewählt, da Ethanol kostengünstig, geruchsarm und nicht toxisch ist.

Pulseinstellung Nr.	Pulsdauer [ms]	Flussrate [$\mu\text{l}/\text{sec}$]	Pulsfrequenz [Hz]
0	360,0	4,67	2,76
1	327,6	5,08	3,03
2	295,2	5,52	3,37
3	262,8	6,21	3,78
4	230,4	7,04	4,30
5	198,0	8,09	5,00
6	165,6	9,71	5,97
7	133,2	11,90	7,40
8	100,8	16,13	9,73
9	68,4	23,81	14,21
10	36,0	45,45	26,32

Tabelle 3: Kalibration der Pulsrate der verwendeten Düse bei einem Druck von $p=(50\pm 3)$ mbar.

Das Lösungsmittel Ethanol hat zudem einen positiven Effekt bei der Schichtbildung von Kobaltspinellschichten^[6] gezeigt. Ein Precursorreservoir liefert die gelösten Edukte, die hinter der Düse verdampft (Verdampfungskammer) und mit einem Reaktions-/Transportgasgemisch in die Reaktor- bzw. Abscheidungskammer gebracht werden. Als Transportgas wurde Stickstoff und als Reaktivgas bei der Abscheidung Sauerstoff verwendet. In der Reaktorkammer befindet sich ein Substratheizer, auf dem das Substrat beheizt wird. Das Restgas wird über eine Kühlfalle mit Unterdruck aus dem Reaktor entfernt. Schematisch sind die Zuleitungen zum Reaktor wie in Abbildung 41 gezeigt aufgebaut.



Flüssiges Precursor-Reservoir:
Precursor in einem organischen Lösungsmittel

Abbildung 41: Schematischer Aufbau der PSE-Zuleitungen zum Reaktor.

Ein Bild des kompletten, in dieser Arbeit aufgebauten Reaktorsystems ist in Abbildung 42 gezeigt. Es verdeutlicht die Precursorzuleitung aus dem Flüssigkeitsreservoir zur Einspritzdüse, die Gaszuleitung, die Verdampfungszone, sowie die Abscheidungs- bzw. Reaktionskammer und den Anschluss für die Vakuumpumpe.

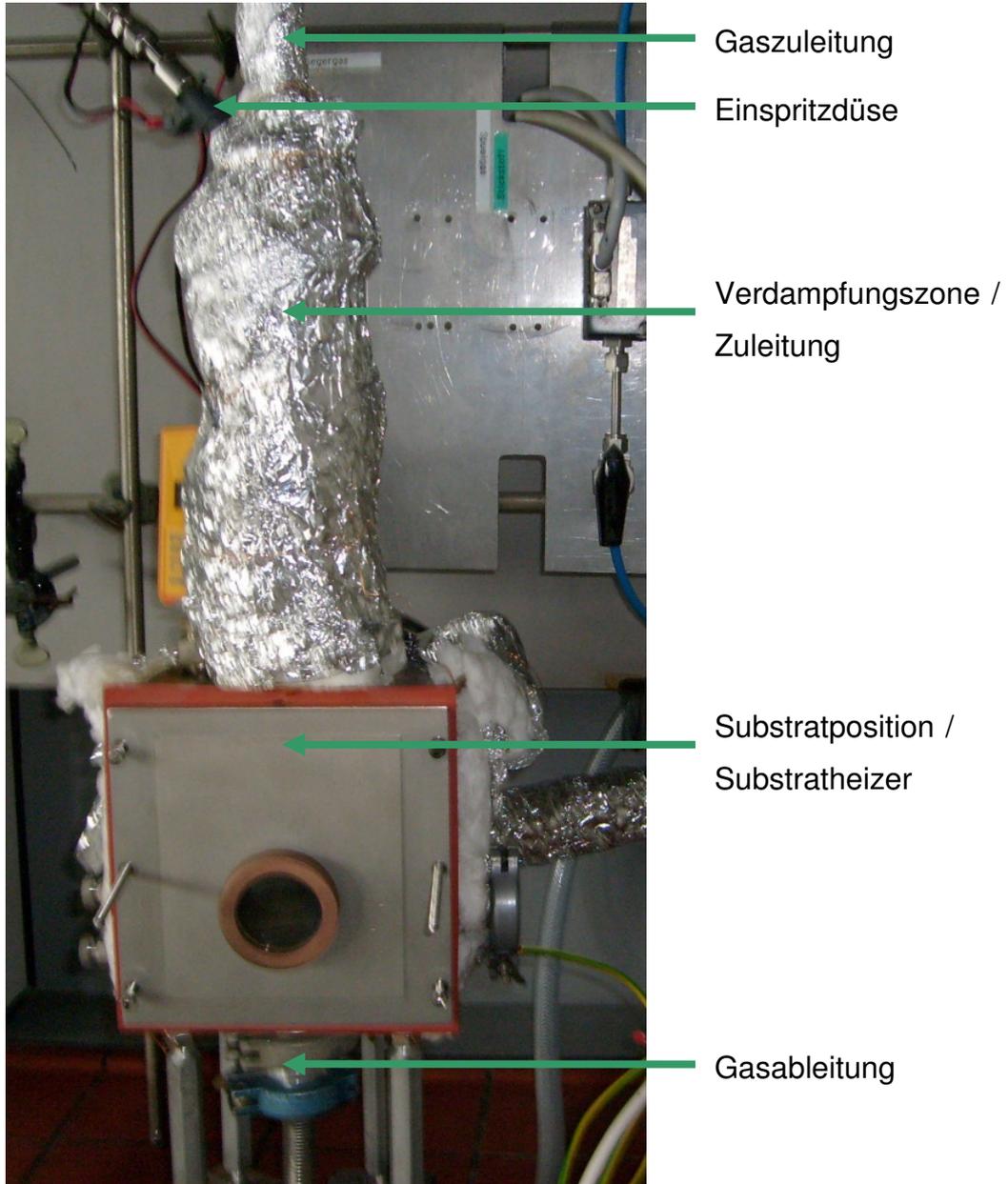


Abbildung 42: Konstruierter PSE-CVD-Reaktor zur Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Abscheidungen.

Gravimetrische Messungen

Die gravimetrischen Messungen wurden durchgeführt mit:

- Differenzwaage von Sauter GmbH, Typ 404/11, Fabrik Nr. 17025, BJ 1997, Massenauflösung=0,0005 g
- Feinwaage von Mettler Waagen GmbH, Typ ME 30, NO. 707807, ES-56314, Massenauflösung=0,005 mg

Die Schichtdicke d wird unter der Annahme, dass die Schicht dicht ist und keine Verunreinigungen enthält, nach der Gleichung

$$d = \frac{\Delta m}{(A \cdot \rho)} \quad \text{Gleichung 45}$$

mit $\rho(\text{Co}_3\text{O}_4)=6,07 \text{ g/cm}^3$ (20 °C), Δm =Massendifferenz des Substrates vor und nach der Abscheidung und A =Substratoberfläche berechnet. Die Kantenlängen der Metallsubstrate mit $KL_M=(1,00\pm 0,05) \text{ cm}$ und der Durchmesser der Glassubstrate mit $\varnothing_G=(2,50\pm 0,05) \text{ cm}$ wurden mit einer Schieblehre vermessen.

Es ergab sich eine Oberfläche von $A_G=[\pi((2,50\pm 0,05)/2)^2] \text{ cm}^2=(4,91\pm 0,01) \text{ cm}^2$ für die Glassubstrate und $A_M=[(1,00\pm 0,05)^2] \text{ cm}^2=(1,00\pm 0,01) \text{ cm}^2$ für die Metallsubstrate.

EDX-Analysen

Mittels einer EDX-Messung ist es möglich, das Verhältnis von Dotierungsmaterial zu Kobalt in den während dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten zu bestimmen. Dieses Verhältnis lässt sich im Folgenden mit dem in der Precursorlösung eingesetzten Verhältnis in Beziehung setzen. Die Daten für Kobalt und Zink (bzw. Chrom) einer typischen EDX-Auswertung von dotierten Co_3O_4 -Schichten werden in Atomprozent ermittelt und ausgegeben. In den unbeschichteten Substraten kommen die für die Schichten verwendeten Elemente Kobalt und Zink / Chrom nicht vor, was die Auswertung erleichtert. Mithilfe der Gleichung

$$x(M) = \frac{3 \cdot (M / \text{Co})}{1 + (M / \text{Co})} \quad \text{Gleichung 46}$$

lässt sich der Dotierungmetallanteil $x(M)$ aus dem M/Co -Verhältnis berechnen. Bei $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}$ ist $x(M)$ der Anteil an Dotierungsmaterial bezogen auf 3 Kobaltatome, die maximal ersetzt werden können. Für die EDX-Messungen wurde ein Messgerät von Philips, Typ XL 30 ESEM, 30 keV verwendet.

XRD-Messungen

Wie aus Tabelle 7 im Anhang hervorgeht, sind die Spinellsignale bei $2\Theta=31,27; 36,85; 44,81; 59,35$ und $65,23^\circ$ wegen ihrer hohen Intensität sehr gut messbar, während die anderen Signale aufgrund variierender Kristallausrichtungen bei geringer Intensität vom Rauschen überlagert werden können. Dies entspricht zum Teil den experimentellen Ergebnissen, die während dieser Arbeit erhalten wurden. Je nach Kristallausrichtung hatten verschiedene Signale stärkere Intensitäten, während die sonst sehr intensiven Signale nicht mehr detektierbar waren. In Abbildung 43 ist ein typisches XRD-Spektrum einer undotierten Co_3O_4 -Schicht dargestellt.

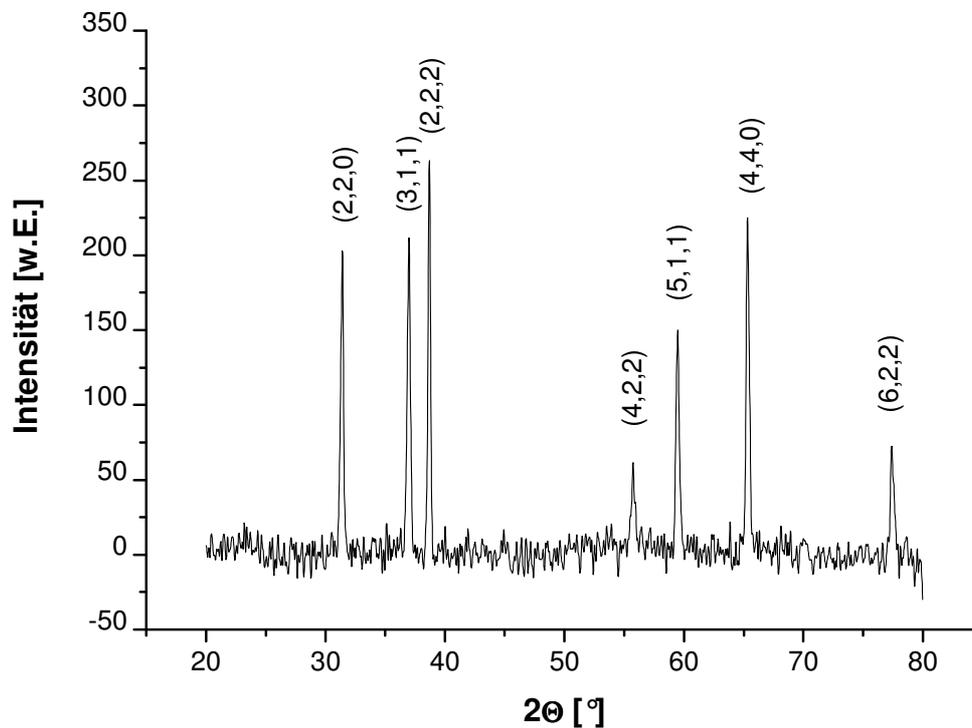


Abbildung 43: XRD-Spektrum von Co_3O_4 (das amorphe Glassignal wurde der Übersicht halber entfernt, Rauschunterdrückung durch FFT-Filter 5).

Hierbei wurde das Signal des amorphen Glassubstrates entfernt und das Rauschen durch einen Filter unterdrückt, um die Signale deutlicher hervorzuheben. Diese Prozedur wurde stets für die Auswertungen der Spektren durchgeführt. Es lassen sich aus einem XRD-Diagramm Größen wie die Gitterkonstante a , die Kristallitgröße D und die Mikrospannung ε_{Str} berechnen. Dabei wurden die Literaturdaten^[114] für die Millerschen Indizes h , k und l benutzt. Mit diesen Werten lässt sich der Netzebenenabstand anhand von Gleichung 3 und daraufhin aus Gleichung 5 die Gitterkonstante a berechnen (vgl. Theoretischer Hintergrund, S. 30). Es war möglich, die Kristallitgröße D und die Mikrospannung ε_{Str} anhand von Gleichung 6 und Gleichung 7 zu

berechnen. Es wurde die Wellenlänge einer Cu K α 1-Linie mit $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ eingesetzt. Die Debye-Scherrer-Konstante K besitzt den Wert $K=0,9$. Die XRD-Signale selbst wurden mit Hilfe einer Lorentz-anpassung ausgewertet (vgl. Abbildung 44), die die benötigten Daten zur Signalposition x_c und der Signalbreite bei halber Signalthöhe w (FWHM) lieferte. Im weiteren Verlauf der Auswertung wurden die XRD-Diagramme stets auf diese Weise ausgewertet.

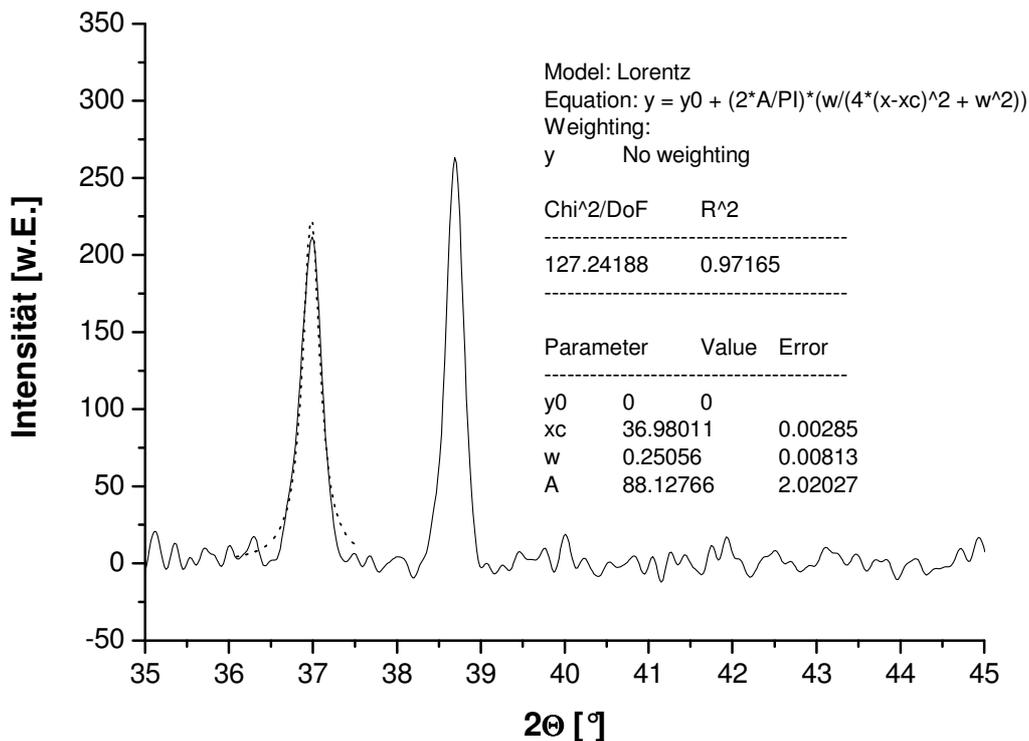


Abbildung 44: Lorentz-anpassung des XRD-Signals bei $2\theta=37^\circ$ aus Abbildung 43.

In dieser Arbeit wurden die XRD-Messungen an folgendem Gerät durchgeführt:
XRD von Philips, Typ X'Pert Pro MRD, $\theta/2\theta$ -Methode, Cu K α , 40 kV, 30 mA

REM-Aufnahmen

In dieser Arbeit wurde ein Elektronenmikroskop Modell S-450 von Hitachi zur REM-Analyse verwendet. Die Proben wurden vor der Messung mit Gold beschichtet und der verwendete Elektronenstrahl hatte eine Energie von 20 keV.

Lichtmikroskop

Alle Lichtmikroskopbilder wurden unter 1500facher Vergrößerung mit einer Digitalkamera aufgenommen. Es wurde das folgende Mikroskop für die Strukturaufklärung verwendet: Lichtmikroskop von Leica Microsystems GmbH, Typ 020-520.008 DM/LM.

Leitfähigkeit

Alle Leitfähigkeitsmessungen wurden bei Raumtemperatur und unter Laboratmosphäre und Normaldruck durchgeführt. Es wurde eine vier-Punkt-Messanordnung genutzt und ein Mittelwert der Leitfähigkeit von drei verschiedenen Positionen auf der Schicht gebildet.

IR-Spektroskopie von Spinellen

In der Literatur wurden bereits Spinellschichten mit der IR-Spektroskopie^[93] untersucht^[115-120], was bereits *Busca et al.*^[121] zusammenfassend erläuterte. Es wurde deutlich, dass die Spinellstruktur eine sehr hohe Infrarotemissivität besitzt^[122]. Deshalb lag es nahe, die Emissions-IR-Spektroskopie (IRES) für diese Arbeit zu nutzen. Die hierbei angestrebte *in situ* IRES-Methode zur temperaturabhängigen Betrachtung der Schichten bei unterschiedlichen Bedingungen wurde zu diesem Zeitpunkt in der Literatur nicht verwendet. Vielmehr wurden mit der *in situ* Absorptions-IR-Spektroskopie die gasförmigen Produkte der beobachteten Reaktionen über der Schicht betrachtet^[72;123].

Die Reflektions-/Absorptions-IR-Spektroskopie (IRAS) kann dazu dienen einen Hinweis darauf zu erhalten, ob die Dotierungsmaterialien bevorzugt tetraedrische oder oktaedrische Positionen besetzen und damit die Linienpositionen der Spinellsignale verschieben. Es wurden sowohl IRES als auch IRAS-Messungen vorgenommen. Alle IRAS-Messungen wurden an auf Glassubstraten abgeschiedenen Schichten unter Atmosphärendruck, Raumtemperatur und Laboratmosphäre durchgeführt und die Spektren aufgenommen. Bei den IRES-Messungen wurden im Folgenden bevorzugt die Signale bei $\tilde{\nu}_1 \approx 680 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet, da das Signal bei $\tilde{\nu}_2 \approx 560 \text{ cm}^{-1}$ bei einigen Tests von Wassersignalen in diesem Bereich überlagert wurde und somit die Auswertung unmöglich machte.

In dieser Arbeit wurde ein handelsübliches Nicolet 5700 FT-IR-Gerät modifiziert, indem eine neue externe Messzelle zur Durchführung der IRES-Messungen konstruiert wurde (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), die in das FT-IR-Gerät eingebunden werden kann. In der Zelle befindet sich ein Flachheizer, der das Substrat auf definierte Temperaturen einstellt.

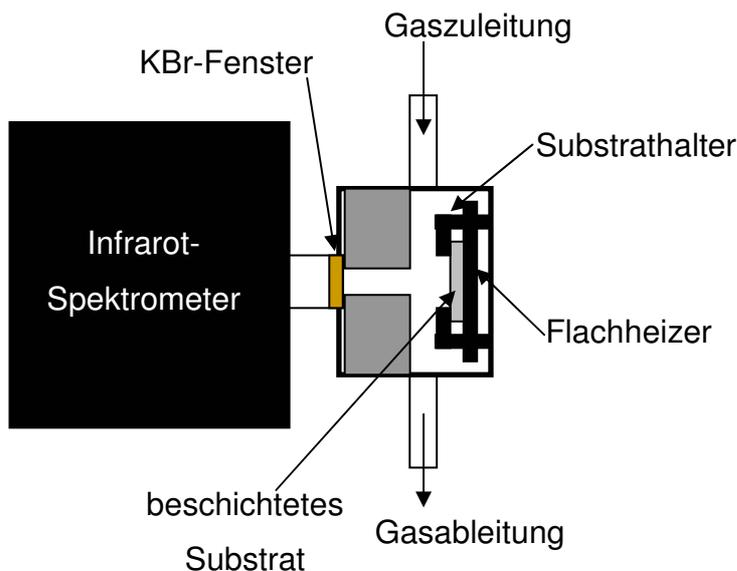
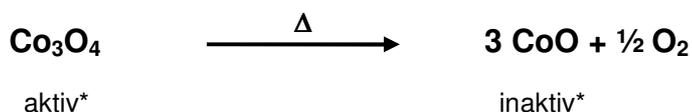


Abbildung 45: Konstruierte Messzelle vor dem FT-IR-Spektrometer.

Eine Änderung der Schichtzusammensetzung ruft eine Änderung des Signals der Emission hervor. Die Signale sind bei der Emission je nach Substratmedium positiv (Metall) oder negativ (Glas) ausgerichtet. Die unterschiedlichen Vorzeichen der Signale sind durch die Messmethode bedingt: bei Metallsubstraten emittiert das Substrat stärker als die Schicht. Dies führt dazu, dass die Schicht einen Teil der vom Substrat emittierten Strahlung adsorbiert, während bei Glas nur die Schicht emittiert und das Glas die IR-Wellenlängen reflektiert. Auch für die IRAS-Messungen wurde in unserer Arbeitsgruppe eine spezielle Konstruktion zur Einbringung des Substrates in den Strahlengang des Gerätes aufgebaut.

Durchführung von Messungen der thermischen Stabilität

Die Effizienz eines Katalysators steigt mit der Temperatur, deshalb wird eine höhere thermische Stabilität in der Anwendung bevorzugt. Eine Dotierung kann die Materialeigenschaften wie z.B. die thermische Stabilität beeinflussen, während sie die Spinellstruktur aufrechterhält. Um die thermische Stabilität der Schichten zu ermitteln, wurde eine Temperatur Programmierte Desorption (TPD)^[124] des Sauerstoffes im Gitter unter Atmosphärendruck und Laboratmosphäre durchgeführt:



* bezüglich der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen

Die Reaktion wird anhand der Abnahme der im IR auftretenden Spinellsignale und Neubildung einer CoO-Bande mit Hilfe einer Serie von IRES-Messungen beobachtet. Nachdem die Messzelle (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) die Ausgangstemperatur von $T=200\text{ °C}$ erreicht hat und alle Vorbereitungen getroffen sind (Öffnen der PC-Fenster für Temperaturaufzeichnung und IR-Messung, Initiieren der Datenerfassung und Einstellen der Rampengeschwindigkeit), werden die Temperaturrampe (Temperaturrampe=2 K/min), die Datenerfassung der IR-Spektren und die Temperaturaufzeichnung zeitgleich gestartet. Alle mit einer Temperaturrampe kombinierten IR-Messreihen wurden in dieser Arbeit durch ein Makro der Herstellersoftware kontrolliert, das in vorher festgelegten zeitlichen Abständen und definierten Parametern bis zur manuellen Abschaltung IR-Spektren aufzeichnete. Abbildung 46 zeigt ein Beispiel der aufgenommenen Spektren.

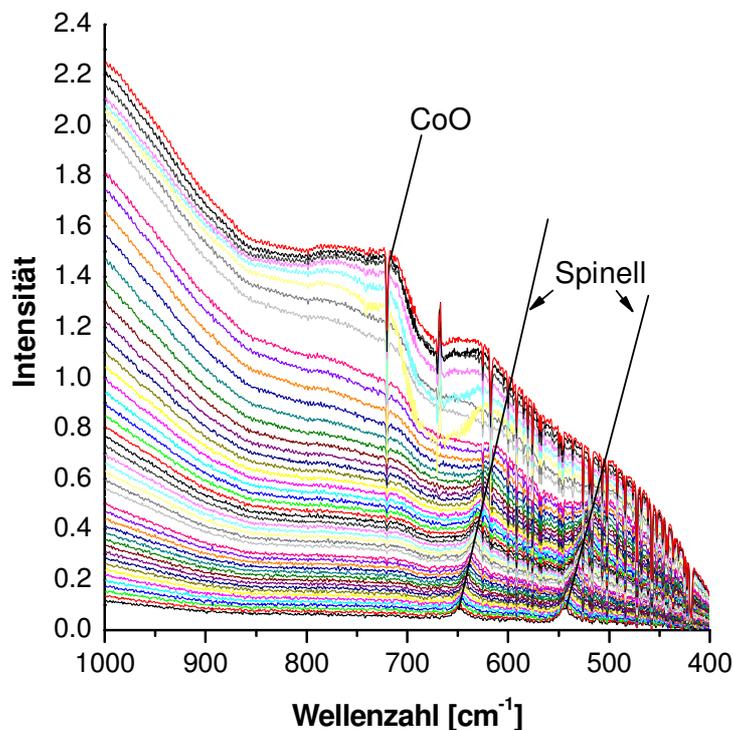
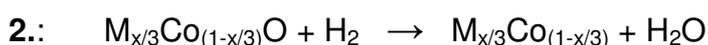
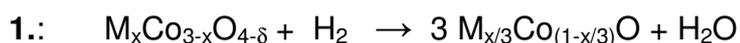


Abbildung 46: Beispiel einer Reihe von IR-Spektren bei steigenden Temperaturen aufgenommen während einer Thermostabilitätsmessung.

Gut zu erkennen ist der Anstieg der Hintergrundstrahlung mit steigender Temperatur, was eine Verschiebung zu höheren Intensitäten hin bedingt. Die Auswertung der mit Temperaturrampe durchgeführten IR-Messungen sämtlicher Spinellschichten erfolgte mit Hilfe eines in unserer Arbeitsgruppe erstellten Programmes, welches die Temperatur des Zusammenbruchs des Spinellgitters aus den Daten berechnete. Dazu wurden die Flächen unter den Signalen beobachtet.

Durchführung von Messungen unter reduzierenden Bedingungen

Co₃O₄ ist ein p-Halbleiter, d. h., dass der Ladungsträger eine positive Ladung besitzt. Hierbei handelt es sich um eine Anionenfehlstelle („Loch“) im Gitter, die von anderen Anionen besetzt werden kann (Ladung „springt“). Hierdurch können sich O²⁻-Ionen im Kristallgitter bewegen. Bei der ersten Reduktion entsteht CoO, welches ebenfalls ein p-Halbleiter ist^[125] und bei der zweiten Reduktion entsteht elementares Kobalt, welches leitend ist. Da sich in CoO weniger Sauerstoff als in Co₃O₄ befindet, ist die Mobilität der O²⁻-Ionen in CoO viel geringer. Wird die Probe komplett bis zum metallischen Kobalt, in dem sich keine O²⁻-Ionen mehr befinden, reduziert, so lässt sich höchstens die äußere Gitterschicht reoxidieren, da die O²⁻-Ionen nur sehr langsam in das Gitter hinein diffundieren können. Wird bis zum Monoxid reduziert, kann die anschließende Reoxidation zumindest teilweise stattfinden. Allerdings nimmt diese Reoxidierbarkeit mit Anzahl der Durchgänge ab, da bereits nach dem ersten Durchgang weniger Spinell vorhanden ist, da nicht zu 100 % reoxidiert wurde. Die Redoxeigenschaften eines Stoffes sind nach Mars-van-Krevelen (vgl. Theorie S. 55) wichtig für dessen katalytische Aktivität. Deshalb wurden im Folgenden die Reduktions- und Oxidationstemperaturen verschieden dotierter Co₃O₄-Spinelle anhand der IRES untersucht. Die Reduktion / das Erstellen eines Temperatur-Programmierten-Reduktions-Profiles^[126-130] (TPR-Profil) von dotierten Co₃O₄-Schichten (M=Zink, Chrom) verläuft in zwei Schritten.

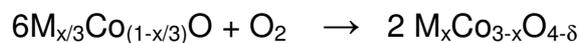
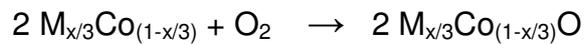


Die erste Reduktion wird anhand der Abnahme der im IR detektierbaren Spinellsignale und Neubildung einer ebenfalls detektierbaren CoO-Bande mit Hilfe einer Serie von IRES-Messungen beobachtet. Nachdem die Messzelle (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) die Ausgangstemperatur von T=200 °C erreicht hat, wird die Zelle mit Argon gespült. Im weiteren Verlauf wird das Gas gleichmäßig durch die Zelle strömen. Wurden alle Vorbereitungen getroffen (Öffnen der PC-Fenster für Temperaturofzeichnung und IR-Messung, Initiieren der Datenerfassung und Einstellen der Rampengeschwindigkeit), werden die Wasserstoffzufuhr, die Temperaturrampe, die Datenerfassung der IR-Spektren und die Temperaturofzeichnung zeitgleich gestartet. Nun wird die Abnahme der Signalintensität der beiden detektierbaren Spinellsignale mit steigender Temperatur beobachtet. Nachdem diese Spinellbanden längere Zeit nicht mehr detektierbar sind,

werden die Datenerfassung und die Temperaturlaufzeichnung gestoppt, die Temperaturrampe ausgeschaltet und die Wasserstoffzufuhr beendet. Unter Argonstrom wird die Zelle nun abgekühlt. Soweit nicht anders beschrieben, wurde die Reduktion der Schichten mit folgenden Parametern durchgeführt: 10 % H₂ (5 sccm) und 90 % Ar (45 sccm); Temperaturrampe=2 K/min; Anfangstemperatur T=200 °C.

Durchführung von Messungen unter reoxidierenden Bedingungen

Bei Reoxidationen / dem Erstellen eines Temperatur-Programmierten-Oxidations-Profils (TPO-Profil) bei Dotierung mit M = Zink oder Chrom werden die folgenden Reaktionen betrachtet:



Während der Reaktor die Ausgangstemperatur von T_{Block}=200 °C nach der Reduktion wieder erreicht, strömt Argon weiterhin gleichmäßig durch die Zelle (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Sobald die Temperatur konstant ist, werden erneut die Temperaturrampe, die Datenerfassung und die Temperaturaufzeichnung gestartet, wobei Sauerstoff eingeleitet wird. Der Verlauf der Reoxidation lässt sich ebenfalls anhand einer Serie von FT-IR-Messungen beobachten. Soweit nicht anders beschrieben, wurde die Reoxidation der Schichten mit folgenden Parametern durchgeführt: 10 % O₂ (5 sccm) und 90 % Ar (45 sccm); Temperaturrampe=2 K/min; Anfangstemperatur T=200 °C.

5 Ergebnisse und Diskussion

Kobaltoxid (Co_3O_4) zählt bei den Spinellen zu den vielseitigsten Materialien der Übergangsmetalloxide. Reines Co_3O_4 liegt in normaler Spinellstruktur AB_2O_4 vor. Die O-Atome bilden eine kubisch-dichteste (kubisch-flächenzentrierte) Kugelpackung. 1/8 aller Tetraederlücken sind mit Co(II)-Atomen (A), die Hälfte aller Oktaederlücken mit Co(III)-Atomen (B) derart besetzt, dass jedes O-Atom verzerrt tetraedrisch von einem Co(II)- und drei Co(III)-Atomen umgeben ist (vgl. Abbildung 47).

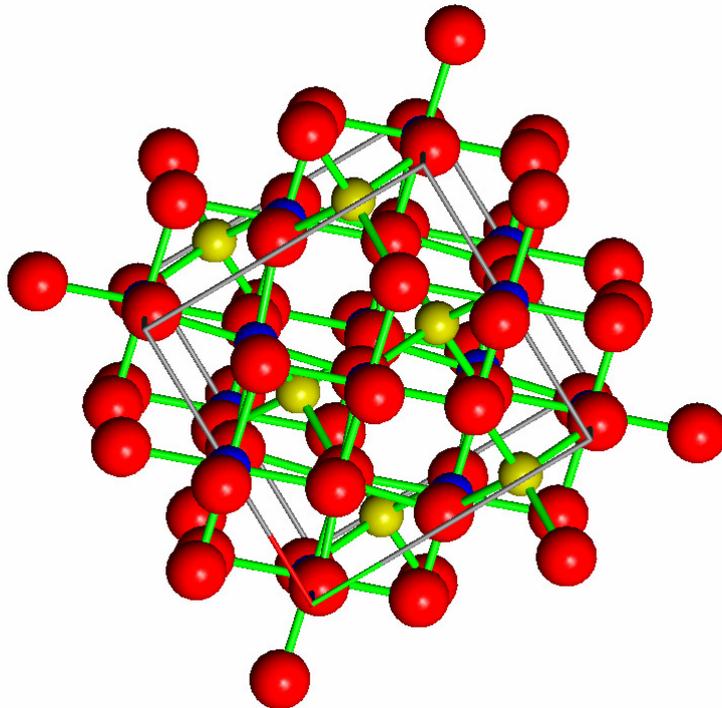


Abbildung 47: Normale Spinellstruktur AB_2O_4 .

Co_3O_4 findet Anwendung durch seine optischen^[62;131;132], magnetischen^[110] und elektrochemischen^[95;133] Eigenschaften, als Elektrodenmaterial^[134;135] z.B. der Ethanoloxidation^[136], Phenoloxidation^[137] und O_2 -Reduktion^[59;138;139], der CO Konvertierung^[123;140], oder auch als (Korrosions-) Schutzschicht^[74;141]. Weiter findet Kobaltoxid Anwendung in der Katalyse, wie u. a. von *Golodets et al.*^[68] beschrieben. Sie berichten, dass sich die katalytische Aktivität bei Pulverabscheidungen von Co_3O_4 durch Austausch mit Zink zu ZnCo_2O_4 verdoppeln ließ. Allerdings wurde der Einfluss verschiedener stöchiometrischer Verhältnisse von Metall zu Co auf die thermische Stabilität oder die Redox Eigenschaften noch nicht konsequent untersucht. Dünne Schichten im Allgemeinen wurden bereits in der heterogenen Katalyse

erforscht^[52;142;143]. Die katalytische Aktivität von Schichten wird sich mit Beimischungen von anderen Elementen noch steigern lassen^[144;145].

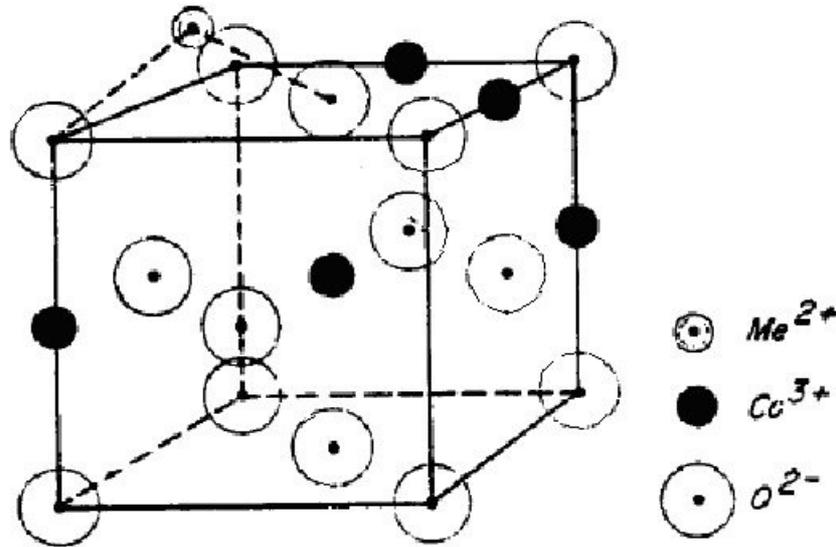


Abbildung 48: Spinellzelle mit Me^{2+} -Dotierungionen^[146].

Dotierung kann ein (geringes) Ungleichgewicht in der Ladungsverteilung des Gitters erzeugen, wenn z.B. ein Co^{3+} -Ion durch ein Zn^{2+} -Ion ersetzt wird. Dieses Fehlen von positiver Ladung ist einem Sauerstoffüberschuss im Spinellgitter gleichzusetzen, wodurch die Sauerstoffmobilität formal erhöht wird. In unserer Arbeitsgruppe werden seit einiger Zeit oxidische Kobaltspinellschichten (Co_3O_4) mit der Dual-Precursor-CVD-Methode hergestellt und untersucht^[5;6;67]. In dieser Arbeit wurden Dotierungen des Co_3O_4 -Spinellgitters mit Zink(II)- und Chrom(III)-Ionen durchgeführt, wobei die Größen der Ionen mit der mittleren Größe des Co-Ions ($74,5 \text{ pm}$)^[10] vergleichbar sind.

Ion	Radius [pm]
Co^{2+}	75,5
Co^{3+}	71,8
Zn^{2+}	81,0
Cr^{2+}	90,5
Cr^{3+}	75,5

Tabelle 4: Mittlere Ionenradien der in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetalle^[11].

Es ist daher möglich, sie in die Spinellstruktur des Co_3O_4 einzufügen [M(II,III), Co(II,III)] ohne dessen Struktur zu verlieren. Es werden $M_xCo_{3-x}O_{4-\delta}$ -Schichten mit $M=Zn, Cr$ aus den Precursoren Kobaltacetylacetonat und Metallacetylacetonat (β -Diketonat) auf Glas- und Metallsubstraten nach dem neu aufgebauten und optimier-

ten Pulsed-Spray-Evaporation – CVD-Verfahren (PSE-CVD) abgeschieden. In der Literatur wurde gezeigt, dass eine Abscheidung aus unterschiedlichen β -Diketonat-Precursoren kaum Einfluss auf die Homogenität und die Eigenschaften der Schichten aufweist und sich diese Precursorenklasse sehr gut zur Direkteinspritzung eignet^[76;77]. Die Darstellung von Co_3O_4 mittels CVD in Heiß- und Kaltwandreaktoren wurde bereits unter bekannten Bedingungen durchgeführt^[5;6;67]. Ebenfalls wurde die Dotierung mit Zink mittels Dual-Precursor-CVD bereits mit dem Ergebnis untersucht, dass die Kontrolle der Filmzusammensetzung bei Dual-Precursor-CVD nur in einem kleinen Bereich adäquat möglich ist^[1]. Dabei wurde ein Heißwandreaktor benutzt, der durch beheizte Zuleitungen mit dem Precursorverdampfer (*Bubbler*) verbunden war. Die Dotierung mit Zink^[1] erfolgte durch simultane Verdampfung der festen Precursoren in zwei *Bubblern* und wurde durch die Verdampfungstemperatur der Precursoren gesteuert.

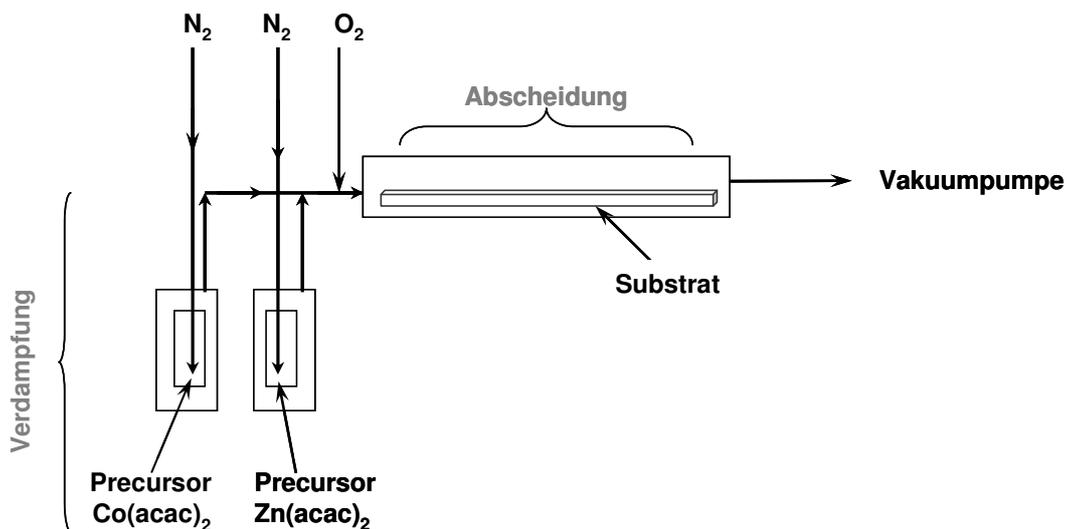


Abbildung 49: Bei der Dual-Precursor-CVD verwendeter Reaktoraufbau^[1].

Somit war der Anteil an Dotierungsmaterial im Film abhängig vom Partialdruckverhältnis P der beiden Precursoren in der Gasphase, wie in Abbildung 50 aufgeführt. Eine Kontrolle der Schichtzusammensetzung ist nur im kleinen Bereich von $P=0,7$ bis $P=0,9$ möglich, da bei niedrigeren Verhältnissen P die Änderung des Anteils x in der Schicht zu vernachlässigen ist, während die Änderung bei höheren Verhältnissen P zu stark ansteigt, um reproduzierbar einen Zinkanteil x einstellen zu können. Dieses Verhalten kann nicht durch die Konzentrationen der Precursoren in der Gasphase erklärt werden, sondern muss auf eine Hemmung der Reaktionen an der Oberfläche zurückgeführt werden.

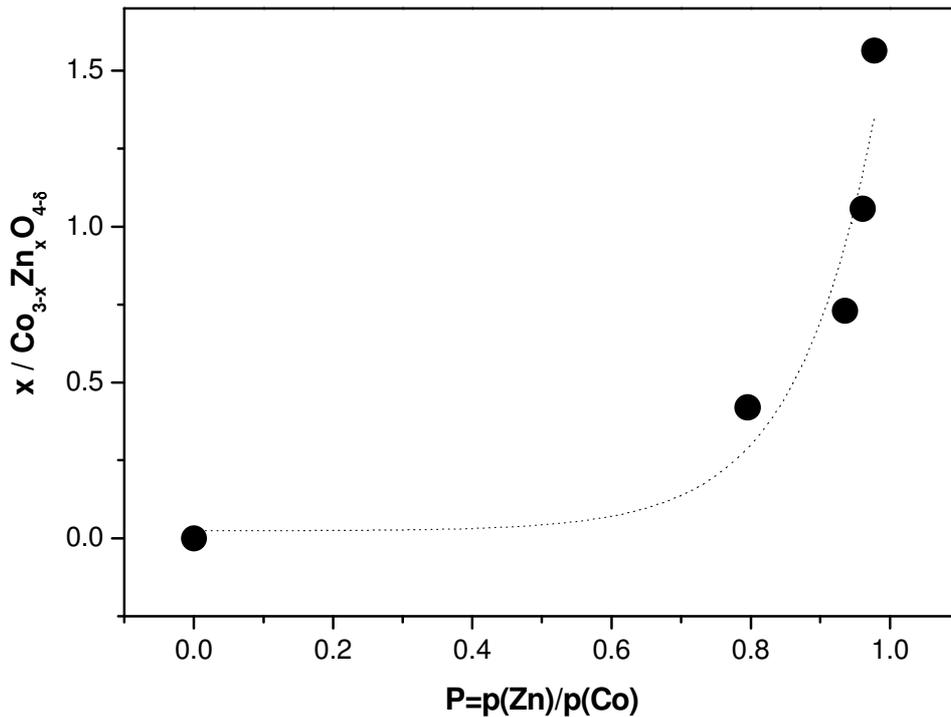


Abbildung 50: Abhängigkeit des Dotierungsanteils x vom Partialdruckverhältnis der Precursoren bei der Dual-Precursor-CVD^[1].

Die Schichtbildung als Oberflächenreaktion wird durch die Haftkoeffizienten der Metallionen gesteuert und zeigt in diesem Fall, dass der Koeffizient des Zinks mit der Dual-Precursor-CVD nicht groß genug ist, um die Schichtbildung bei niedrigen Zinkanteilen zu ermöglichen. Geringe Änderungen im Partialdruckverhältnis verursachen im Bereich der Schichtbildung zudem eklatante Unterschiede des Dotierungsanteils im Film. Diese Erkenntnis führte dazu, dass eine alternative Darstellungsmethode (PSE-CVD) aufgebaut wurde, die die Möglichkeit bietet, den Haftkoeffizienten des Zinks zu erhöhen um so in einem großen Bereich die Filmzusammensetzung steuern zu können.

Im folgenden Kapitel 5.1 wird die PSE-CVD von Co_3O_4 , sowie die durch Variation der Abscheidungsparameter erhaltenen optimalen Bedingungen der PSE-Abscheidung systematisch untersucht und dargestellt.

5.1 Systematische Untersuchung der PSE-Abscheidung von Co_3O_4

Um die Wachstumsrate (WR) der durch PSE-CVD hergestellten Co_3O_4 -Schichten zu maximieren, wurden einige Parameter wie Pulsrate, Druck, Verdampfungstemperatur etc. optimiert.

5.1.1 Zuleitungsparameter

Konzentration der Precursoren in der Gasphase

Je mehr Precursor in der eingespritzten Lösung ist (höhere Konzentration c), desto mehr Precursor befindet sich in der Gasphase über dem Substrat (Precursorpartialdruck), da der Precursor direkt und vollständig verdampft wird. Somit steigt auch die WR der Schicht mit steigender Konzentration. Sie variiert von $WR=0,3$ nm/min bei einer Konzentration von $c=0,001$ mol/l bis $1,4$ nm/min bei $c=0,005$ mol/l. Bei sehr hohen Konzentrationen der Lösung wird die Gasphase mit Precursor übersättigt. Eine Konzentration von über $c=0,005$ mol/l führte daraufhin zur Kristallisation des Precursors und zu einem Verstopfen der Einspritzdüse. Eine Erhöhung des Sauerstoffgasflusses in die Reaktorkammer führte ebenfalls zu einer höheren WR, da bei geringem O_2 -Fluss nur langsam ein Spinellgitter aufgebaut werden kann. Hierbei führte ein Gasfluss von $f(\text{O}_2)=700$ sccm zu einer $WR=0,4$ nm/min, während ein Strom von $f(\text{O}_2)=1400$ sccm eine $WR=0,9$ nm/min bedingte. Ausserdem besteht die Möglichkeit, bei Sauerstoffmangel Monoxid (besonders Kobaltmonoxid CoO) neben dem Spinell abzuscheiden. Dies wird durch einen hohen O_2 -Fluss verhindert. Der Gesamtgasstrom setzte sich aus dem Sauerstofffluss und einem Stickstoffträgergasstrom zusammen, wobei der Trägergasstrom konstant bei $f(\text{N}_2)=700$ sccm gehalten wurde, während der Sauerstofffluss variiert wurde. Obwohl also die Verweilzeit der Precursoren in der Gasphase mit steigendem Sauerstoffstrom abnahm, konnte die WR der Schicht gesteigert werden. Dies bedeutet, dass bei der Abscheidung eine Limitierung durch die Oberflächenreaktion erfolgt, da die Strömungsgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst (vgl. Theorie S.17).

Zuleitungsfrequenz

Die Variation der Pulsrate PR [Pulse/Sekunde, Hz] beeinflusste die WR geringfügig. Bei einer Rate von $PR=182$ P/min= $3,03$ Hz war die $WR=0,2$ nm/min, bei $PR=227$ P/min= $3,78$ Hz ließ sich eine Rate von $WR=0,3$ nm/min erzielen. Allerdings

verursachte eine Pulsrate $\text{PR} > 3,78 \text{ Hz}$ wegen Übersättigung der Gasphase ein Verstopfen der Einspritzdüse, weshalb oberhalb dieses Wertes keine Steigerung der WR zu erzielen war. Da ein linearer Anstieg zu erwarten war, weil die abgeschiedene Schichtdicke pro Zyklus konstant ist, ist dies ein Hinweis darauf, dass die Verdampfung unvollständig oder die Oberfläche gesättigt ist.

Verdampfungstemperatur

Die Verdampfungstemperatur der Precursoren sollte zwischen $T=160 \text{ °C}$ und $T=220 \text{ °C}$ liegen, da bei 160 °C die messbare Verdampfung des $\text{Co}(\text{acac})_2$ startet und sich ab 220 °C der Precursor zu zersetzen beginnt. Bei $T=180 \text{ °C}$ konnte in diesem Bereich bei Co_3O_4 -Bildung die höchste WR von $\text{WR}=0,5 \text{ nm/min}$ erzielt werden.

Additive

In dem Versuch, die WR zu erhöhen, wurde der Ausgangslösung destilliertes Wasser (10-40 Vol-%) zugesetzt, da die Löslichkeit der Acetylacetonate in einem Wasser-Ethanol-Gemisch einen positiven Effekt vermuten lässt.

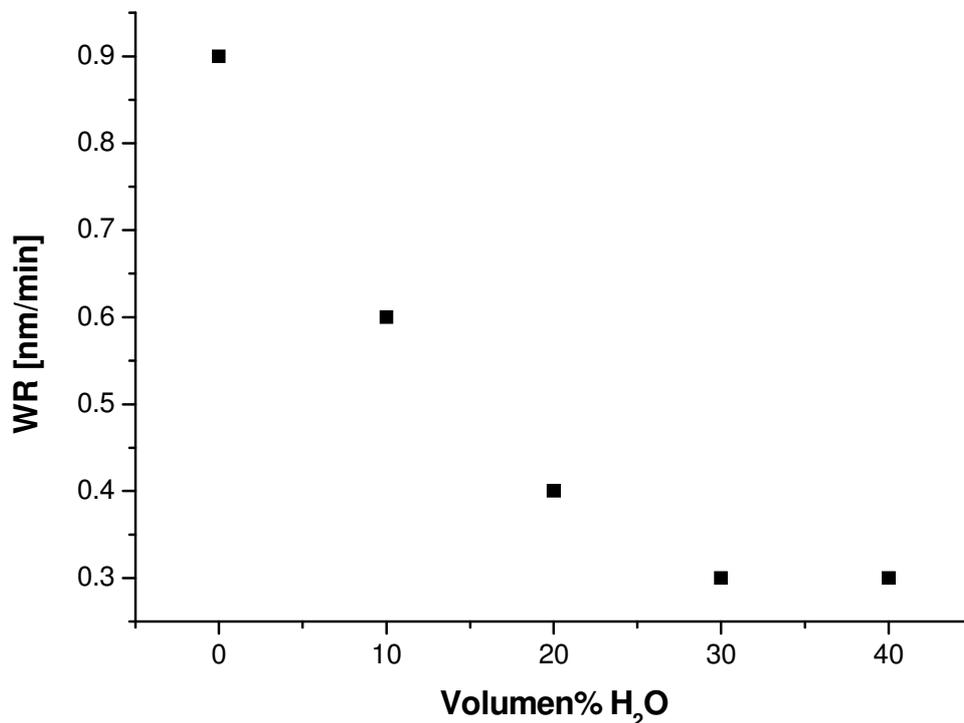


Abbildung 51: Wasseraddition und Auswirkung auf die Wachstumsrate.

Durch Addition von Wasser können intermolekulare Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verstärkt werden, die Löslichkeit und Ionendiffusion der Precursoren kann zunehmen. Ein weiterer möglicher Effekt ist

die Kühlung des Brennraums (vgl. aktuelle Forschung zum Thema Wasserbeimischungen im Kraftstoff), die Kühlung des Abgases und die Reduzierung der Möglichkeit einer Russbildung. Der Hauptgrund der Wasserzugabe bei dieser Arbeit liegt in der Fähigkeit des Wassers, als milder Oxidator aufzutreten und somit die Verbrennung des Ethanol während der Abscheidung bei hohen Temperaturen zu verhindern. Es wurde das Lösungsmittel Ethanol p.A. zum Teil durch Wasser ersetzt, um die Konzentration an Precursor konstant zu halten. Die erzielte Wirkung war negativ (vgl. Abbildung 51), weshalb auf Wasserzugabe im Folgenden verzichtet wurde. Die negative Wirkung der Wasseraddition auf die Wachstumsrate der Schicht kann sowohl durch eine Temperaturerniedrigung im Reaktorraum als auch durch eine Kühlung der Zuleitungen und somit Kondensation der Precursoren an den Wänden und Eduktverarmung in der Gasphase hervorgerufen worden sein.

5.1.2 Abscheidungsparameter

Druck

Die Variation des Druckes erbringt keine signifikante Änderung der WR. Dies kann als ein Beleg dafür angesehen werden, dass die Abscheidung unter den gewählten Bedingungen im kinetisch kontrollierten Bereich stattfindet und es sich um einen oberflächenlimitierten Prozess handelt (vgl. Theorie S.17). Somit zeigt sich, dass die Oberflächenreaktion langsamer erfolgt als die Diffusion. Es wurde im Folgenden bei $p=(50\pm 3)$ mbar abgeschieden, wobei die geringe Fluktuation des Druckes durch die gepulste Einspritzung verursacht wird.

Temperatur

Bei einer Erhöhung der Abscheidungstemperatur stieg die WR stark an. So wurde mit einer Temperatur von $T=400$ °C eine $WR=0,2$ nm/min erzielt, während die Rate bei $T=500$ °C bei $WR=1,4$ nm/min lag. Natürlich ist ein Prozess, der durch die Reaktion auf der Substratoberfläche limitiert ist (Oberflächenreaktion ist geschwindigkeitsbestimmender Schritt), stark temperaturabhängig. Die Aktivierungsenergie der Pyrolyse wird durch die Abscheidungstemperatur bestimmt (vgl. Theorie S.19) und beeinflusst die Wachstumsrate. Es wurde eine durchschnittliche Aktivierungsenergie von $E_a=81,7$ kJ/mol für die Pyrolyse errechnet. Sie liegt nahe bei der mit Dual-Precursor-CVD ermittelten Aktivierungsenergie der Verdampfung von $\text{Co}(\text{acac})_2$ von $E_a=(70,77\pm 7,14)$ kJ/mol^[1]. Im Folgenden wird eine Temperatur von 500 °C für die Abscheidungen gewählt.

5.2 Charakterisierung der Co_3O_4 -Schichten

Im folgenden Abschnitt erfolgt die Charakterisierung von Co_3O_4 -Spinellschichten, die durch die neu aufgebaute PSE-CVD dargestellt wurden. Hierzu werden die Ergebnisse verschiedener Analysemethoden aufgezeigt und erläutert.

Gravimetrie

Mit Hilfe der Gravimetrie lässt sich die abgeschiedene Masse der Schicht bestimmen. Wie im experimentellen Teil (S. 63) erläutert, lässt sich aus der Masse die Schichtdicke auf dem Substrat bestimmen. Die abgeschiedene Schichtdicke pro Zeiteinheit liefert die Wachstumsrate (WR) der Schicht, die in dieser Arbeit in nm/min angegeben wird. Die Schichtdicken d lassen sich bei der PSE-CVD über die Dauer der Abscheidung steuern. Es wurden Schichtdicken bei reinem Co_3O_4 von $d=17$ nm bis zu $d=1026$ nm dargestellt. Da für die späteren Analysen eine Mindestschichtdicke von $d=350$ nm erforderlich war, wurden die Schichten so lange abgeschieden, bis eine Schichtdicke zwischen $d=350$ nm und $d=550$ nm erhalten wurde. Die WR der Schichten sind bei gleichen Bedingungen auf den verschiedenen Substratmaterialien etwas unterschiedlich. So betrug die WR von Co_3O_4 -Schichten im Mittel $\text{WR}=0,8$ nm/min.

XRD

Die Signale der Spinellstruktur zeigen bei einer XRD-Untersuchung unterschiedliche Intensitäten aufgrund von kleinsten Ungleichmäßigkeiten der Struktur (bevorzugte Kristallausrichtung, Millersche Indizes). Außerdem verursachen kleine Kristallite und Spannungen eine Signalverbreiterung und Spannungen im Kristall führen zusätzlich zu einer Verschiebung der Signalmaxima des Winkels. Für reines Co_3O_4 ergab sich bei den PSE-CVD-Abscheidungen eine Gitterkonstante von $a=(8,094\pm 0,010)$ Å. Dieser Wert korreliert im Rahmen der Fehlergrenzen gut mit dem in unserer Arbeitsgruppe bei konventioneller CVD erhaltenen Wert von $a=(8,090\pm 0,002)$ Å^[5]. Die Daten liegen auch im Rahmen der Fehler nahe bei den in der Literatur aufgeführten Vergleichswerten, von z.B. *Hellerling et al.* mit $a=(8,08\pm 0,02)$ Å^[59] und *Brabers et al.* mit $a=0,8086$ nm^[147]. Die bevorzugte Kristallausrichtung der durch PSE-CVD hergestellten Schichten war die (3,1,1)-Orientierung im Gegensatz zu der bevorzugten (1,1,1)-Ausrichtung bei Abscheidung mittels MOCVD bei *Mane et al.*^[62].

Die Kristallitgröße der mittels PSE-CVD hergestellten Co₃O₄-Spinellschichten betrug $D=(102,81\pm 11,11)$ nm und die Mikrospannung im Kristall wurde zu $\varepsilon_{\text{Str}}=(0,0083\pm 0,0014)$ % berechnet. Die Tatsache, dass selbst im undotierten Spinellgitter Mikrospannungen auftreten, liegt darin begründet, dass jeder reale Kristall Fehlstellen und/oder Deformationen enthalten kann und er somit vom idealen, spannungsfreien Kristall abweicht.

IR-Spektroskopie

Das Spinellgitter verursacht nach *Preudhomme et al.*^[115] vier charakteristische IR-Signale:

$\tilde{\nu}_1=672 \text{ cm}^{-1}$	(oktaedrische Vibration; trivalentes Kation)
$\tilde{\nu}_2=590 \text{ cm}^{-1}$	(oktaedrische Vibration; trivalentes Kation)
$\tilde{\nu}_3=392 \text{ cm}^{-1}$	(<u>okta</u> -/tetraedrische Vibration; Masse trivalentes Kation)
$\tilde{\nu}_4=220 \text{ cm}^{-1}$	(tetraedrische Vibration; keine Relation)

von denen die beiden Signale unter 400 cm^{-1} aufgrund gerätespezifischer Limitierungen nicht beobachtet werden konnten. Diese Daten wurden von *Lenglet et al.*^[148] bestätigt. Nach *Baird et al.*^[149] sind die typischen Spinellsignale des Co₃O₄ im Infrarotspektrum bei den Wellenzahlen $\tilde{\nu}_1 \approx 680 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 \approx 560 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert, welches einer AOB₃-Vibration ($\tilde{\nu}_1 \approx 680 \text{ cm}^{-1}$, mit A-Kationen in tetraedrischer Koordination), bzw. einer BOB₂-Vibration ($\tilde{\nu}_2 \approx 560 \text{ cm}^{-1}$, mit B-Kationen in oktaedrischer Koordination) entspricht. Er bezieht sich hierbei auf *Klissurski et al.*^[42], der sich wiederum auf *V. Farmer*^[150] bezieht. Diese Zuordnung steht im Widerspruch zu den Aussagen von *Preudhomme et al.*^[115]. Für Co₃O₄ und auch für das isostrukturelle ZnCo₂O₄ wurden von *Lefez et al.*^[119] bei durch Spraypyrolyse bei 350 °C aus den Nitraten auf Kobaltsubstraten dargestellten Schichten anhand der herkömmlichen IR-Messungen je zwei Signale in diesen Bereichen ($660\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ und $560\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$) detektiert, die durch die Metall-Sauerstoff-Streckschwingung auf Tetra- und Oktaederplätzen des Gitters hervorgerufen werden. In unserer Arbeit war es nicht möglich, die Signale anhand der IRES zuzuordnen, da stets beide detektierbaren IR-Signale des Spinells als breite Festkörpersignale auftraten. Deshalb wurden ebenfalls Messungen anhand der IRAS zur Strukturaufklärung durchgeführt. Bei der IRAS differieren die erhaltenen Signalpositionen und -intensitäten der betrachteten Metalloxidsysteme von denen der Transmission (bzw. Emission).

Hierbei lassen sich die longitudinalen (LO) und die transversalen (TO) Frequenzen voneinander unterscheiden. *Lefez et al.*^[119] führten Reflektionsuntersuchungen an reinem und dotiertem Kobaltspinell durch. Sie erhielten für reines Co₃O₄ die vier Absorptionsbanden $\tilde{\nu}_1 \approx 683 \text{ cm}^{-1}$ (LO), $\tilde{\nu}_2 \approx 671 \text{ cm}^{-1}$ (TO), $\tilde{\nu}_3 \approx 619 \text{ cm}^{-1}$ (LO) und $\tilde{\nu}_4 \approx 557 \text{ cm}^{-1}$ (TO). Die detektierbaren IR-Signale des Spinells bei der IRAS und IRES erfahren durch die Dotierung eine Verschiebung, die durch die Änderung der Gitterkonstante oder Spannungen im Spinellgitter hervorgerufen wird.

Es wurden IRES-Signale für Co₃O₄ bei $\tilde{\nu}_1 \approx 680 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 \approx 560 \text{ cm}^{-1}$, und IRAS-Signale bei $\tilde{\nu}_1 \approx 689 \text{ cm}^{-1}$ (LO), $\tilde{\nu}_2 \approx 664 \text{ cm}^{-1}$ (TO), $\tilde{\nu}_3 \approx 564 \text{ cm}^{-1}$ (LO) und $\tilde{\nu}_4 \approx 552 \text{ cm}^{-1}$ (TO) erhalten. Diese Werte stimmen bis auf einen abweichenden $\tilde{\nu}_3$ -Wert gut mit der Literatur^[119;149] überein.

Morphologie

Es konnten mit der PSE-CVD erfolgreich Spinellschichten dargestellt werden. In Abbildung 52 zeigt sich die raue Struktur des Metallsubstrates unter der homogenen, körnigen Co₃O₄-Schicht darüber.

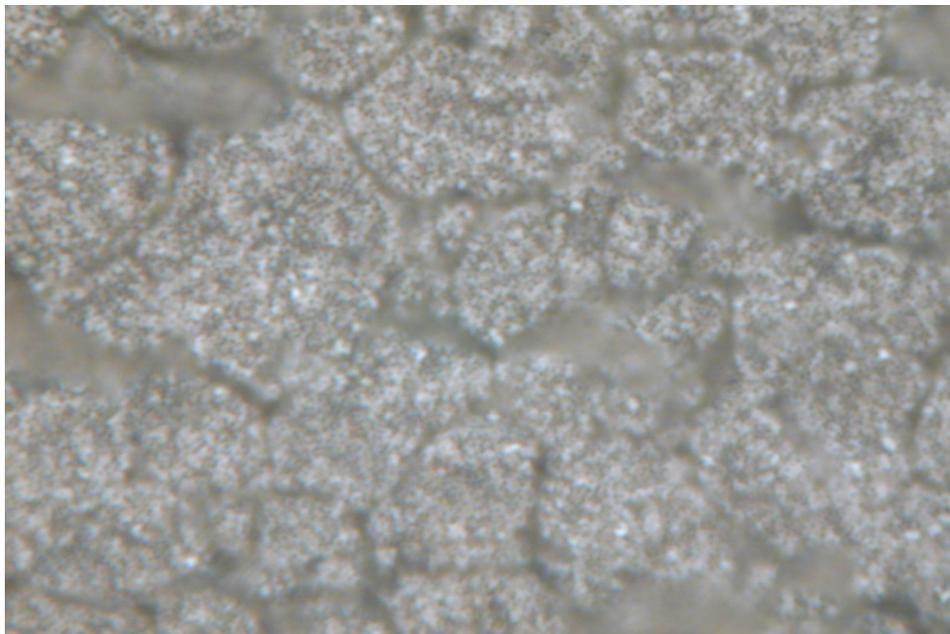


Abbildung 52: Mit Co₃O₄ beschichtetes Metallsubstrat.

Um den weiteren Hergang der praktischen Arbeit in Bezug zur bereits behandelten Arbeit zu setzen, ist in Abbildung 53 ein Überblick aufgezeigt.

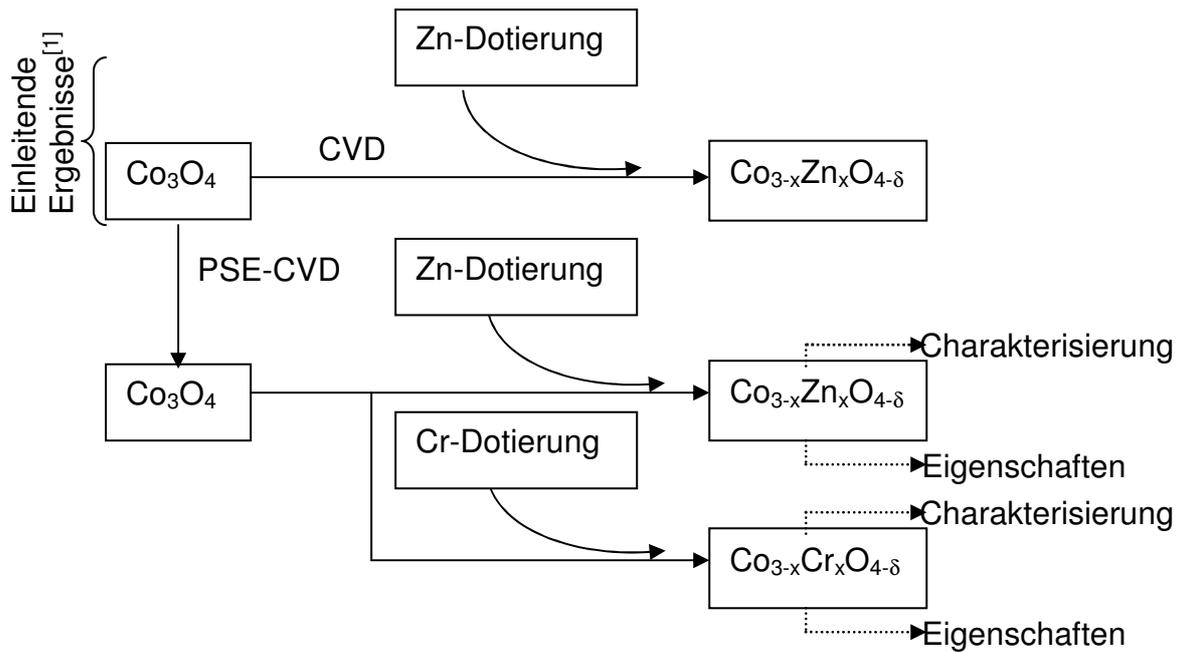


Abbildung 53: Roter Faden der praktischen Arbeit.

Da die Kontrolle der Filmzusammensetzung bei der Dual-Precursor-CVD nur in einem kleinen Bereich adäquat möglich ist^[1], da der niedrige Haftkoeffizient des Zinks erst bei hohen Zinkkonzentrationen in der Gasphase eine Schichtbildung erlaubt, wurde eine alternative Darstellungsmethode (PSE-CVD) etabliert, die die Möglichkeit bietet, in einem großen Bereich die Filmzusammensetzung zu steuern, indem der Haftkoeffizient des Zinks mit Hilfe von Ethanol vergrößert wird. Weitere Vorteile dieser Methode liegen in der höheren erzielbaren WR und direkten Precursoranlieferung^[11]. Die Abscheidung von Co_3O_4 mittels der PSE-CVD wurde im Hinblick auf die WR optimiert und die erhaltenen Schichten charakterisiert, so dass im weiteren Verlauf das Augenmerk auf den Dotierungen von Co_3O_4 -Schichten unter den ermittelten und in Tabelle 5 zusammengefassten Bedingungen liegt.

Parameter	Werte	Parameter	Werte
T (Substrat) [°C]	500	Gasstrom (N_2) [sccm]	700
T (Verdampfung) [°C]	200	Gasstrom (O_2) [sccm]	1400
Abscheidungszeit (t) [h]	1,0 - 8,0	c ($\text{Co}(\text{acac})_2$) [mol/l] + c ($\text{M}(\text{acac})_x$) [mol/l]	0,005
Substratmaterial	Glas / Edelstahl		
Pulsrate (PR) [Hz]	3,78	Druck (P) [mbar]	50

Tabelle 5: Für alle späteren Abscheidungen benutzte optimierte Parameter.

5.3 Charakterisierungen dotierter Schichten

5.3.1 Mit Zink dotierte Schichten: $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-\delta}$

Im folgenden Abschnitt erfolgt die Charakterisierung von mittels der PSE-CVD-Darstellungsmethode abgeschiedenen zinkdotierten Co_3O_4 -Spinellschichten. Hierzu werden die Ergebnisse verschiedener Analysemethoden aufgezeigt und erläutert.

Gravimetrie

Die für die späteren Auswertungen genutzten Schichten hatten eine Dicke von $d=400$ nm bis $d=600$ nm. Die abgeschiedene Schichtdicke pro Zeiteinheit liefert die Wachstumsrate der Schicht, die in dieser Arbeit in nm/min angegeben wird.

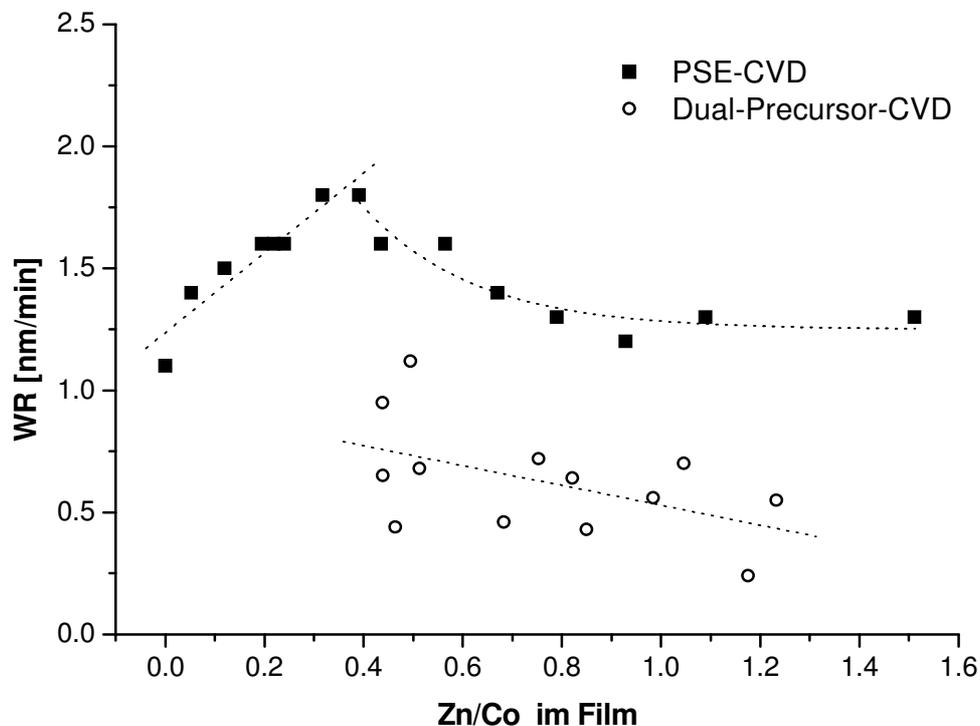


Abbildung 54: Wachstumsraten von zinkdotierten Kobaltspinellschichten.

Die WR zeigt mit steigendem Zinkanteil bis $\text{Zn/Co} \approx 0,4$ einen linear ansteigenden Trend, bevor sie bis auf einen Wert von $\text{WR} \approx 1,0$ nm/min (vgl. Abbildung 54) exponentiell abfällt. Diese Trends können nicht durch eine Änderung der Haftung der Schicht auf dem Substrat erklärt werden. Ein möglicher Grund ist die Änderung der Spannung innerhalb des Gitters, welche bei höherer Dotierungskonzentration ansteigen sollte. Ab einem Verhältnis von $\text{Zn/Co} = 0,4$ könnte ein Sättigungseffekt der ersetzten größeren Co^{2+} -Ionen auftreten und von diesem Wert an vermehrt kleinere

Co³⁺-Ionen substituiert werden, was die Spannung erhöhen würde. Dies müsste auch das Kristallwachstum beeinflussen. Auch könnte eine Monoxidbildung zu einer Änderung der Spannungen im Gitter führen. Die WR der Schichten konnte im Vergleich zu mit Dual-Precursor-CVD^[1] bei 500 °C und ähnlichen Bedingungen abgeschiedenen Schichten unter Verwendung der PSE-CVD zum Teil verdoppelt werden.

EDX

Bei einer Dual-Precursor-CVD-Abscheidung ist der Anteil an Dotierungsmaterial im Film abhängig vom Partialdruckverhältnis P der beiden verdampften Precursoren in der Gasphase über dem Substrat. Wie bereits in Abbildung 50 auf Seite 74 gezeigt, ist dabei eine Kontrolle der Schichtzusammensetzung nur in einem kleinen Bereich von $P=0,7$ bis $P=0,9$ möglich, da bei niedrigeren Verhältnissen P die Änderung im Anteil x zu vernachlässigen ist, während die Änderung bei höheren Verhältnissen P zu steil ansteigt, um reproduzierbar einen Anteil x einstellen zu können^[1]. Bei der Dual-Precursor-CVD sind die Haftkoeffizienten der Precursoren bis zu einem Verhältnis von $Zn/Co=0,7$ zu niedrig, sodass keine Schicht gebildet wird. Die neue PSE-CVD stellt einen kontinuierlichen Nachschub an vorgemischtem Precursor zur Verfügung, der direkt in den Gasfluss gespritzt wird und so das Verhältnis der Partialdrücke der Precursoren exakt einstellt, solange die Einspritzrate nicht zu hoch ist. Denn wenn sämtlicher Precursor, der eingespritzt wurde, auch verdampft, ist das Partialdruckverhältnis der Precursoren in der Gasphase über dem Substrat dasselbe wie das in Lösung eingestellte Verhältnis. Mittels EDX-Auswertung ist es auch bei der PSE-CVD möglich, das Verhältnis von Zink zu Kobalt in der Schicht zu bestimmen und dieses wird in Abbildung 55 mit dem in der Precursorlösung eingesetzten Verhältnis, also dem Partialdruckverhältnis in der Gasphase, verglichen. Wie erkennbar ist, wird ein linearer Anstieg mit einer Ausgleichsgerade folgender Geradengleichung erhalten:

$$Zn/Co (Film) = 1,24818 \cdot Zn/Co (Lsg.) \quad \text{Gleichung 47}$$

Anhand von Gleichung 47 ist es möglich, jedem eingesetzten Konzentrationsverhältnis von $Zn(acac)_2$ zu $Co(acac)_2$ in Lösung eine korrespondierende Stöchiometrie im abgeschiedenen Film zuzuordnen. Das Partialdruckverhältnis der Precursoren in der Gasphase über dem Substrat, und somit auch die spätere Zusammensetzung der

Schicht, ist hierdurch bei der PSE-CVD adäquat planbar. Es wird deutlich, dass die erhaltene Steigung in Abbildung 55 $m > 1$ ist. Dies zeigt, dass Zink schneller bzw. leichter in das Gitter eingebaut werden kann als Kobalt. Ausserdem wird eine kontinuierliche Schichtbildung erkannt, was durch einen größeren Haftkoeffizienten des Zinks bedingt ist. Die Erhöhung des Zinkhaftkoeffizienten wird durch das verwendete Lösungsmittel Ethanol erreicht, welches erwiesenermaßen die Schichtbildung fördert.

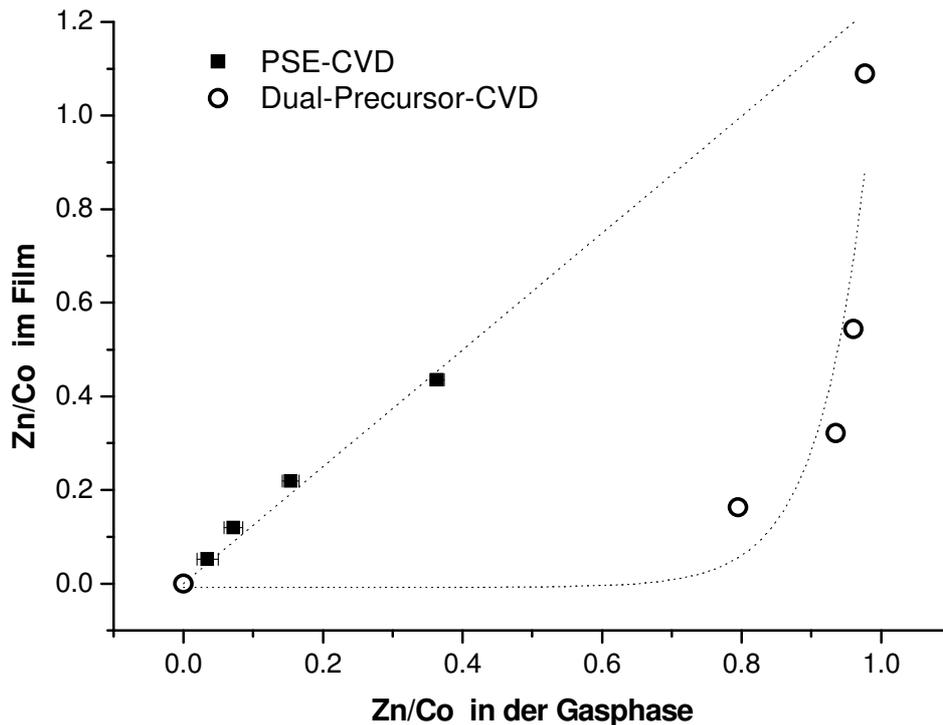


Abbildung 55: Durch EDX ermittelter Zinkanteil im Film als Funktion des Anteils im vorgelegten Precursorgemisch in Ethanol bzw. in der Gasphase.

XRD

Bei Insertion von Zink in das Kobaltspinelgitter werden entweder Co^{2+} -Ionen (75,5 pm Radius) oder Co^{3+} -Ionen (71,8 pm) durch die größeren Zn^{2+} -Ionen (81,0 pm) ersetzt (vgl. Tabelle 4, S. 72). Unabhängig davon, welches Co-Ion ausgetauscht wird, sollte sich das Gitter vergrößern und die Spannungen im Gitter zunehmen. Die Auswertung der XRD-Diagramme von dotierten Co_3O_4 -Schichten gibt Aufschluss über Veränderungen bei den Parametern der Struktur. So wird die Gitterkonstante a , die Kristallitgröße D und auch die Mikrospannung ϵ_{Str} sehr wahrscheinlich von der Fremdmetailinsertion beeinflusst, was zu einer Verschiebung (Shift) oder Aufweitung der Signale führt (vgl. Theorie, S.30). Eine Aufweitung kann

dabei durch einen Unschärfeeffect durch sehr kleine Kristallite oder interne Spannungen ausgelöst werden. In Abbildung 56 wird z.B. bei einer mit $x_{Zn}=0,96$ dotierten Schicht die Hintergrundanhebung (**Pfeil**) aufgrund des amorphen Glassubstrates erkannt. Anhand von Literaturdaten^[114] lassen sich die einzelnen Spinellsignale einer Kristallausrichtung (Millersche Indizes) zuordnen.

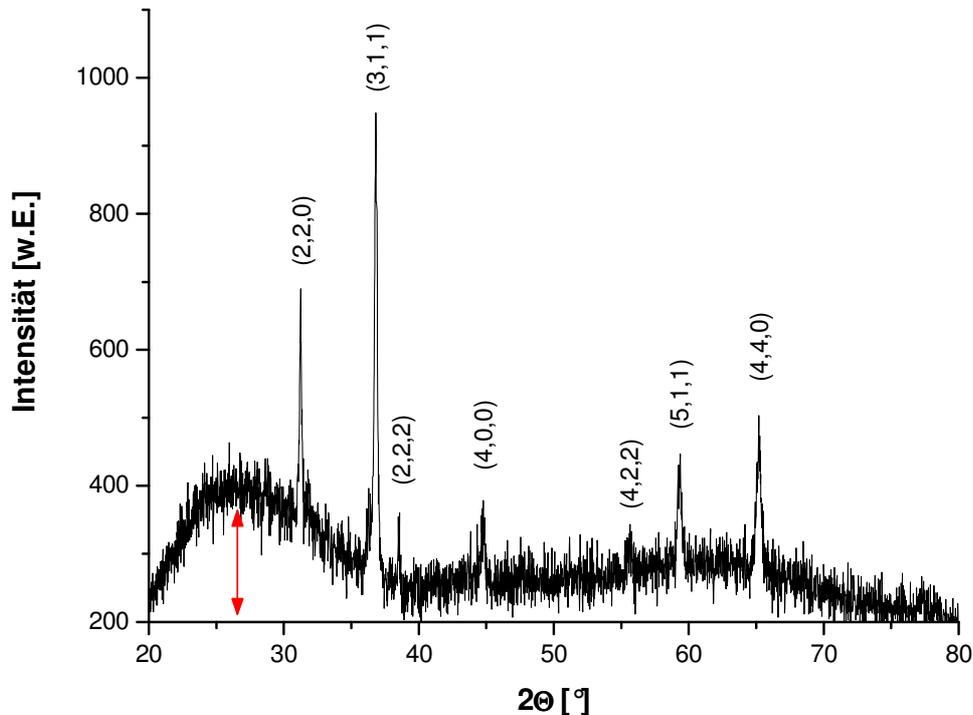


Abbildung 56: XRD-Diagramm einer $Co_{2,04}Zn_{0,96}O_{4-\delta}$ -Schicht ($Zn/Co=0,471$) mit Millerschen Indizes.

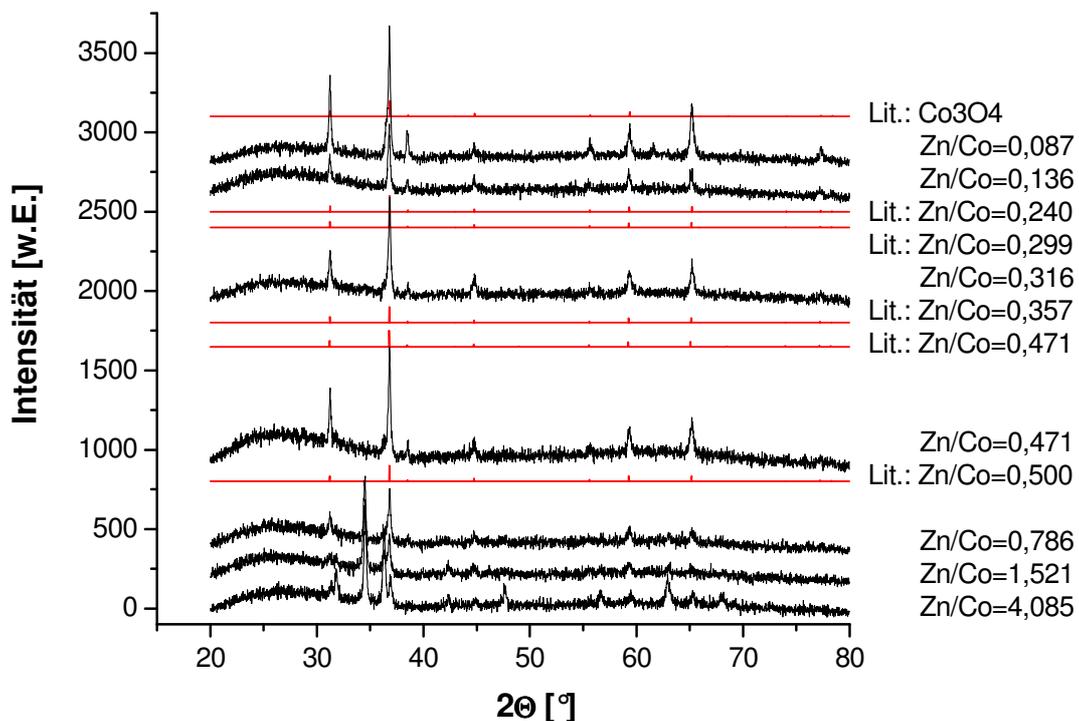


Abbildung 57: XRD-Diagramme von zinkdotierten Co_3O_4 -Schichten und Vergleich mit ^[114].

Es wurden erfolgreich zinkdotierte Kobaltspinellschichten dargestellt. Dies wird durch die XRD-Diagramme (vgl. Abbildung 57) verdeutlicht, welche Spinellsignale aufweisen. Werden die erhaltenen XRD-Diagramme mit der Literatur^[114] verglichen (Literaturdaten für $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-\delta}$ vgl. Tabelle 9 bis Tabelle 14 im Anhang; Literaturdaten für ZnO vgl. Tabelle 15 im Anhang), so lässt sich die Verschiebung der Signale verfolgen. Im Fall der Zinkdotierung in Abbildung 57 lässt sich erkennen, dass bei höheren Zinkanteilen im Gitter keine Änderung der Signalposition zu erkennen ist. Dies wird in Abbildung 58 anhand des (3,1,1)-Signals bei $2\Theta \approx 36,9^\circ$ verdeutlicht.

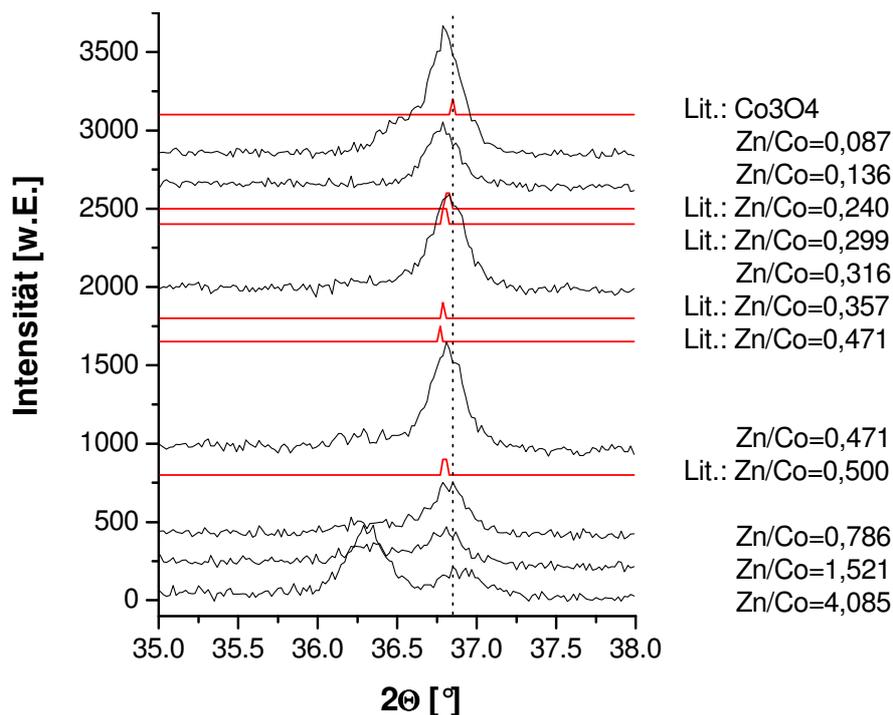


Abbildung 58: XRD-Spektren zinkdotierter Schichten im Detail von 35 bis 38 ^{d[114]}.

Es zeigt sich ein Sprung vom undotierten zum dotierten Spinell zu niedrigeren Winkeln Θ hin, wonach das Signal bei $2\Theta \approx 36,7^\circ$ mit steigendem Zinkanteil nahezu unverändert bleibt. Bei einem Verhältnis $\text{Zn/Co} > 0,78$ verschiebt sich das Signalmaximum wieder zu höheren Winkeln Θ hin (vgl. Abbildung 59) und erreicht bei $\text{Zn/Co} = 4,085$ den Ausgangswinkel von undotiertem Spinell. Dieser Anstieg wird auch in der Literatur^[114] gezeigt (vgl. Lit.: $\text{Zn/Co} = 0,471$ und Lit.: $\text{Zn/Co} = 0,5$ in Abbildung 58), ohne jedoch eine Erklärung dafür zu geben. Der Anstieg kann durch eine Auslagerung des Dotierungsmetalle Zink und einer daraus resultierenden Bildung von Zinkmonoxid ZnO und einer zinkärmeren Spinellphase verursacht worden sein, wie *Piekarczyk et al.*^[151] bereits beobachten konnten. Eine Bildung von 2 verschiedenen dotierten Spinellphasen hätte eine Dublettaufspaltung der XRD-Signale zur Folge,

wie sie in Abbildung 58 bei den Stöchiometrien $Zn/Co=0,786$ und $Zn/Co=4,085$ zu beobachten ist. Allerdings besitzt hier die zweite Spinellphase den Beugungswinkel des undotierten Spinells, so dass dotiertes und undotiertes Spinell nebeneinander in der Schicht vorliegen sollte. Dies hätte eine zinkreichere Spinellphase oder die Bildung von ZnO zur Folge.

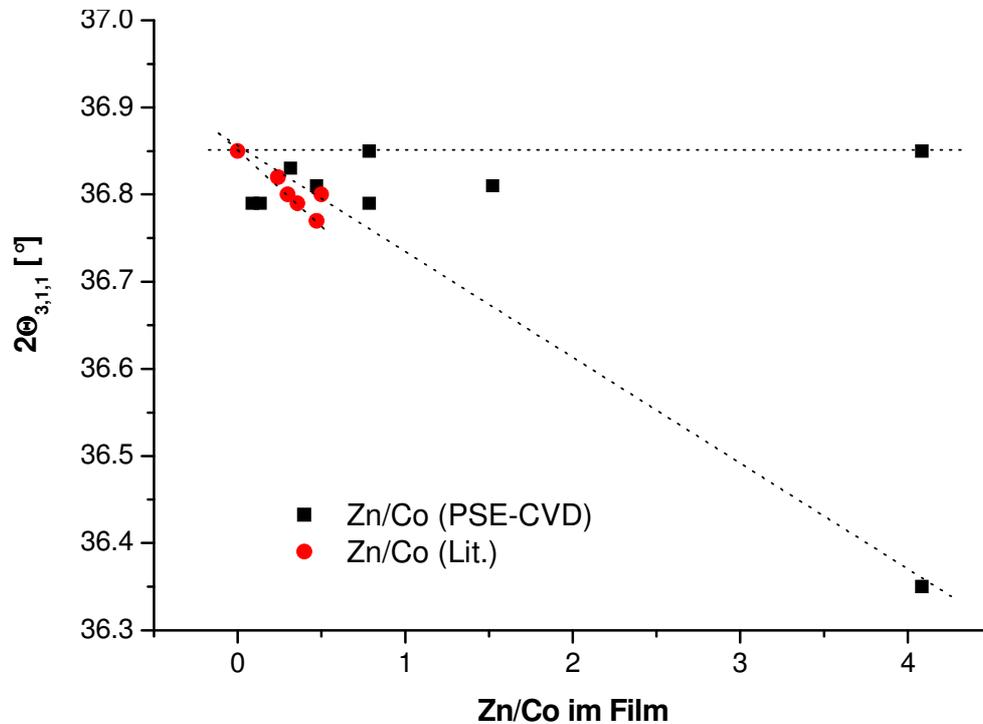


Abbildung 59: Verschiebung des Spinellsignalmaximums abhängig vom Zinkanteil.

Es wird deutlich, dass ab einer Stöchiometrie von $Zn/Co > 0,78$ neben der Spinellphase noch kristallines Zinkoxid (ZnO) (vgl. z.B. Abbildung 60) und ab $Zn/Co > 1,521$ auch Kobaltoxid (CoO) gebildet wird (vgl. Abbildung 58). Dies zeigt sich in der Neubildung der ZnO-Signale bei $\Theta = 34,5^\circ$ und $\Theta = 62,1^\circ$ (Abbildung 60), sowie der CoO-Signale bei $\Theta = 36,3^\circ$ (Abbildung 58) (für alle Literaturdaten vgl. Anhang). Somit ist belegt, dass keine andere Kristallstruktur als die des Spinells bei einem Zinkanteil $x < 1$ ($Zn/Co < 0,5$) im untersuchten Schichtbereich vorliegt. Die Anwesenheit von amorphen Bestandteilen lässt sich mit XRD nicht ausschließen. Eine Monoxidbildung als Grund für die Trendänderung der Wachstumsrate bei einem Verhältnis von $Zn/Co = 0,4$ ist somit unwahrscheinlich, da bei einem Verhältnis von $Zn/Co = 0,471$ noch kein kristallines Monoxid in den XRD-Spektren auftritt. Der Shift aus Abbildung 59 wird in Abbildung 61 anhand der Änderung der Gitterkonstante a im Bereich von $Zn/Co = 0$ bis $Zn/Co = 0,6$ verdeutlicht. Die Berechnung der Gitterkonstante a ,

Kristallitgröße D und Mikrospannung ε_{Str} wurde bereits in der Theorie (S. 30) erläutert.

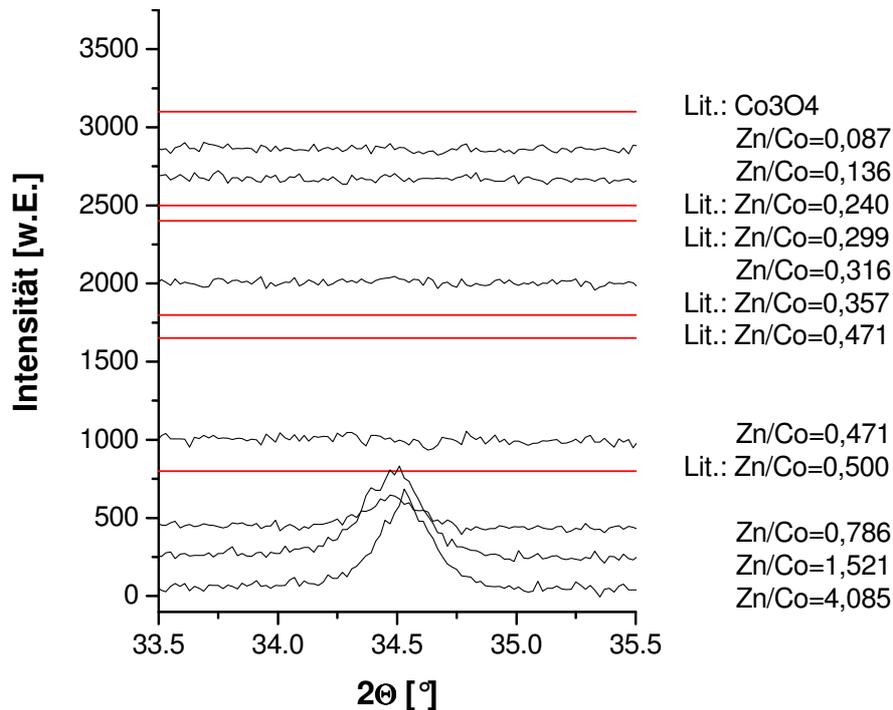


Abbildung 60: XRD-Spektren zinkdotierter Schichten im Detail von 33,5 bis 35,5 ^{d¹¹⁴}.

Die XRD-Daten zeigen, dass alle zinkdotierten Schichten die Spinellstruktur besitzen und in dem betrachteten Bereich (Abbildung 57) keine Verunreinigung durch CoO oder ZnO auftritt. Die Insertion von Zink verursacht einen Sprung in der Gitterkonstante a , die mit dem Einbringen von Zink in den Film erst ansteigt und dann konstant bleibt. Der Anstieg der Gitterkonstante bei Zinkdotierung erfolgt im Rahmen der Fehlergrenzen von $a=(8,094\pm 0,010)$ Å bei Co₃O₄ bis hin zu einem Wert von $a\approx 8,13$ Å ab Zn/Co=0,04. Den Effekt der Gitterexpansion bei Insertion von Zink in das Co₃O₄-Spinellgitter beobachteten bereits *Baird et al.*^[152] für Zinkanteile Zn/Co < 0,5. *Piekarczyk et al.*^[151] führten zudem Untersuchungen an Einkristallen von zinkdotierten Kobaltspinellen durch, die mittels chemischer Transportreaktion mit Chlorgas als Transportmittel dargestellt wurden. Die Ergebnisse belegen, dass ein Anstieg des Zinkanteils x in Co_{3-x}Zn_xO_{4-δ} einen Anstieg der Gitterkonstante a verursacht, wie es auch in unseren Untersuchungen der Fall ist. *Krezhov et al.*^[153] fanden bei ihren Untersuchungen anhand der Neutronen Pulver Diffraktionstechnik heraus, dass bei Schichten, die durch thermische Zersetzung von Nitratprecursoren bei 350-450 °C dargestellt wurden, teilweise eine Inversion der Spinellstruktur zu beobachten war, wenn Zn²⁺-Ionen bevorzugt tetraedrische Positionen besetzten. Es

kommt zum Ausdruck, dass alle von *Krezhov et al.*^[153] dargestellten Schichten einen geringen Grad der Inversion aufweisen und Zn^{2+} -Ionen bevorzugt, aber nicht ausschließlich, tetraedrische Positionen besetzen. Untersuchungen zu zum Teil invertierten zinkdotierten Kobaltspinnellen haben auch *Petrov et al.*^[154] durchgeführt und herausgefunden, dass der Grad der Inversion vom eingesetzten Nitratprecursor abhängt. In den von uns mittels Dual-Precursor-CVD dargestellten zinkdotierten Schichten besetzte Zn^{2+} unselektiv die Tetra- und Oktaederpositionen in gleichem Maße, was durch Ramanmessungen bereits belegt werden konnte^[1] und auch in der Literatur erwähnt wurde^[155].

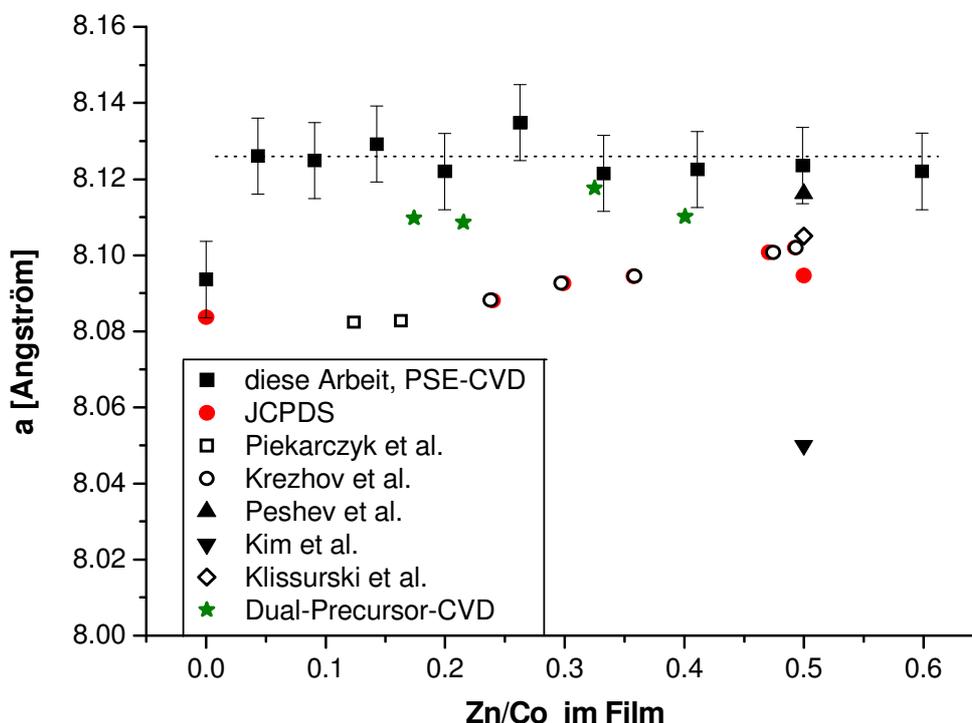


Abbildung 61: Vergleich der berechneten Gitterkonstante a mit Literaturdaten (s. u.).

In den durchgeführten Analysen ergaben sich zudem keine Hinweise auf eine Inversion der Spinellstruktur, da sich die Gitterkonstante nicht verändert. Es war auch in der Literatur möglich, nichtinvertierte Zink-Cobalt-Spinellschichten durch *co-precipitation* der Nitrate darzustellen^[143]. Es wird bei Vergleich mit Literaturdaten deutlich (vgl. Abbildung 61), dass allgemein durch PSE-CVD abgeschiedene zinkdotierte Spinellschichten eine höhere Gitterkonstante a besitzen, als durch Pyrolyse, thermische Zersetzung oder Dual-Precursor-CVD dargestellte Schichten. Dies könnte durch eine Einlagerung von H_3O^+ - und OH^- -Ionen in das Spinellgitter zurückzuführen sein, wie unter anderem von *Kustova et al.* in der Literatur^[118] beschrieben wurde, welche das Spinellgitter stabilisiert und aufweitet. In Abbildung

61 wurden die Schichten bei *Peshev et al.*^[156] durch Pyrolyse der Oxalate hergestellt, bei *Krezhov et al.*^[153] und *JCPDS*^[114] bzw. *Klissurski et al.*^[42] wurden die Nitrate bzw. Hydroxidkarbonate thermisch zersetzt. *Piekarczyk et al.*^[151] führten eine chemische Transportreaktion mit Chlor durch und *Kim et al.*^[157] bedienten sich der *reactive magnetron sputtering*-Methode, um die zinkdotierten Schichten darzustellen.

Die aus den XRD-Daten berechnete Kristallitgröße D zeigt wie erwartet bis zu einem Wert von $Zn/Co=0,6$ im Rahmen der Fehlergrenzen in Abbildung 62 eine Abnahme von $D \approx 130$ nm bis $D \approx 70$ nm. Erwartet wurde ein abnehmender Trend der Kristallitgröße, da durch Insertion der Fremdatome die Spannung im Gitter zunehmen sollte, was das Kristallwachstum verlangsamt. Die ermittelten Werte sind ein wenig höher, folgen aber dem gleichen Trend wie bei Dual-Precursor-CVD, der bereits gezeigt werden konnte^[1]. Die hohen Fehlerwerte werden hierbei nicht durch eine zu geringe Schichtdicke, sondern durch eine niedrige Kristallisation der Schicht ausgelöst, die ein schlechtes Signal zu Rausch-Verhältnis im XRD verursacht. Hinzu kommt noch eine Aufweitung der XRD-Signale durch Streueffekte, wodurch die Auswertung erschwert wird. Die niedrige Kristallinität der Schicht kann nicht durch die hohe Abscheidungstemperatur verursacht worden sein, da die durch Dual-Precursor-CVD dargestellten Schichten ebenfalls bei 500 °C abgeschieden wurden. Die Einlagerung von Fremdionen (z.B. OH⁻) in das Gitter kann eine Zunahme der Kristallitgröße und Abnahme der Kristallinität auslösen.

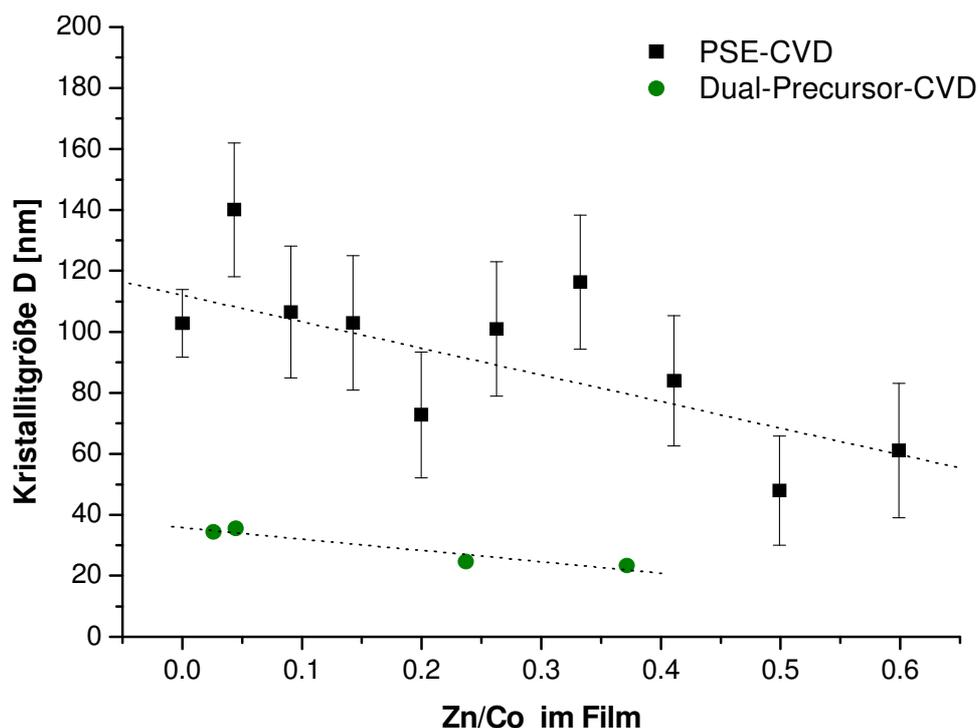


Abbildung 62: Kristallitgröße D des $Co_{3-x}Zn_xO_{4-\delta}$ -Spinells bei Dual-Precursor- und PSE-CVD.

Eine Zinkdotierung verursacht bei der PSE-CVD eine Zunahme der Mikrospannung ϵ_{Str} im betrachteten Bereich (vgl. Abbildung 63). Sie variiert von $\epsilon_{\text{Str}} \approx 0,008\%$ bis $\epsilon_{\text{Str}} \approx 0,013\%$. Erwartet worden ist hierbei, wie bereits erwähnt, eine Erhöhung der Mikrospannung, da größere Ionen in das Gitter insertiert werden.

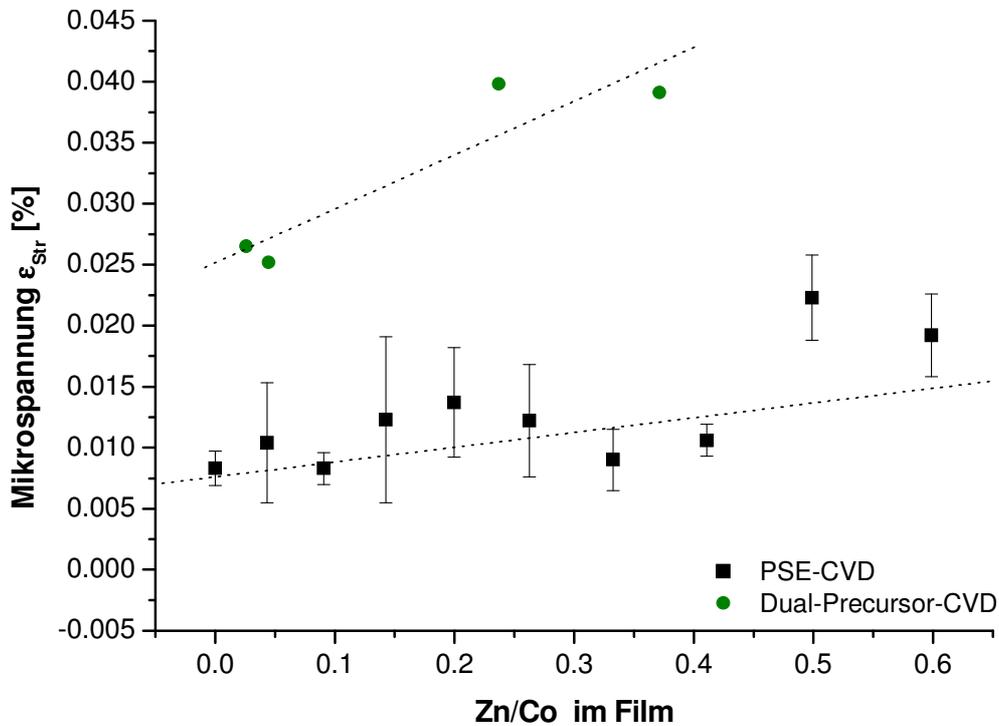


Abbildung 63: Mikrospannung ϵ_{Str} im $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-\delta}$ -Gitter bei Dual-Precursor- und PSE-CVD.

Die Kristallitgröße D und die Mikrospannung ϵ_{Str} verhalten sich bei zinkdotierten Schichten, die mittels der neuen PSE-CVD-Methode dargestellt wurden, wie die Werte bei Schichten, die mittels Dual-Precursor-CVD abgeschieden wurden. Der Unterschied besteht in der Größe der Kristallite, die bei Darstellung mittels PSE-CVD zum Teil zwei- bis dreimal so groß waren, wie die Kristallite bei Dual-Precursor-CVD. Außerdem war die auftretende Mikrospannung viel geringer. Der Grund könnte darin liegen, dass das Gitter mit Zinkinsertion unmittelbar aufgeweitet wird und eine weitere Zinkanteilzunahme keinen weiteren Effekt auf die Größe des Gitters hat (vgl. Abbildung 61). Somit würde die bestehende Gitterspannung von Anfang an viel geringer sein als bei der Dual-Precursor-CVD und stetig im bereits expandierten Gitter ansteigen. Die Kristallitgröße wäre dementsprechend von vornherein größer als bei Dual-Precursor-CVD und würde mit steigendem Zinkanteil weiter abnehmen.

IR-Spektroskopie

Durch die Insertion von Zink wird das Spinellsignal-Maximum im IRES-Spektrum im Vergleich zu den Signalen des undotierten Gitters zu höheren Wellenzahlen verschoben, mit weiter ansteigenden Zinkkonzentrationen daraufhin aber kaum verändert (vgl. Abbildung 64). Dies zeigt sich ebenfalls in der mit steigendem Zinkanteil gleich bleibenden Färbung der Schicht, die auf eine Beibehaltung der Absorptionswellenlänge hindeutet (vgl. S. 103). Die Schichten haben stets eine schwarz-braune Färbung.

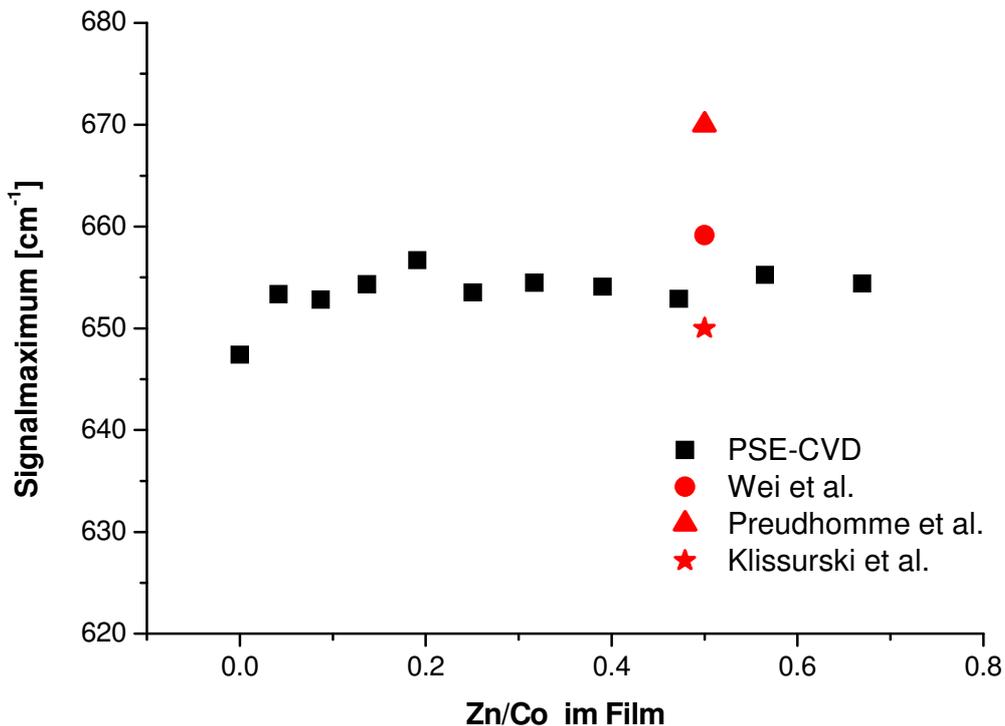


Abbildung 64: Verschiebung des Spinellsignal-Maximums bei Zinkdotierung (PSE-CVD, 200 °C) anhand von IRES und Vergleich mit Literatur^[8;42;115].

Preudhomme et al.^[115] konnten für ZnCo_2O_4 Vibrationsfrequenzen von $\tilde{\nu}_1=670\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2=582\text{ cm}^{-1}$ messen und ordneten sie der F_{1u} -Gruppe (Oktaedergruppen) zu. Nach *Klissurski et al.*^[42] zeigt der Zink-Kobaltspinell (ZnCo_2O_4) dagegen zwei starke Signale bei $\tilde{\nu}_1=650\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2=560\text{ cm}^{-1}$ und ein schwaches Signal bei $\tilde{\nu}_3=390\text{ cm}^{-1}$. *Wei et al.*^[8] nannten schließlich für durch Sol-Gel dargestellte ZnCo_2O_4 -Schichten ($\text{Zn/Co}=0,5$) die anhand der FT-IR-Spektroskopie (KBr-Pressling) ermittelten Wellenzahlen $\tilde{\nu}_1\approx 659\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2\approx 564\text{ cm}^{-1}$, welche gut mit unseren Daten übereinstimmen (vgl. Abbildung 64). Hierbei wurde das Signal bei $\tilde{\nu}_1\approx 659\text{ cm}^{-1}$ einem Streck-Vibrationsmodus der **tetraedrisch** koordinierten Metallionen in einer M-O-

Bindung zugeordnet, während das Signal bei $\tilde{\nu}_2 \approx 564 \text{ cm}^{-1}$ den **oktaedrisch** koordinierten Metallionen zugeschrieben wird. *Lenglet et al.*^[148] erweiterten die Untersuchungen von *Preudhomme et al.*^[115] und erhielten Daten einer (TO-LO)₁-Aufspaltung der beiden höheren Signale in $\tilde{\nu}_1 = 686 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 642 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 598 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_4 = 545 \text{ cm}^{-1}$. *Lefez et al.*^[119] erhielten für die zinkdotierten Schichten (ZnCo_2O_4) folgende Reflektionssignale: $\tilde{\nu}_1 \approx 686 \text{ cm}^{-1}$ (LO), $\tilde{\nu}_1 \approx 642 \text{ cm}^{-1}$ (TO), $\tilde{\nu}_2 \approx 598 \text{ cm}^{-1}$ (LO) und $\tilde{\nu}_2 \approx 545 \text{ cm}^{-1}$ (TO) bei einer 0,3 μm dicken Schicht. Die Daten entsprechen denen von *Lenglet et al.*^[148], weisen aber die Zuordnung zu den longitudinalen und transversalen Frequenzen auf.

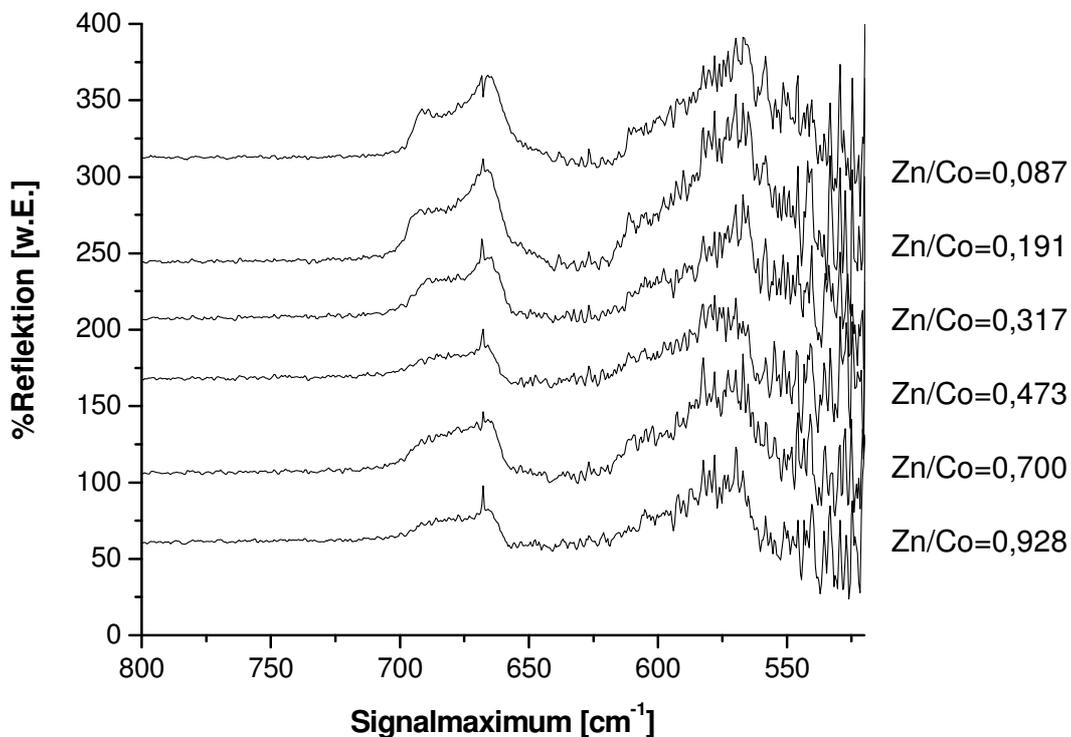


Abbildung 65: Reflektionsspektren (IRAS) zinkdotierter Kobaltspinellschichten.

Anhand der IRAS-Messungen werden bei Raumtemperatur unter Laboratmosphäre die in Abbildung 65 aufgeführten Spektren erhalten. Bei einer Auftragung der Signalmaxima der IRAS-Spektren bei verschiedenen Zinkanteilen im Gitter (vgl. Abbildung 66) wird deutlich, dass sich die Signale $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ ab einem Verhältnis von $\text{Zn/Co} > 0,2$ nicht verschieben und somit in diesem Bereich kein Einfluss des insertierten Zink auf die Gitterparameter erkennbar ist. Bei Verhältnissen $\text{Zn/Co} < 0,2$ nimmt $\tilde{\nu}_2$ mit zunehmendem Zn-Anteil stark zu.

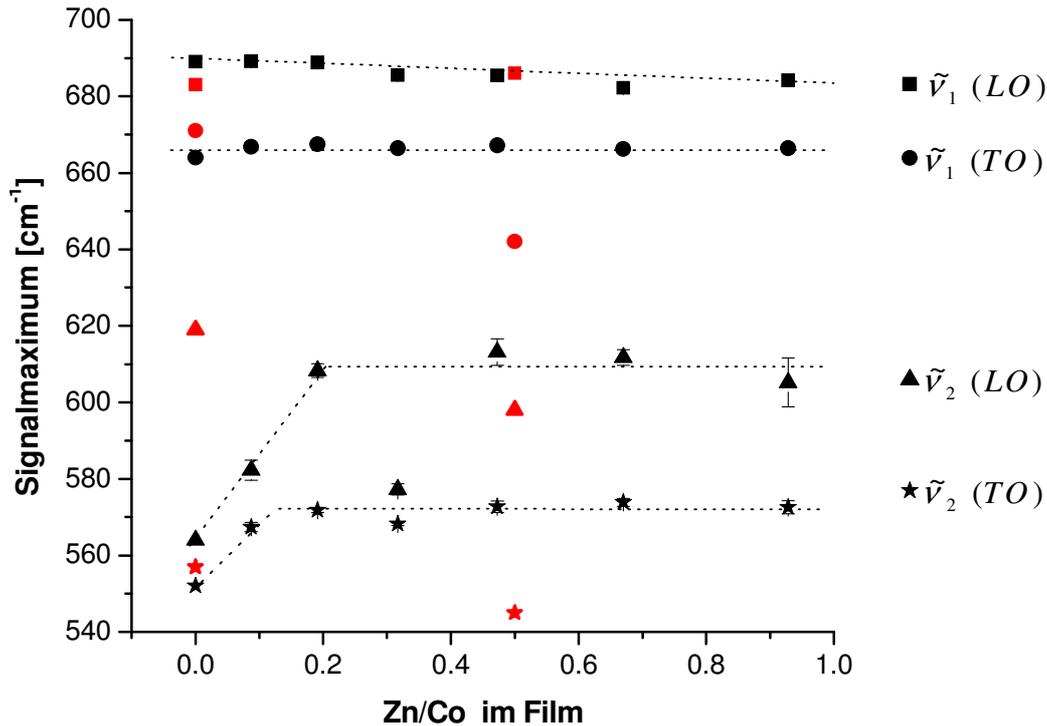


Abbildung 66: IRAS-Maxima von $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-\delta}$ -Schichten und von Lefez^[119] (rote Symbole).

Nach der Zuordnung von *Wei et al.*^[8] gibt es somit bei Zn-Anteilen $\text{Zn/Co} > 0,2$ keine Bevorzugung der Substitution von oktaedrisch oder tetraedrisch gebundenen Co-Ionen, die Zinkinsertion verläuft ab diesem Wert unselektiv. Bis zu einem Verhältnis von $\text{Zn/Co} = 0,2$ wird die oktaedrische Koordination bevorzugt durch Zink substituiert. Das in Abbildung 64 gezeigte IR-Verhalten der Schichten kann nicht durch die Bildung einer amorphen ZnO-Schicht und darin eingebettete Spinellkristallite bedingt sein, da keine IR-Signale von ZnO (ZnO-IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 450 \text{ cm}^{-1}$ ^[149] bzw. $\tilde{\nu} \approx 500, 1100, 1650, 2950$ und 3650 cm^{-1} ^[158]) auftraten. Zudem müsste von Beginn an ZnO gebildet worden sein, wobei mit steigendem Zinkanteil kein weiteres Zink in das Spinellgitter insertiert, sondern nur mehr ZnO gebildet worden wäre. Der Trend des Signalmaximums ähnelt dem bereits bei der Gitterkonstanten a beobachteten Verhalten und könnte ebenfalls durch eine abrupte Aufweitung des Gitters bei Zinkinsertion ausgelöst worden sein. Für die Möglichkeit einer Fremdioneninsertion in das Gitter (OH^- , etc.) wurden keine Hinweise mittels FT-IR-Spektroskopie erhalten.

Morphologie, Struktur

Unter dem Lichtmikroskop lassen sich auf der Oberfläche der zinkdotierten Schichten feine, körnige Strukturen erkennen (Abbildung 67).



Abbildung 67: Oberfläche einer Co_2ZnO_4 -Schicht unter dem Lichtmikroskop ($d=968$ nm).

Eine genauere Untersuchung mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) ergab, dass die Kristallite eine Kantenlänge von 100 bis 200 nm besitzen (Abbildung 68).

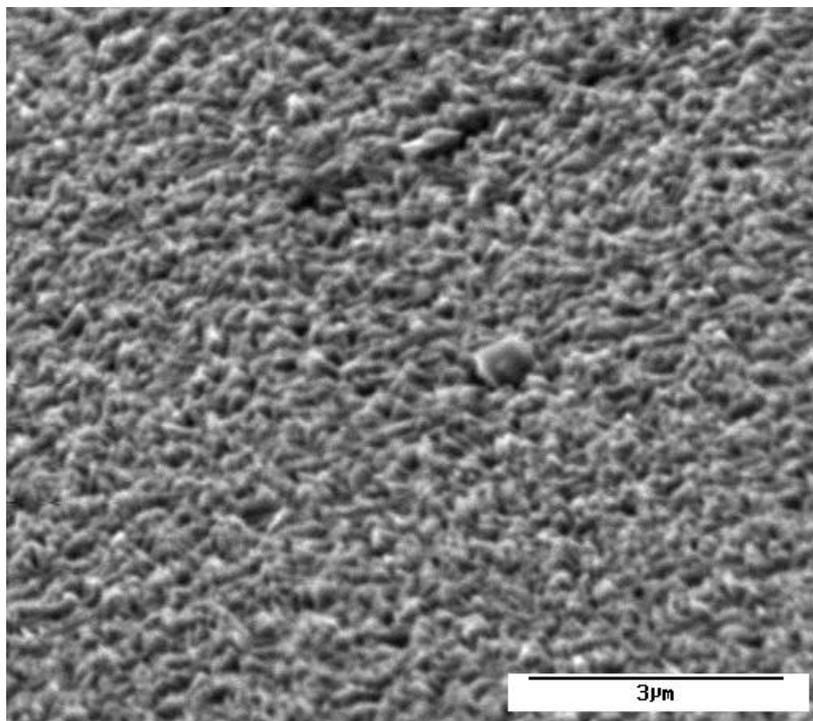


Abbildung 68: REM-Aufnahme ($d=550$ nm, Anteil-Zn=20 %, Zn/Co \approx 0,25).

Diese Daten stützen Berechnungen anhand der XRD-Messungen, die für Schichten der Stöchiometrie Zn/Co=0,25 eine Kristallitgröße von $D\approx 130$ nm ergaben.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die neue Pulsed Spray Evaporation-CVD-Methode folgende Vorteile gegenüber der herkömmlichen Dual-Precursor-CVD aufweist:

- Stöchiometrie der Schicht bereits in der Precursorenlösung einstellbar
- Direkte Precursoranlieferung
- Besserer Precursorenumsatz, da sämtlicher eingespritzter Precursor direkt und vollständig verdampft wird
- Hohe Wachstumsraten möglich
- Abscheidung bei moderaten Temperaturen möglich (Abhängig vom Dotierungsmaterial)
- Viele Optimierungsmöglichkeiten (Pulsrate, etc.)
- Hohe Reinheit der abgeschiedenen Schichten bis zu einer Stöchiometrie $M/Co > 0,5$
- Gute Handhabbarkeit (Precursoren und Lösungsmittel nicht hygroskopisch / toxisch / leicht flüchtig etc.)

5.3.2 Mit Chrom dotierte Schichten: $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{4-\delta}$

Die Dotierung von Kobaltspinellschichten mit Chrom soll im folgenden Abschnitt thematisiert werden. Cr^{3+} -Ionen (75,5 pm) sollten sich ähnlich wie Zn^{2+} -Ionen (81,0 pm) in die Spinellstruktur einfügen lassen (vgl. Tabelle 4, S. 72), die anderen Oxidationsstufen des Chroms kommen für die Insertion nicht in Betracht. Da Cr^{3+} -Ionen denselben mittleren Radius wie Co^{2+} -Ionen besitzen, sollten die Mikrospannung im Gitter und die Kristallitgröße kaum beeinflusst werden. Es erfolgt zunächst die Charakterisierung der chromdotierten Co_3O_4 -Spinellschichten, die unter den bereits aufgeführten Bedingungen (vgl. Tabelle 5, S. 81) aus den Acetylacetonaten auf Glas und Metallsubstraten dargestellt wurden. Hierzu werden die Ergebnisse verschiedener Analysemethoden aufgezeigt und erläutert.

Gravimetrie

Mit Hilfe der Gravimetrie lässt sich die abgeschiedene Masse der Schicht bestimmen.

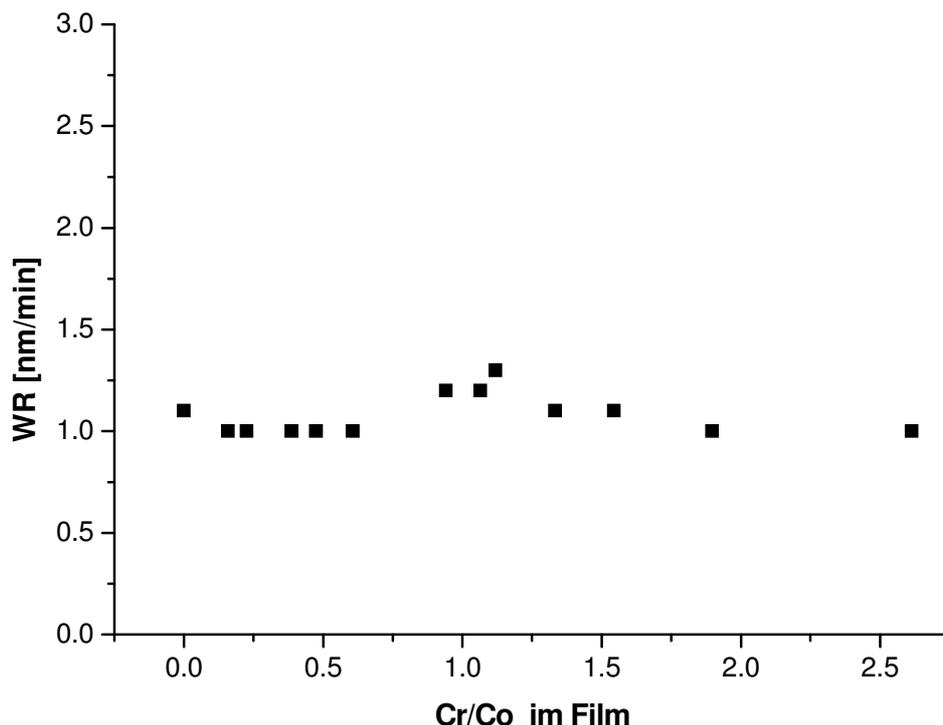


Abbildung 69: Wachstumsraten der chromdotierten Kobaltspinelloxide.

Wie im Experimentellen Teil (S. 63) erläutert, lässt sich aus der Masse die Schichtdicke auf dem Substrat bestimmen. Es wurden Schichten mit Dicken von 300 bis 700 nm dargestellt. Die Wachstumsraten bei verschiedenen Chromanteilen blieben nahezu konstant bei $WR \approx 1,1$ nm/min (vgl. Abbildung 69).

Die Tatsache, dass bei gleichbleibender Metallkonzentration in der Precursurlösung $[\text{Co}(\text{acac})_2] + [\text{Cr}(\text{acac})_3] = \text{const.}$ und gleicher Pulsrate die Wachstumsrate ebenfalls konstant ist, bedeutet, dass beide Precursoren ähnliche Haftkoeffizienten besitzen.

XRD

Aufgetragen sind in Abbildung 70 die gemessenen XRD-Diagramme und Referenzen aus der Literatur^[114] von chromdotierten Co_3O_4 -Schichten (Literaturdaten^[114] für $\text{CoCr}_2\text{O}_{4-\delta}$ vgl. Tabelle 18, für Co_2CrO_4 vgl. Tabelle 17 im Anhang). Alle dargestellten Schichten weisen bis zu einem Verhältnis von $\text{Cr}/\text{Co}=9,345$ nur Signale der Spinellstruktur auf. Auch bei hohen Dotierungsanteilen sind keine Verunreinigungen sichtbar. Es zeigt sich eine Verschiebung der Signalmaxima mit steigendem Chromanteil zu niedrigeren 2θ -Werten hin.

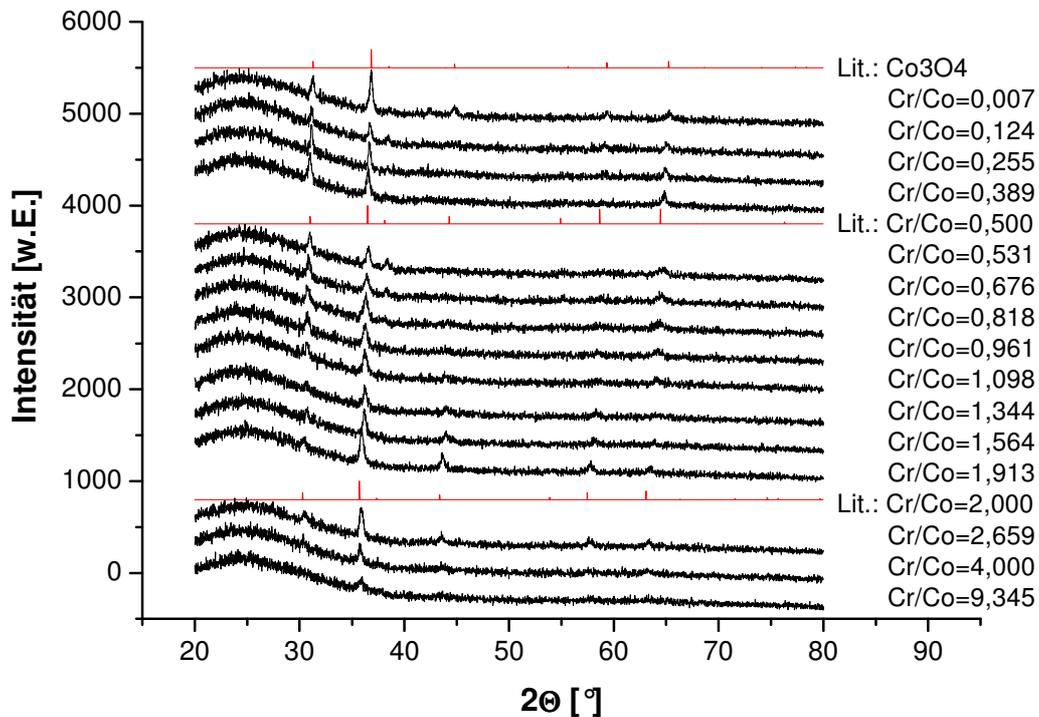


Abbildung 70: XRD-Diagramme von chromdotierten Co_3O_4 -Schichten und Literaturdaten^[114].

Die Signale haben unterschiedliche Intensitäten aufgrund von kleinsten Ungleichmäßigkeiten der Struktur (bevorzugte Kristallausrichtung, Millersche Indizes). Der Rückgang der Signalintensität mit steigendem Chromanteil x ist ein Indiz dafür, dass die Kristallinität der Schicht abnimmt. Es wird deutlich, dass die $(3,1,1)$ -Ausrichtung bei $2\theta \approx 36^\circ$ bevorzugt bleibt. Selbst bei einem Verhältnis von $\text{Cr}/\text{Co}=9,345$ wird dieses Spinellsignal noch erkannt, obwohl das niedrige Signal-zu-Rausch-Verhältnis die anderen Signale für die Auswertung unglaublich macht.

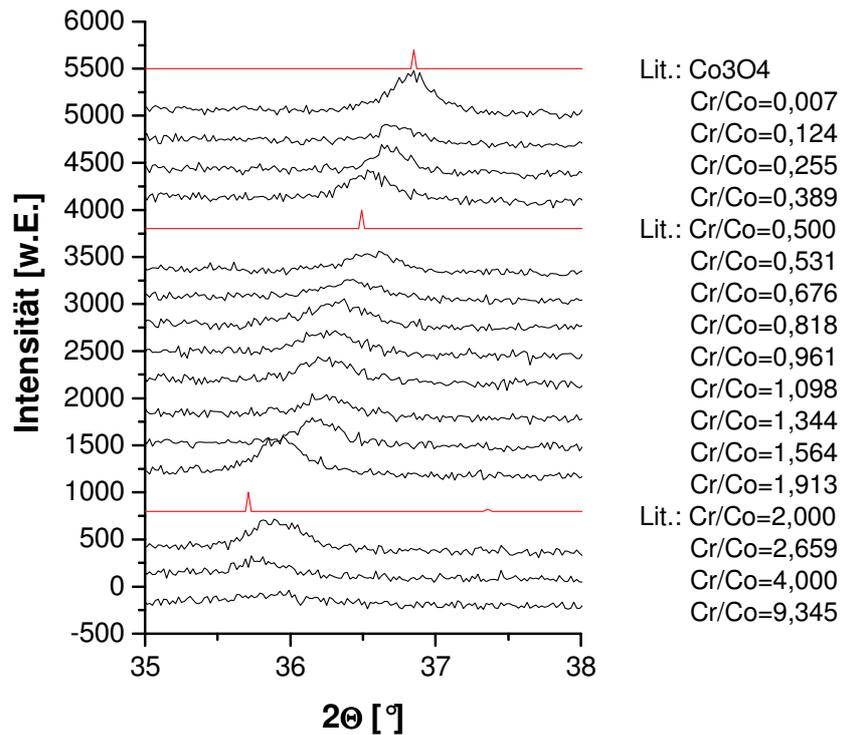


Abbildung 71: XRD-Spektren chromdotierter Co₃O₄-Schichten im Detail von 35 bis 38 °^[114].

In Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist eine Verschiebung der Signale mit steigendem Chromanteil zu kleineren Winkeln Θ hin zu erkennen. Ab einem Verhältnis von $\text{Cr}/\text{Co} \approx 2,66$ scheint die Verschiebung nahezu aufzuhören (vgl. Abbildung 71).

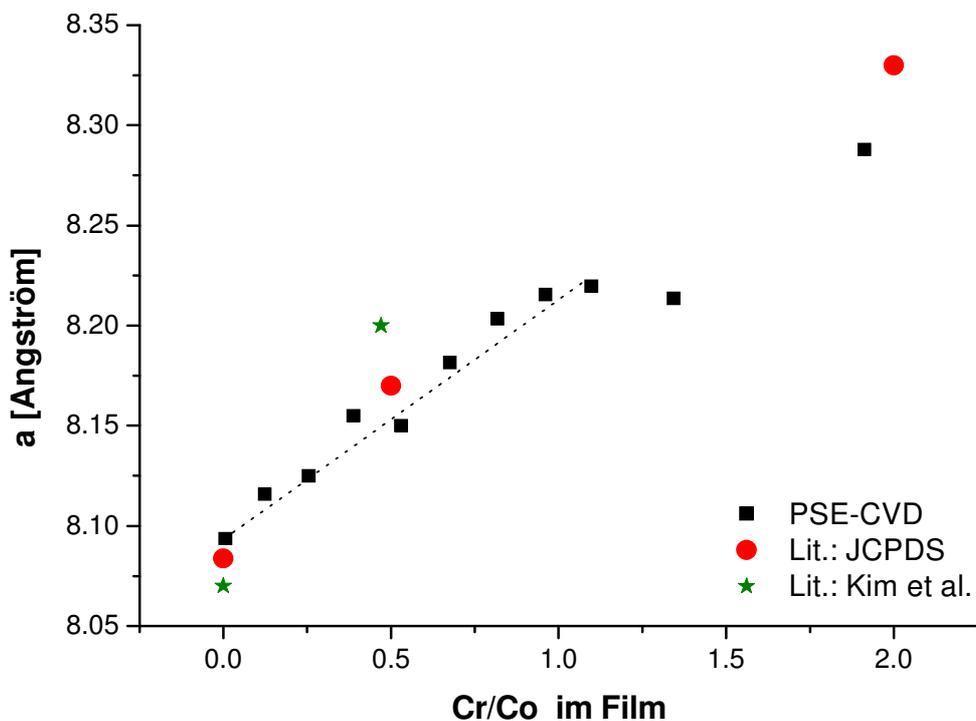


Abbildung 72: Gitterkonstanten chromdotierter Kobaltspinnelle und Literatur^[114;159].

Die Auftragung der Gitterkonstanten a zeigt in Abbildung 72 einen konstanten Anstieg mit steigendem Chromanteil von $a=(8,094\pm 0,010)$ Å bei Co_3O_4 bis zu einem Wert von $a\approx 8,33$ Å bei $\text{Cr/Co}=2,0$. Die Erhöhung der Gitterkonstanten verläuft gleichmäßig und zeigt an, dass die Dotierung der Struktur erfolgreich war. Dieser Trend stimmt mit der Aussage von *Kim et al.*^[159] überein, dass die kubische Gitterkonstante von $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{4-\delta}$ im Bereich von $\text{Cr/Co}<0,5$ linear mit dem Chromanteil ansteigt. Sie erhielten Werte für die Gitterkonstante bei $x=0$ (Co_3O_4) von $a=8,070$ Å und bei $x=0,96$ von $a=8,200$ Å. Die in dieser Arbeit erhaltenen Daten korrelieren gut mit diesen und den JCPDS-Literaturwerten^[114]. Ab einem Verhältnis von $\text{Cr/Co}\approx 1,2$ weichen die erhaltenen Daten geringfügig von dem für niedrigere Verhältnisse ermittelten linearen Trend ab. Dies kann mehrere Gründen haben: zum einen wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit höheren Cr-Anteilen immer niedriger, was den Fehler der Auswertung erhöht. Zum anderen folgt auch die JCPDS-Literatur keinem exakt linearen Verlauf, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich bei hohen Chromanteilen eine Sättigungskonzentration einstellt, wonach die Chrominsertion einem anderen Trend folgt. Es ist denkbar, dass ab dieser Sättigungskonzentration eine zweite, eventuell amorphe Phase gebildet wird, die einen anderen Chromanteil im Spinellgitter aufweist, während die kristalline Spinellphase nicht mehr so stark mit Chrom angereichert werden kann.

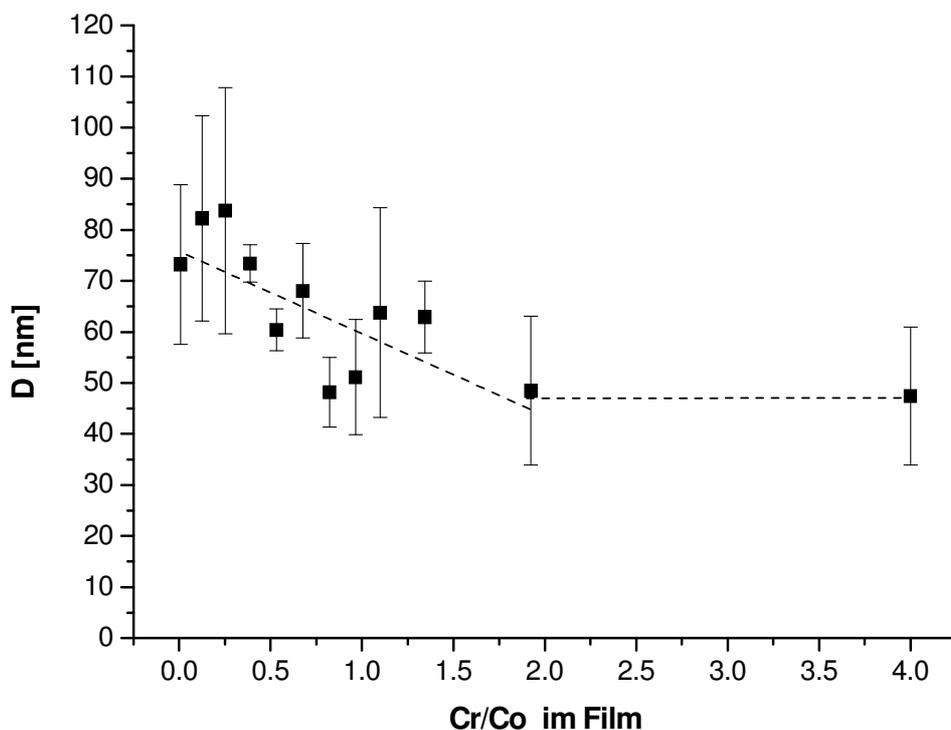


Abbildung 73: Kristallitgröße D der $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{4-\delta}$ -Schichten.

Die Kristallitgröße D in Abbildung 73 nimmt in den Fehlergrenzen mit steigendem Chromanteil in der Schicht von $D \approx 80$ nm bis zu einem Verhältnis von $\text{Cr/Co} = 1,5$ kontinuierlich ab. Bei höheren Verhältnissen ist die Größe nahezu konstant bei $D \approx 50$ nm.

Die berechneten Mikrospannungen ϵ_{Str} zeigen in Abbildung 74, dass die Spannung bei Insertion von Chrom im Rahmen der Fehlergrenzen wie erwartet von $\epsilon_{\text{Str}} \approx 0,012$ % bis zu einem Verhältnis von $\text{Cr/Co} = 1,5$ linear ansteigt. Bei höheren Cr/Co -Verhältnissen verbleibt die Spannung des Gitters bei einem Wert von $\epsilon_{\text{Str}} \approx 0,023$ %.

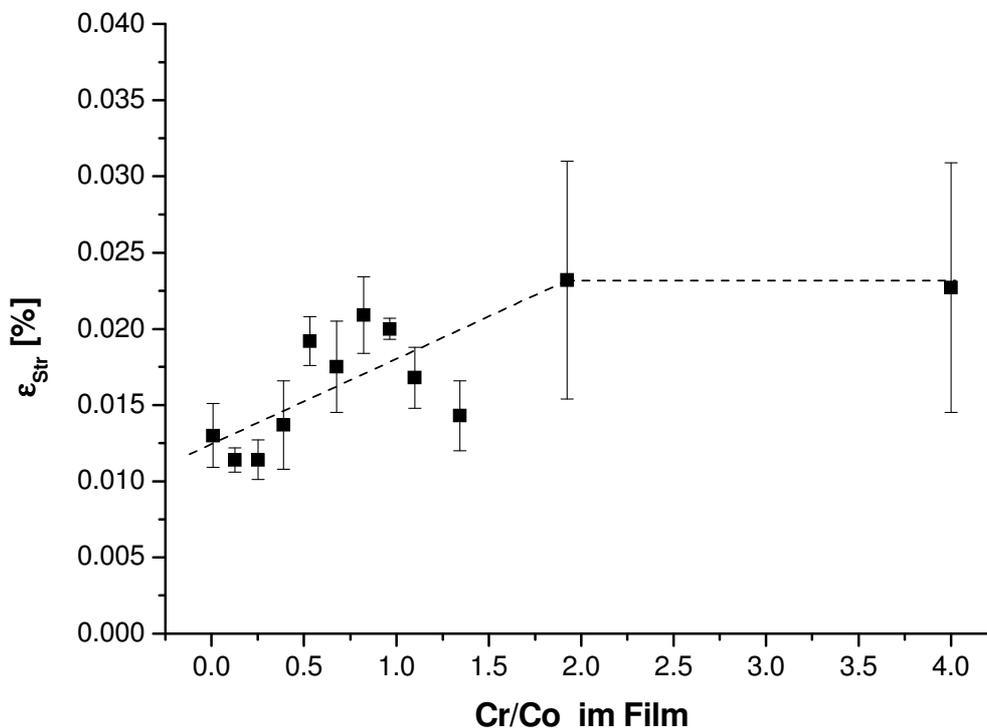


Abbildung 74: Mikrospannung ϵ_{Str} von $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{4-\delta}$ -Schichten.

Bei der Dotierung mit Chrom wurde eine andere Möglichkeit zur Bestimmung des Cr/Co -Verhältnisses im Film genutzt. So lange nur kristalline Phasen vorliegen, kann die Änderung der Gitterkonstanten a dazu verwendet werden, die Dotierungskonzentration der Schicht zu bestimmen. Voraussetzung ist hierbei, dass es keine koexistierende amorphe Phase gibt. Anhand der mit XRD bestimmten Gitterkonstanten a der chromdotierten Schichten und der in der Literatur^[114] zu findenden Wertepaare für einzelne Gitterkonstanten a und die korrespondierende Zusammensetzung in der Schicht ist es möglich, eine Berechnung des Zn/Co -Verhältnisses in der Schicht unabhängig von der EDX-Auswertung durchzuführen (vgl. Abbildung 75).

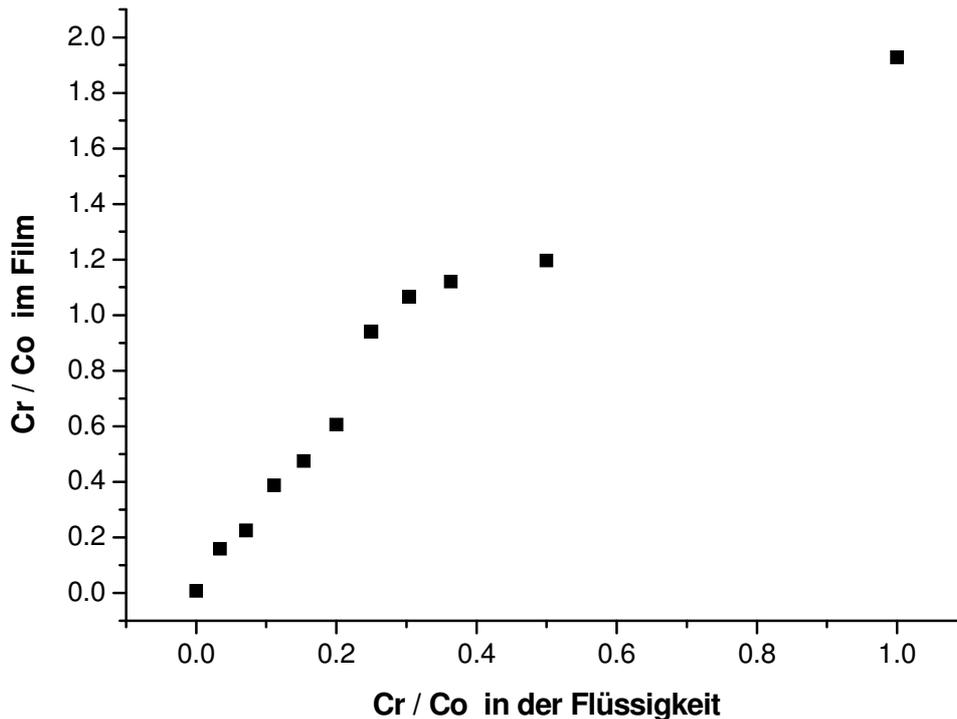


Abbildung 75: Kalkulierte Werte für das Chrom-zu-Kobalt-Verhältnis im Film
in Abhängigkeit vom Verhältnis in der Precursorlösung.

Es zeigt sich, dass von Beginn an bis zu einem Verhältnis im Film von $Cr/Co=0,5$ eine nahezu konstante Steigerung des Chromanteils der Filmzusammensetzung mit steigendem Anteil im Precursorgemisch vorliegt. Das bedeutet, dass ein nahezu konstanter Anteil der in der Gasphase vorliegenden Chromionen in die Schicht inseriert wird. Der Haftkoeffizient des Chroms ermöglicht auch bei geringen Chromanteilen die Schichtbildung. Oberhalb von $Cr/Co=0,5$ wird Chrom etwas langsamer in die Schicht inseriert. Das Cr zu Co-Verhältnis in Lösung bzw. im Film lässt sich mit hoher Genauigkeit durch die folgende Gleichung bestimmen:

$$Cr/Co(Film) = -1,62 \cdot Cr/Co(Fl.)^2 + 3,50 \cdot Cr/Co(Fl.) + 0,02 \quad \text{Gleichung 48}$$

Morphologie, Struktur

Die Oberfläche der Schichten auf einem Glassubstrat (vgl. Abbildung 76) zeigt mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) die feinen, körnigen Strukturen. Eine genauere Untersuchung ergab, dass die Kristallite eine Kantenlänge von $D \approx 80$ nm besitzen. Diese Daten stützen unsere Berechnungen anhand der XRD-Messungen, die für Schichten der Stöchiometrie $Cr/Co=1,14$ eine Kristallitgröße von $D \approx 60$ nm ergaben.

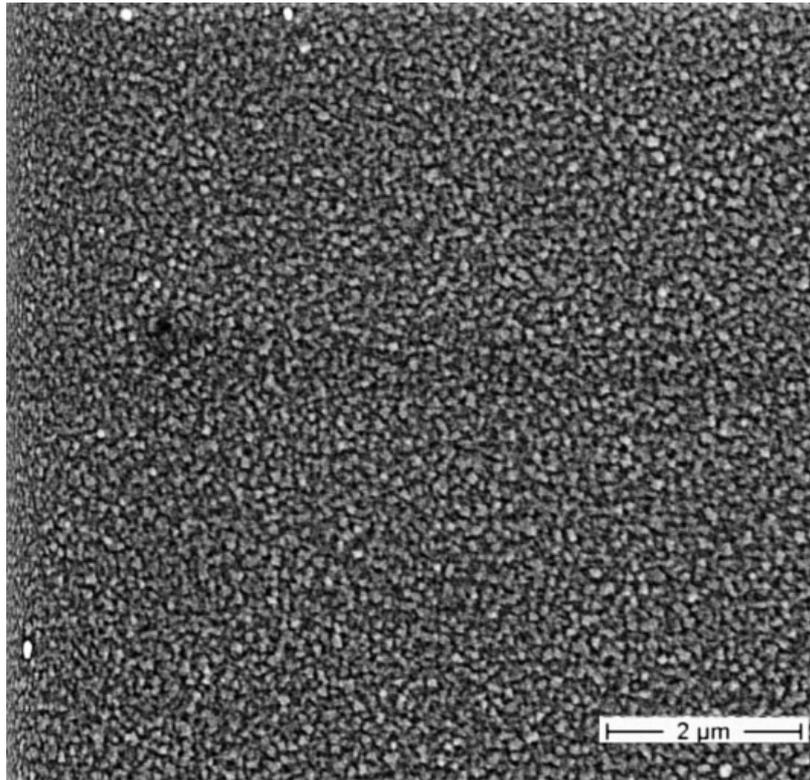


Abbildung 76: REM-Aufnahme einer $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{4-\delta}$ -Schicht ($d=143\text{ nm}$, $\text{Cr}/\text{Co}\approx 1,14$).

Nach *Noguchi et al.*^[7] werden Cr^{3+} -Ionen aus $\text{Cr}(\text{acac})_3$ bei durch chemische Sprüh-Beschichtung (*chemical spray-coating process*) bei $420\text{--}660\text{ °C}$ hergestellten Schichten bevorzugt auf tetraedrischen Plätzen inseriert und substituieren dort die Co^{3+} -Ionen, was die optischen Eigenschaften der Schichten verändert. Diese variieren mit dem Co/Cr -Verhältnis: ist das Verhältnis $\text{Co}/\text{Cr}=0,5$ ($\text{CoCr}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{Cr}/\text{Co}=2$) sind die Schichten bei ihnen grünlich, bei höherem Co/Cr -Verhältnis (bzw. kleinerem Cr/Co -Verhältnis) braun^[7]. Die Farbe der Schichten wechselt mit steigendem Chromanteil von braun (orange/rot) über gelb-grün zu grün, was einer sichtbaren Wellenlängenverschiebung von $\lambda\approx 700\text{ nm}$ über $\lambda\approx 580\text{ nm}$ zu $\lambda\approx 550\text{ nm}$ entspricht. Analog verschiebt sich auch das Absorptionsmaximum der Schicht zu kürzeren Wellenlängen hin: von cyan über blau zu magenta/violett, von $\lambda\approx 500\text{ nm}$ über $\lambda\approx 450\text{ nm}$ hin zu $\lambda\approx 400\text{ nm}$. Ein Wechsel von oktaedrisch gebundenen Co^{2+} -Ionen zu tetraedrisch gebundenen Co^{2+} -Ionen verursacht einen Farbwechsel von braun nach grün-blau. Der Farbwechsel kann von einer Änderung der Koordinationszahl der Co^{2+} -Ionen im Spinell oder einer Bildung anderer kristalliner Phasen wie CoO auf der Substratoberfläche abhängen. Da im XRD keine weiteren kristallinen Phasen im betrachteten Bereich festgestellt wurden, trifft die erste Möglichkeit zu. Die Anzahl an oktaedrisch gebundenen Co^{2+} -Ionen, die verantwortlich ist für die

braune Farbe der Schichten, steigt laut *Noguchi et al.*^[7] mit abnehmender Konzentration an Cr^{3+} -Ionen, welche eine hohe Bevorzugung der tetraedrischen Konfiguration aufweisen sollen^[7]. Außerdem hängt das Verhältnis laut *Kim et al.* von der Abscheidungstemperatur ab, wonach schon geringe Änderungen in der Temperatur oberhalb von 500 °C zu einer Variation der Zusammensetzung führen sollen. Bei unseren Abscheidungen machten wir ebenfalls die Beobachtung, dass von einem Verhältnis in $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{4-\delta}$ von $\text{Cr}/\text{Co}\approx 0,15$ im Film an bis zu einem Wert von $\text{Cr}/\text{Co}\approx 1,14$ die Schichten bräunlich waren, während sie ab einem Verhältnis von $\text{Cr}/\text{Co}\approx 1,5$ im Film bis zu $\text{Cr}/\text{Co}\approx 4,0$ grünlicher wurden. Diese Beobachtung gelang sowohl auf Glas- als auch auf Metallsubstraten. Die Ergebnisse zeigen, dass die optischen Eigenschaften von chromdotierten Spinellschichten durch den Anteil an Chrom im Gitter kontrolliert werden können. Dies sollte sich auch in den Ergebnissen der IR-Untersuchungen im nächsten Kapitel (5.4 Eigenschaften der Schichten) widerspiegeln.

Entgegen den Beobachtungen von *Noguchi et al.* beschreiben *Kim et al.*^[159], dass Cr^{3+} -Ionen in mittels Sol-Gel-Methode dargestellten $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{4-\delta}$ -Schichten zum großen Teil die Co^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen ersetzen, wie sie anhand von spektroskopischer Ellipsometrie (SE) ermitteln konnten. Ebenso wird diese Tatsache bei *Wang et al.*^[160] bei durch *coprecipitation* und anschließender Calcinierung bei 723-1073 K dargestellten Schichten erwähnt.

IR-Spektroskopie

Es zeigt sich bei chromdotierten Schichten eine deutliche Verschiebung der Spinellsignal-Maxima bei der IRES. Dies ist ein Beweis für den Einbau des Fremdmetalls in das Spinellgitter. Anders als bei der Dotierung mit Zink verschieben sich die Maxima mit steigendem Chromanteil bis zu einem Verhältnis von $\text{Cr}/\text{Co}=2,0$ kontinuierlich zu niedrigeren Wellenzahlen hin. Dies wird durch eine Auftragung vom Signalmaximum des Spinellsignals bei ca. 650 cm^{-1} gegen das Chrom-zu-Kobalt-Verhältnis deutlich, die in Abbildung 77 dargestellt ist. Es fällt eine Änderung des Trends bei $\text{Cr}/\text{Co}\approx 2,0$ auf, bei der sich die Verschiebung des Signalmaximums verlangsamt. Dies könnte, ähnlich wie bei dem Verhalten der Gitterkonstante (vgl. S.99), auf einen Sättigungseffekt des dotierten Spinellgitters zurückzuführen sein. Dabei wurden keine Signale von anderen (kristallinen) Phasen, wie z.B. von Cr_2O_3 ($2\theta=33,59^\circ(1,0,4)$; $36,19^\circ(1,1,0)$ und $54,85^\circ(1,1,6)$ ^[114]; IR-Bande um 600 cm^{-1} ^[158]), bei XRD und IR-Spektroskopie detektiert. Eine Bildung von 2 verschiedenen

dotierten Spinellphasen hätte eine Dublettbildung der XRD-Signale hervorgerufen und kann ausgeschlossen werden.

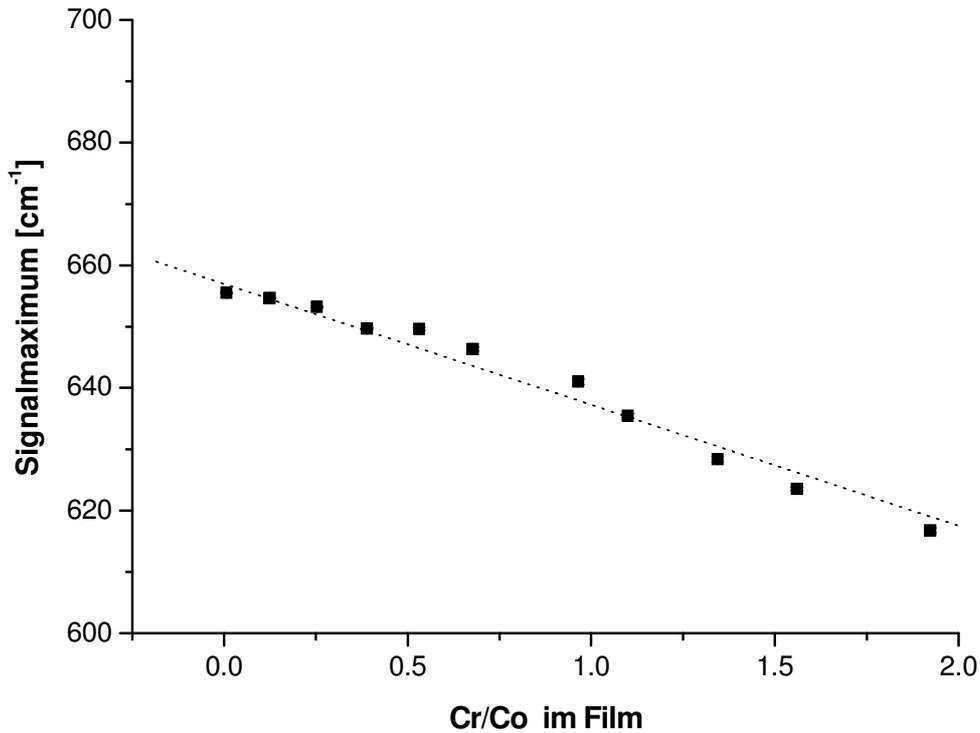


Abbildung 77: Verschiebung der Wellenzahl eines Spinellsignals bei Chromdotierung (200 °C).

Die IRAS-Spektren chromdotierter Spinellschichten (vgl. Abbildung 78) zeigen eine deutliche Verschiebung der Signalmaxima bei 670 cm^{-1} mit steigendem Chromanteil.

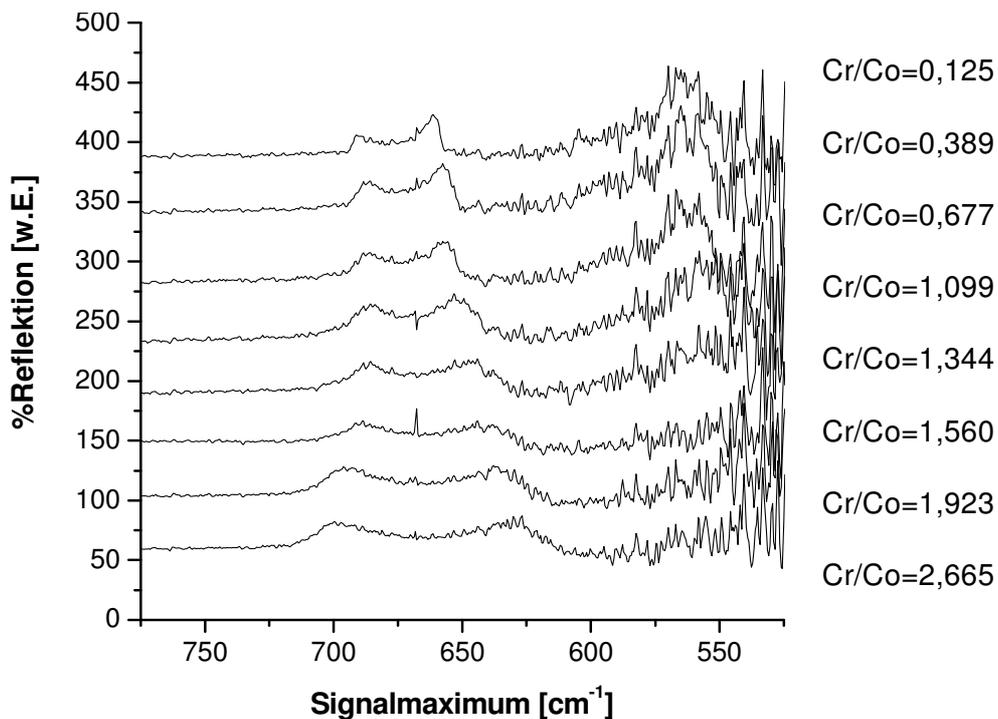


Abbildung 78: Reflektions-IR-Spektren (IRAS) von chromdotierten Kobaltspinellschichten.

Hierbei verschieben sich die Maxima nicht in die gleiche Richtung, sondern $\tilde{\nu}_1(\text{LO})$ verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen, während sich $\tilde{\nu}_1(\text{TO})$ in Richtung der niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Deutlich zu erkennen ist diese Tatsache in Abbildung 79. Es lässt sich ein ansteigender bzw. abfallender Trend bis zu einem Verhältnis von $\text{Cr}/\text{Co}=1,5$ beobachten. Bei höheren Cr-Anteilen wird die Verschiebung deutlicher. Die Signale $\tilde{\nu}_2(\text{LO})$ und $\tilde{\nu}_2(\text{TO})$ sind aufgrund von Überlagerung mit Wassersignalen nicht auswertbar, weshalb keine Aussagen über eine bevorzugte Substitution von tetra- oder oktaedrisch gebundenen Kobaltionen getroffen werden kann. Nach *Wei et al.*^[8] kann aber auf eine Beeinflussung der Substitution von tetraedrisch gebundenen Co-Ionen geschlossen werden, da sich die Signale bei $\tilde{\nu}_1 \approx 660 \text{ cm}^{-1}$ verschieben. Bei Chrominsertion wird dementsprechend die Substitution von tetraedrisch gebundenen Co-Ionen beeinflusst.

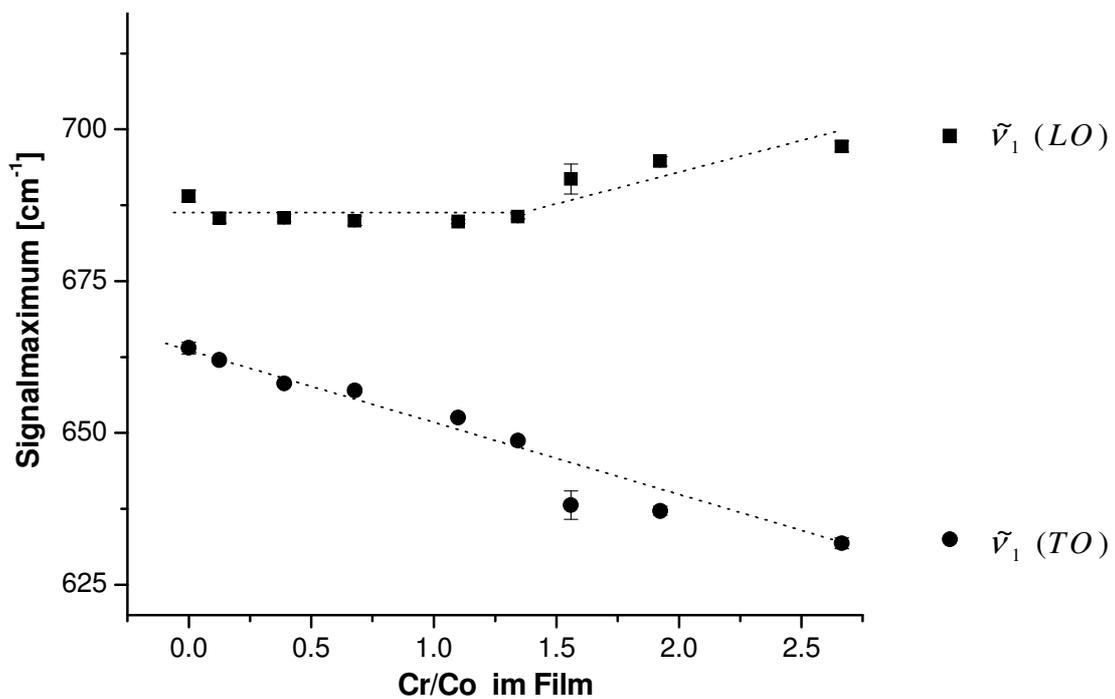


Abbildung 79: Verschiebung der Spinellmaxima von Cr-dotierten Co_3O_4 -Schichten.

5.3.3 Übersicht der Charakterisierungen

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse für Zink- und Chromdotierung anhand der PSE-CVD unter den gleichen Bedingungen verglichen.

Dotierungskonzentration

Das Verhältnis der Metalle im Film wird durch das Einstellen des Konzentrationsverhältnisses im flüssigen Precursorreservoir bei der PSE-CVD durch lineare Trends kontrolliert. Da in Abbildung 80 die Steigungen im PSE-Prozess $m > 1$ sind, zeigt sich, dass sich die Dotierungsmetalle sehr gut in die Schicht insertieren lassen. Das Schichtwachstum startet direkt und zeigt, dass der Haftkoeffizient des Zinks im Vergleich zur Dual-Precursor-CVD angehoben werden konnte.

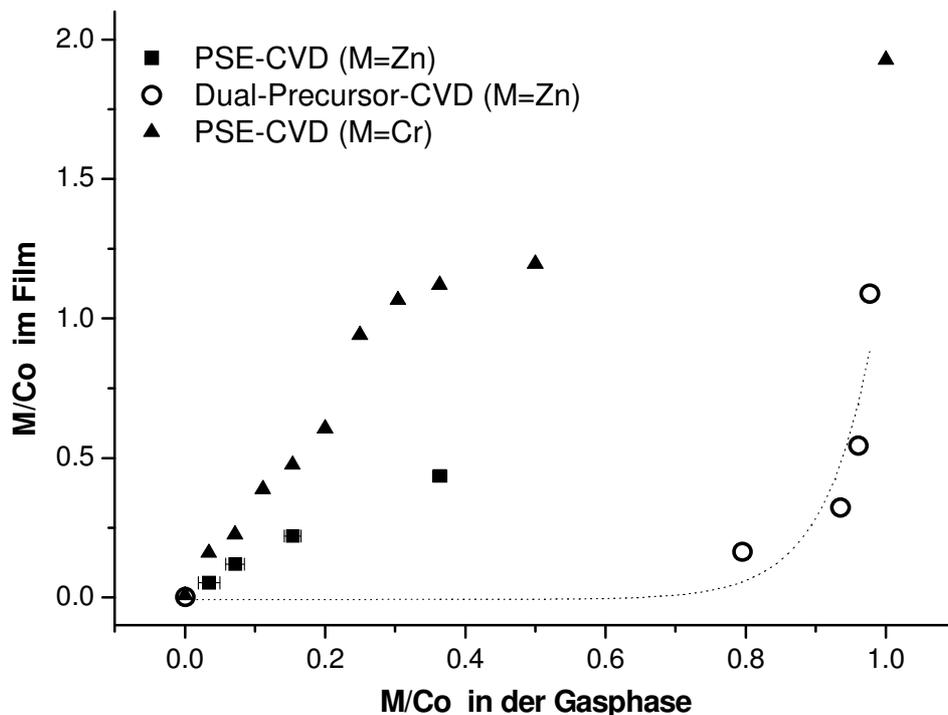


Abbildung 80: Vergleich der Anteile an Dotierungsmetall im Film in Abhängigkeit von dessen Anteil in der Precursorlösung.

Im Gegensatz dazu ist die Verdampfung der festen Precursoren wie z.B. bei Zinkdotierung bei der Dual-Precursor-CVD durch einen exponentiellen, späten Anstieg bei hohen Zinkkonzentrationen gekennzeichnet.

Gitterkonstante

Der Anstieg der Gitterkonstanten a von dotierten Kobaltspinellen lässt bei Chrominsertion einen kontinuierlich ansteigenden Trend ausgehend von $a=8,092 \text{ \AA}$ (Co_3O_4) bis $a=8,216 \text{ \AA}$ bei einem Verhältnis von $\text{Cr}/\text{Co}=1,116$ erkennen (vgl. Abbildung 81). Bei Zinkinsertion erfolgt ein Sprung der Gitterkonstante vom undotierten zum dotierten Gitter, wonach der Wert bei $a=8,125 \text{ \AA}$ in guter Näherung konstant bleibt.

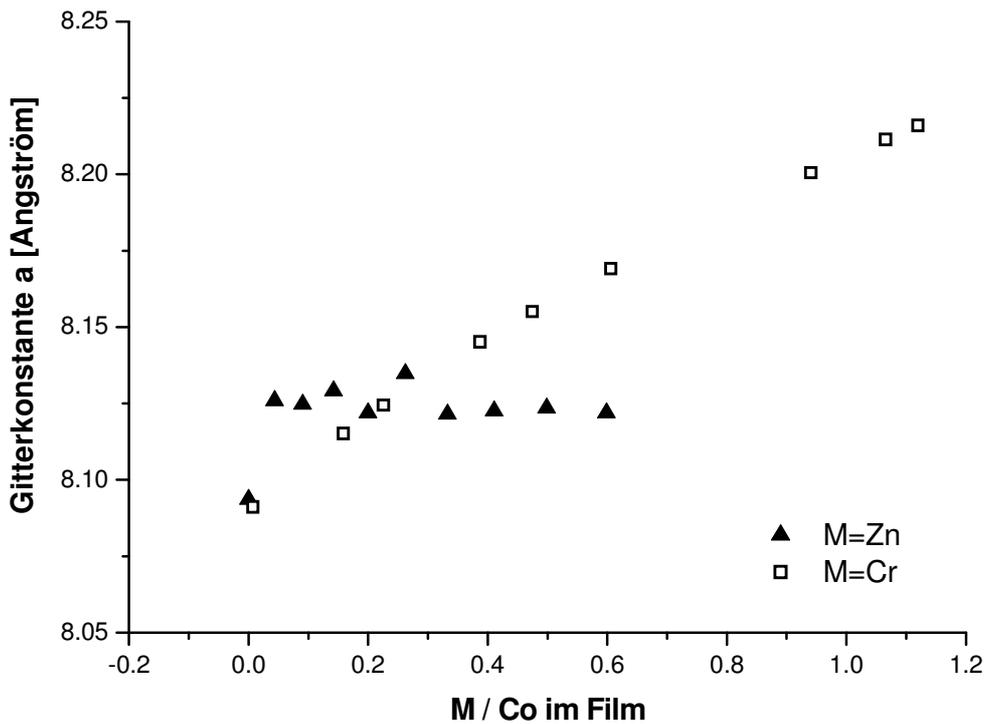


Abbildung 81: Gitterkonstanten dotierter Kobaltspinellschichten im Vergleich.

Die Insertion von Zink und Chrom belässt das Gitter in der normalen Spinellstruktur. Wäre das Gitter teilweise oder ganz invertiert, müsste ein Übergang zwischen der normalen Spinellstruktur des undotierten Gitters und der invertierten Struktur durch eine abrupte Änderung der Gitterkonstante zu erkennen sein. Bei der Dotierung mit Chrom wird eine Invertierung und Bildung von kristallinem, invertiertem Spinell komplett ausgeschlossen, da die Gitterkonstante einem kontinuierlichen Trend folgt, welcher gut mit den Literaturwerten für nichtinvertierte Schichten übereinstimmt. Bei der Dotierung mit Zink müsste sich eine Inversion der Struktur direkt mit dem Auftauchen von Zink im Reaktionsgemisch vollzogen haben und im weiteren Verlauf die Gitterkonstante nicht weiter beeinflussen. Diese Möglichkeit ist unwahrscheinlich. Ab einem Verhältnis von $\text{Zn}/\text{Co}=0,78$ bildet sich neben der Spinellphase kristallines ZnO und undotiertes Spinell und bei höheren Zinkanteilen zusätzlich kristallines CoO .

IR-Spektroskopie

Wird die Verschiebung des IRAS-Signals bei den unterschiedlichen Dotierungsmaterialien verglichen, so zeigt sich, dass sich die Signale bei verschiedenen Zinkkonzentrationen im Gitter (vgl. Abbildung 66, S. 94) ab einem Verhältnis von $\text{Zn}/\text{Co}=0,2$ nicht verschieben und somit auch kein Einfluss des insertierten Zink auf die Gitterparameter erkennbar ist. Nach *Wei et al.*^[8] gibt es somit keine Bevorzugung der Substitution von oktaedrisch oder tetraedrisch gebundenen Co-Ionen ab diesem Zinkanteil, die Zinkinsertion verläuft unselektiv. Bis zu einem Verhältnis von $\text{Zn}/\text{Co}=0,2$ wird die oktaedrische Koordination bevorzugt durch Zink substituiert. Die IRAS-Spektren chromdotierter Spinellschichten (vgl. Abbildung 79, S. 106) zeigen eine deutliche Verschiebung der Signalmaxima mit steigendem Chromanteil. $\tilde{\nu}_1(\text{LO})$ verschiebt sich hierbei zu höheren Wellenzahlen, während sich $\tilde{\nu}_1(\text{TO})$ in Richtung der niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Nach *Wei et al.*^[8] kann auf eine Beeinflussung der Substitution von tetraedrisch gebundenen Co-Ionen geschlossen werden, da sich die Signale bei $\tilde{\nu}_1 \approx 660 \text{ cm}^{-1}$ verschieben. Wird die Verschiebung der IRES-Signale bei ca. 650 cm^{-1} von zink- und chromdotierten Schichten bei $T=220 \text{ °C}$ verglichen, so ergibt sich Abbildung 82:

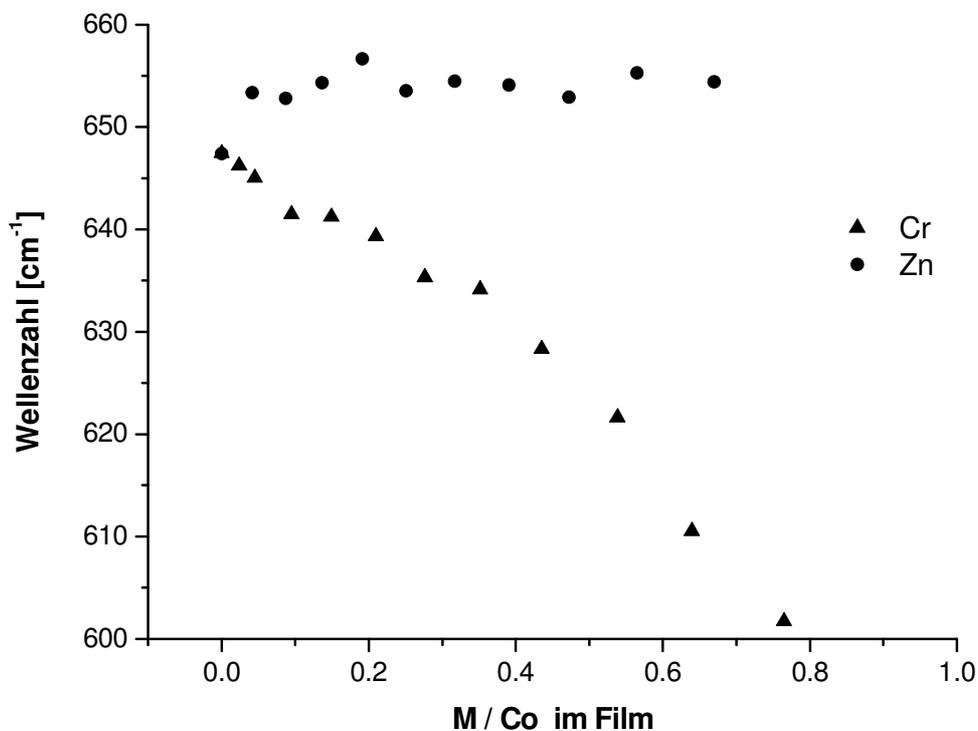


Abbildung 82: Vergleich der Verschiebung der Wellenzahlen eines Spinellsignals bei der IRES mit verschiedenen Dotierungsmaterialien bei 200 °C.

Es fällt auf, dass die Verschiebung bei Zinkinsertion entgegen dem Trend bei Insertierung des Chroms mit steigendem Zinkanteil x zu höheren Wellenzahlen hin erfolgt. Dies ist eventuell auf die Insertierung von H_3O^+ - und OH^- -Ionen in das Spinellgitter zurückzuführen, wie unter anderem von *Kustova et al.* in der Literatur^[118] beschrieben wurde und welche das Spinellgitter stabilisiert und aufweitet. Dies konnte mit den verwendeten Analysemethoden weder bestätigt noch widerlegt werden. Die parallele Anwesenheit von amorphem Monoxid und kristallinem Spinell mit differierendem Dotierungsmetallanteil konnte dagegen mit XRD und IR-Spektroskopie bei den Schichten mit einem Verhältnis $\text{M}/\text{Co} < 0,78$ ausgeschlossen werden.

5.4 Eigenschaften der Schichten

Ziel dieses Kapitels ist es, die Eigenschaften der verschiedenen Schichten miteinander und mit der Literatur zu vergleichen. Es werden Eigenschaften wie die thermische Stabilität der Schichten, die Reduzier- und Reoxidierbarkeit und die (spezifische) Leitfähigkeit der Schichten anhand von IR- und Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Dazu wurde die IRES für die Analyse der Redoxeigenschaften und der thermischen Stabilität genutzt. Anhand der IRES-Auswertungsmethode wurde es erstmals möglich, unter Verwendung von nur einem beschichteten Substrat *in situ* die Struktur der Schicht zu analysieren und ablaufende Reaktionen, wie den Zusammenbruch des Spinells und Bildung von Kobaltmonoxid (CoO), zu beobachten und auszuwerten.

5.4.1 Thermische Stabilität

Die Effizienz eines Katalysators steigt mit der Temperatur, weshalb eine hohe thermische Stabilität in der Anwendung bevorzugt wird. Messungen an Co_3O_4 -Schichten ergaben Stabilitäten, die im Mittel $T \approx 660 \text{ °C}$ betragen.

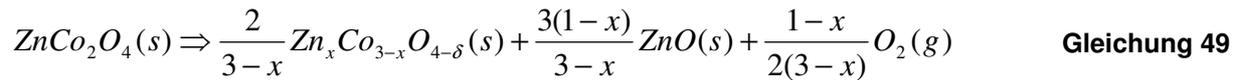
Dotierung mit Zink

Bei zinkdotierten Schichten ergab sich nach Auswertung der erhaltenen Daten das in Abbildung 83 dargestellte Diagramm. Es zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg der thermischen Stabilität bis zu einer Temperatur von $T \approx 860 \text{ °C}$ bei einem Verhältnis von $\text{Zn}/\text{Co} = 0,3$. Es folgt eine konstante Stabilität bis $\text{Zn}/\text{Co} = 0,7$, wonach sie wieder stark abnimmt und bei $\text{Zn}/\text{Co} = 0,9$ nur noch einen Wert von $T \approx 740 \text{ °C}$ aufweist.

Nach *Klissurski et al.*^[42] zerfällt $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-\delta}$ bei $T = 905 \text{ °C}$ zu $(\text{Zn},\text{Co})\text{O} + \text{ZnO} + \text{O}_2$. Bei der TPD von Sauerstoff ist bei 380 °C das Maximum der Desorption erreicht, über 600 °C erfolgt die Bildung von



welches bei 905 °C wie oben gezeigt zerfällt. Die gleichen Ergebnisse beschreiben auch *Piekarczyk et al.*^[151] Es wird Literatur zitiert, wonach die Zersetzung des ZnCo_2O_4 -Spinells an der Luft bei $350\text{-}600 \text{ °C}$ beobachtet worden ist. Die Produkte dieser Reaktion sollen O_2 , ZnO und eine kobaltreiche Spinelloxidphase ($\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$) ($x=0 - 1$) sein, was durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Die Spinellphase repräsentiert hierbei eine *solid solution* von ZnCo_2O_4 und Co_3O_4 , wobei die unterschiedliche Zusammensetzung der *solid solution* durch den variierenden x -Wert in $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ definiert wird.

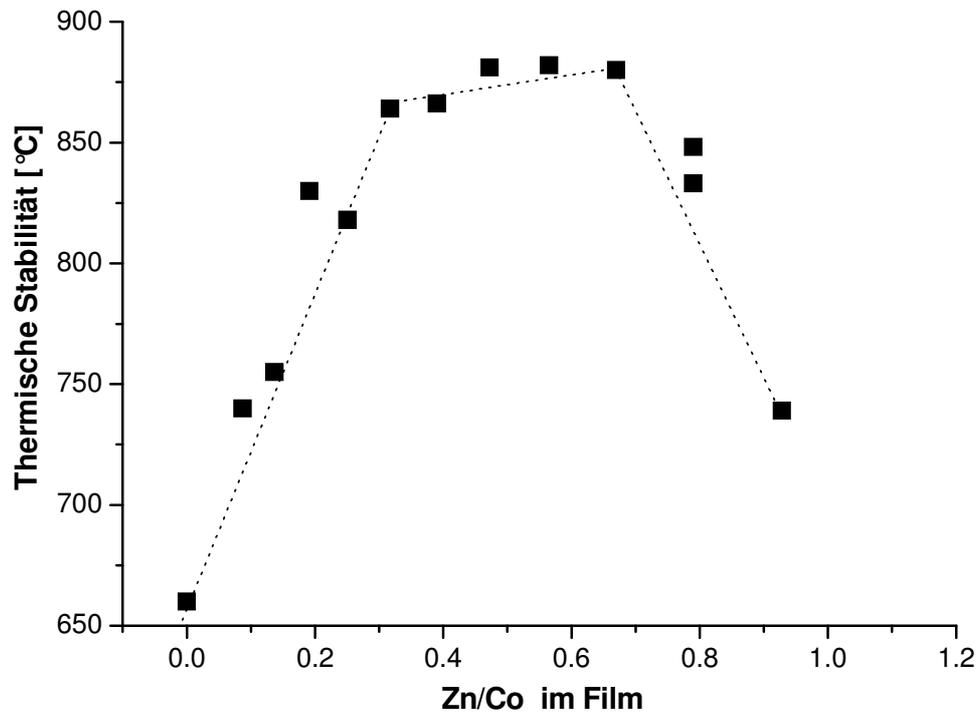


Abbildung 83: Thermische Stabilität von zinkdotierten Co_3O_4 -Schichten.

Bei unseren Untersuchungen haben wir keine Anzeichen dafür festgestellt, dass ZnO (IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 450 \text{ cm}^{-1}$ ^[149] bzw. $\tilde{\nu} \approx 500, 1100, 1650, 2950$ und 3650 cm^{-1} ^[158]) während der Abscheidung oder bei den Stabilitätsmessungen selbst gebildet wurde.

Dotierung mit Chrom

Chromdotierte Kobaltspinellschichten zeigen, wie in Abbildung 84 dargestellt, zuerst einen ansteigenden Trend der thermischen Stabilität auf $T \approx 730 \text{ °C}$, sinken aber ab einem Verhältnis von $\text{Cr}/\text{Co} = 0,7$ wieder bis auf einen Wert von $T \approx 620 \text{ °C}$ bei $\text{Cr}/\text{Co} = 1,1$ ab.

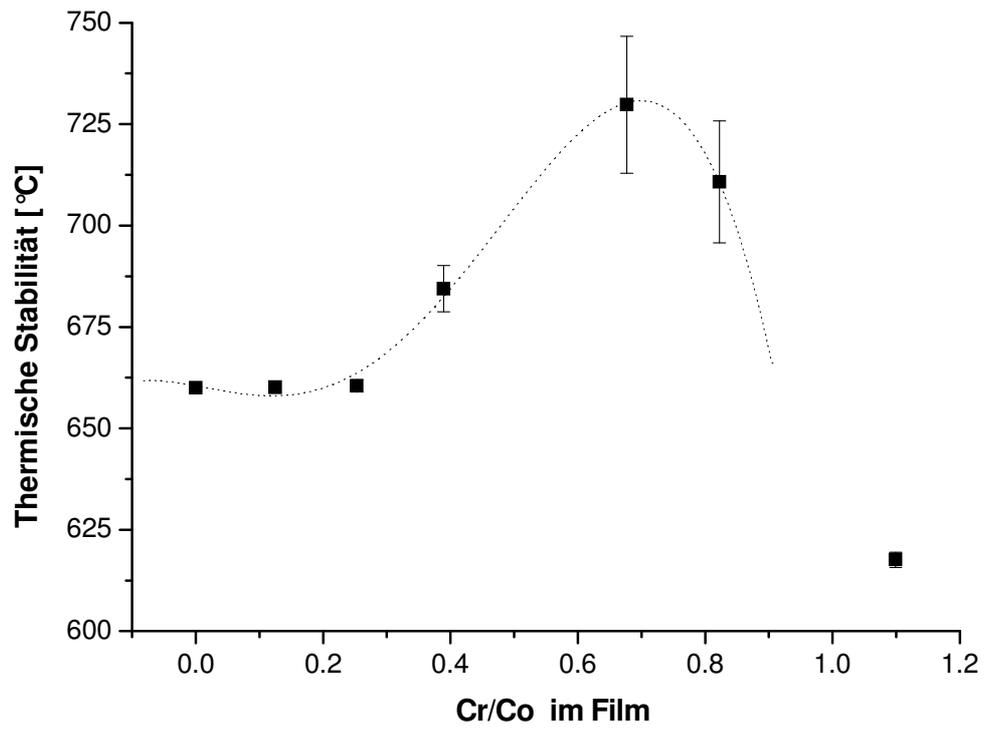


Abbildung 84: Thermische Stabilität von chromdotierten Co_3O_4 -Schichten.

5.4.2 Reduzierbarkeit

Die Redoxeigenschaften und damit die Sauerstoffionenmobilität im Gitter eines Stoffes sind nach Mars-van-Krevelen (vgl. Theorie S. 55) wichtig für dessen katalytische Aktivität. Deshalb wurden im Folgenden die temperaturprogrammierten Reduktionen (TPR) dotierter Co_3O_4 -Spinelle anhand der IRES untersucht. Messungen an Co_3O_4 -Schichten ergaben Reduktionstemperaturen, die im Mittel bei $T \approx 350 \text{ °C}$ lagen.

Dotierung mit Zink

Bei Dotierung mit Zink ist nach einem unmittelbaren Anstieg um $T \approx 30 \text{ °C}$ beim Übergang vom undotierten zum dotierten Gitter ab einem Verhältnis von $\text{Zn/Co} = 0,1$ keine signifikante Änderung der Reduktionstemperatur mehr feststellbar (vgl. Abbildung 85). Sie liegt für zinkdotierte Schichten bei $T \approx 380 \text{ °C}$. Nach *Klissurski et al.*^[42] kollabiert das Spinellgitter von ZnCo_2O_4 bei $T = 330 \text{ °C}$, da Co^{3+} zu Co^{2+} reduziert wird.

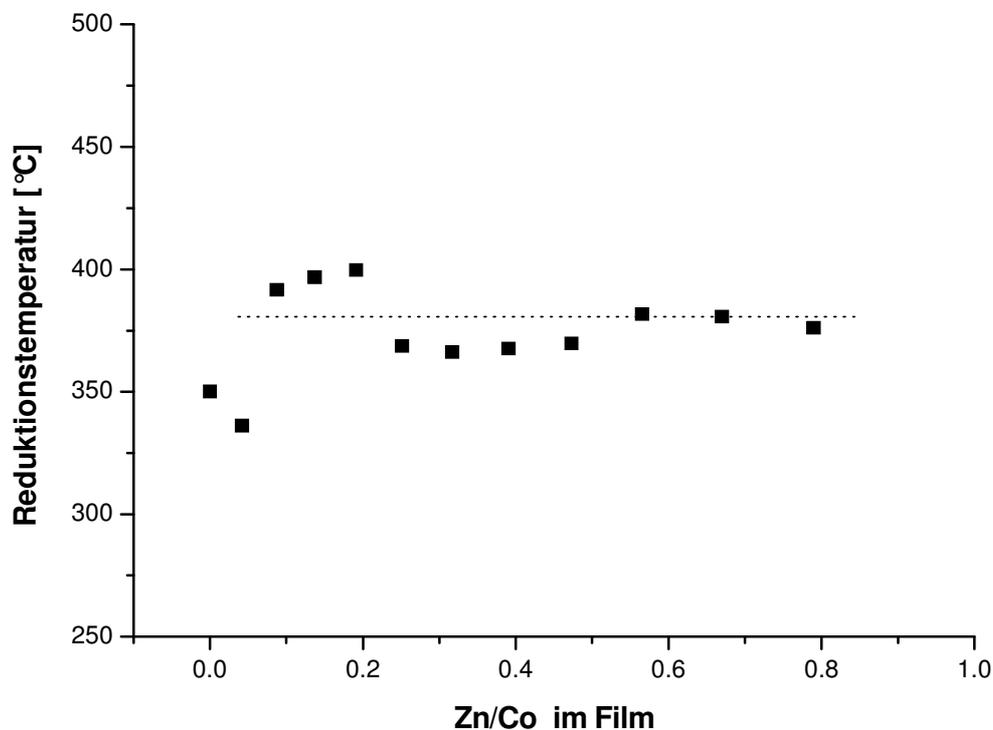


Abbildung 85: Reduktionstemperaturen (TPR) von zinkdotierten Schichten.

Die in Abbildung 85 gezeigten Datenpunkte beziehen sich auf den Zusammenbruch des Spinells und die Zunahme der CoO-Signalintensität. Die Auswertungsmethode entspricht derjenigen bei der Ermittlung der thermischen Stabilität (vgl. S. 67).

Die Insertierung von Zink in das Spinellgitter anhand der PSE-CVD beeinflusst das Reduktionsverhalten der Schicht nicht signifikant.

Dotierung mit Chrom

Bei Dotierung mit Chrom wird ab $\text{Cr/Co}=1,2$ ein ansteigender Trend der Reduktionstemperatur von $T \approx 350$ bis $T \approx 430$ °C mit steigendem Chromanteil erkannt (vgl. Abbildung 86). Die Insertion von Chrom in die Spinellstruktur anhand der PSE-CVD hat bis zu einem Verhältnis von $\text{Cr/Co}=1,2$ keinen signifikanten Einfluss auf die Reduzierbarkeit der Schicht.

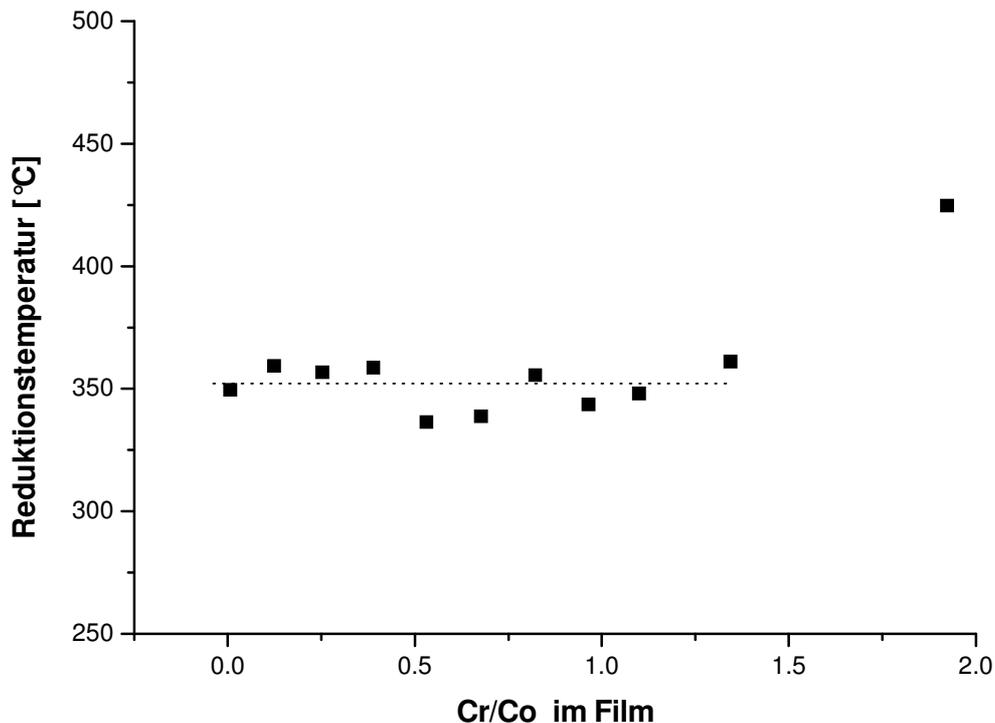


Abbildung 86: Reduktionstemperaturen (TPR) von chromdotierten Schichten.

5.4.3 Reoxidierbarkeit

Die Redox Eigenschaften und damit die Sauerstoffionenmobilität im Gitter eines Stoffes sind nach Mars-van-Krevelen (vgl. Theorie S. 55) wichtig für dessen katalytische Aktivität. Deshalb wurden im Folgenden die Reoxidationstemperaturen dotierter Co_3O_4 -Spinelle anhand der IRES untersucht. Messungen an Co_3O_4 -Schichten ergaben Reoxidationstemperaturen, die im Mittel bei $T \approx 400 \text{ °C}$ lagen.

Dotierung mit Zink

Bei Dotierung mit Zink anhand der PSE-CVD ist keine signifikante Änderung der Reoxidationstemperatur feststellbar, was in Abbildung 87 verdeutlicht wurde.

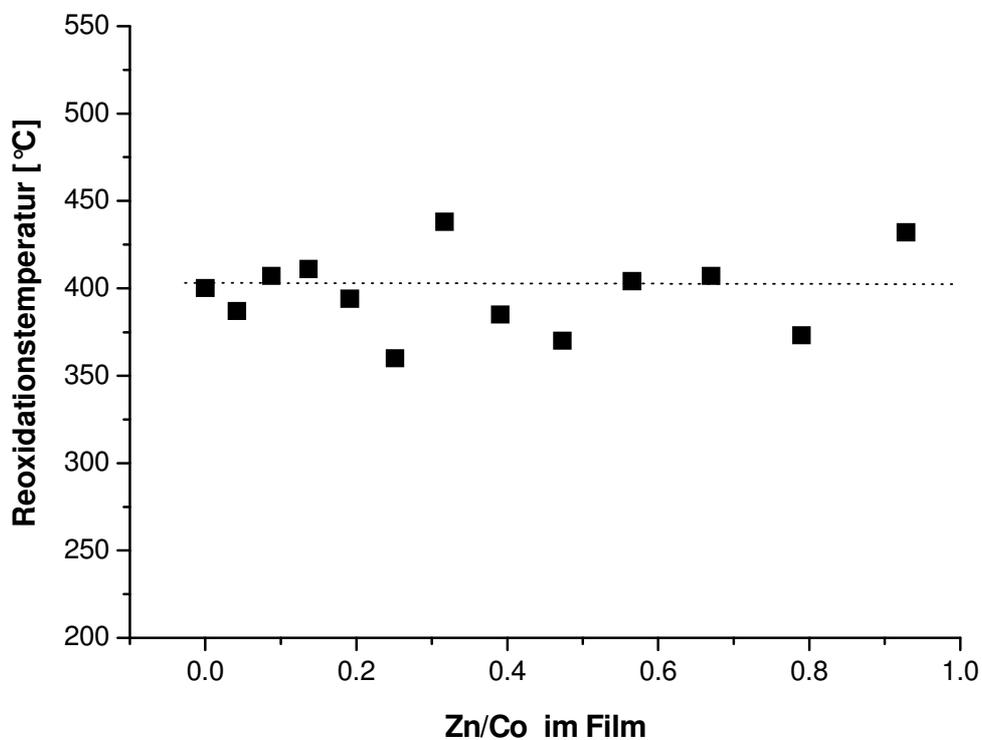


Abbildung 87: Reoxidationstemperaturen (TPO) von zinkdotierten Schichten.

Die Abweichung von der Reoxidationstemperatur undotierter Schichten bei $T \approx 400 \text{ °C}$ beträgt maximal 40 °C . Durch die nahezu konstanten Redoxtemperaturen sollten sich nach Mars-van-Krevelen kaum Änderungen im Katalyseverhalten der dotierten Schichten im Vergleich zu reinen Co_3O_4 -Schichten ergeben.

Dotierung mit Chrom

Die Reoxidationstemperatur der chromdotierten Schichten steigt bis zu einem Wert von $T \approx 500 \text{ °C}$ bei einem Verhältnis von $\text{Cr/Co} = 0,4$ an (vgl. Abbildung 88). Bei

höheren Chromanteilen bleibt sie nahezu konstant. Die Insertierung von Chrom in das Spinellgitter beeinflusst also die Sauerstoffionenmobilität im Gitter bei der Reoxidation im betrachteten Bereich und erhöht diese um $T \approx 100 \text{ °C}$ im Vergleich zum undotierten Gitter. Chromionen im Gitter verlangsamen dadurch die Reoxidation der Schicht verglichen mit reinem Co_3O_4 .

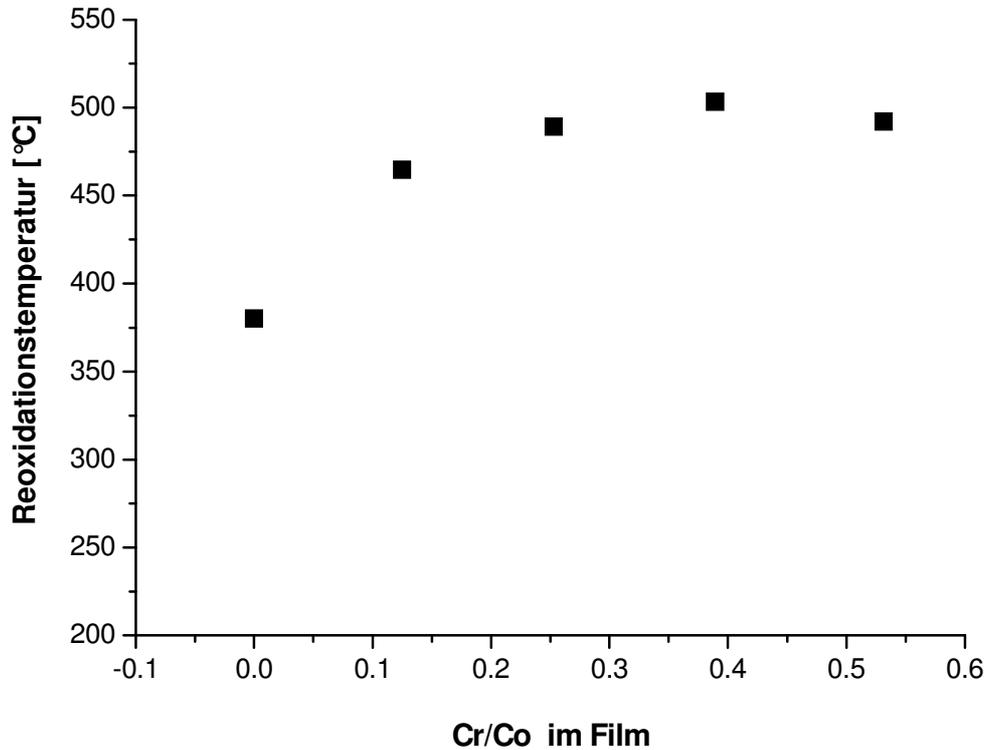


Abbildung 88: Reoxidationstemperaturen (TPO) von chromdotierten Schichten.

5.4.4 Elektrische Leitfähigkeit

Spinelle sind p-Halbleiter, bei denen Fehlstellen für die Leitfähigkeit verantwortlich sind. Diese Defekte entsprechen formal positiver Ladung und ermöglichen den Ladungstransport. Bei einer Katalyse stellt die Defektkonzentration im Gitter ein Maß für die Anzahl an aktiven Zentren dar. Die Leitfähigkeit σ der abgeschiedenen Schichten selbst ist für die katalytische Aktivität nahezu unwichtig. Für andere Anwendungsgebiete der Schichten, z.B. als Elektrodenmaterial, bekommt diese Eigenschaft aber eine große Bedeutung. So können z.B. Nickel-Cobalt-Schichten nicht durch eine erhöhte thermische Stabilität überzeugen, sie weisen allerdings eine viel höhere Leitfähigkeit als undotierte Schichten auf^[161]. Für die spezifische Leitfähigkeit von undotiertem Co_3O_4 veröffentlichten *Cheng et al.*^[95] einen Widerstandswert von $R_{\text{sp}}=14,2 \Omega\text{cm}$. Dies führt zu einer spezifischen Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{sp}}=704 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$. *Elbaydi et al.*^[139] präsentierten dagegen Werte für die spezifische Leitfähigkeit von $3,00 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ (Sol-Gel bei $280 \text{ }^\circ\text{C}$) bis zu $800 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ (Chemische Spraypyrolyse bei 350 bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Schichtdicke von $1,7 \mu\text{m}$).

Spezifische Leitfähigkeit von Co_3O_4 [S/cm] bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	Literatur
$704 \cdot 10^{-4}$	[95]
$3,00 \cdot 10^{-4}$	[139]
$800 \cdot 10^{-4}$	[139]

Tabelle 6: Spezifische Leitfähigkeit von Co_3O_4 in der Literatur.

In dieser Arbeit wurde eine spezifische Leitfähigkeit bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ nach der vier-Punkt-Methode von $\sigma_{\text{sp}}=1079,1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}=0,1 \text{ S/cm}$ ermittelt.

Die spezifische Leitfähigkeit von zinkdotierten Kobaltspinellschichten steigt mit wachsendem Zinkanteil in der Schicht von $\sigma_{\text{sp}}=0,1 \text{ S/cm}$ bis $\sigma_{\text{sp}}=0,9 \text{ S/cm}$ an und ist in Abbildung 89 dargestellt. Die zu Abbildung 89 gehörenden Daten sind in Tabelle 21 im Anhang zusammengefasst. Der für zinkdotierte Schichten ermittelte ansteigende Trend der spezifischen Leitfähigkeit mit zunehmendem Zinkanteil im Gitter und deren Größenordnung entspricht dem in der Literatur von *Kim et al.*^[157] präsentierten Wert bei $\text{Zn/Co}=0,5$ (ZnCo_2O_4) von $\sigma_{\text{sp}}=1,8 \text{ S/cm}$. Die Insertion von Zink erhöht dementsprechend die Defektkonzentration im Gitter im betrachteten Bereich.

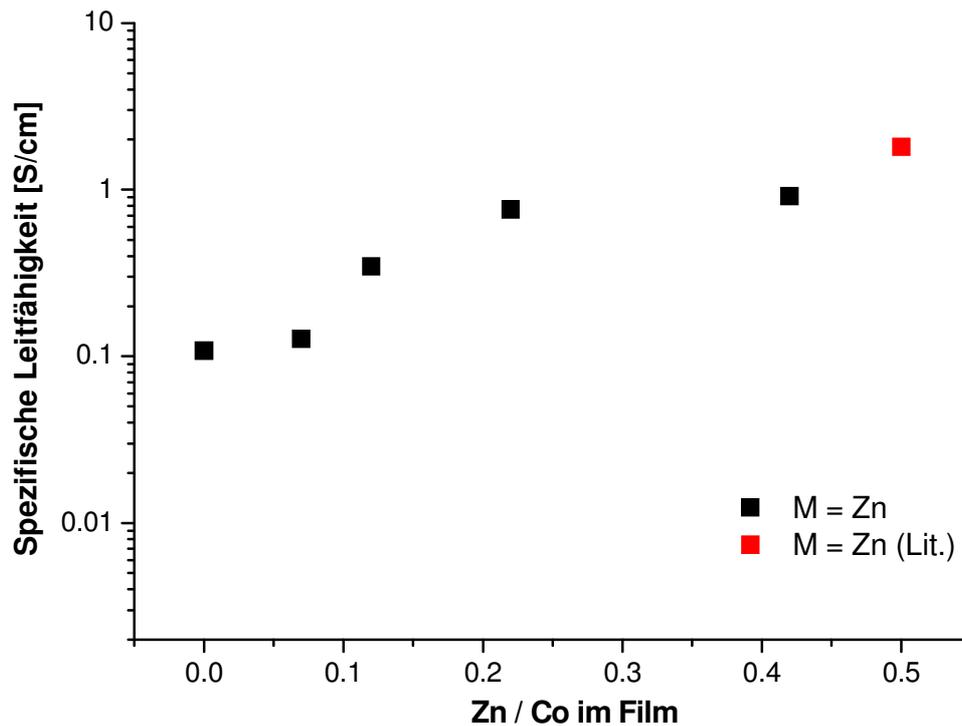


Abbildung 89: Spezifische Leitfähigkeit von zinkdotierten Kobaltspinellschichten (Lit.=[157]).

Die spezifische Leitfähigkeit von chromdotierten Kobaltspinellschichten nimmt – entgegen den Erwartungen – mit steigendem Chromanteil im Film ab. In Abbildung 90 ist der Verlauf dargestellt. In Tabelle 22 im Anhang sind die Daten zu Abbildung 90 aufgelistet. Die Insertierung von Chrom in das Spinellgitter senkt somit die Konzentration von Ladungsträgern oder ihrer Mobilität im Gitter ab.

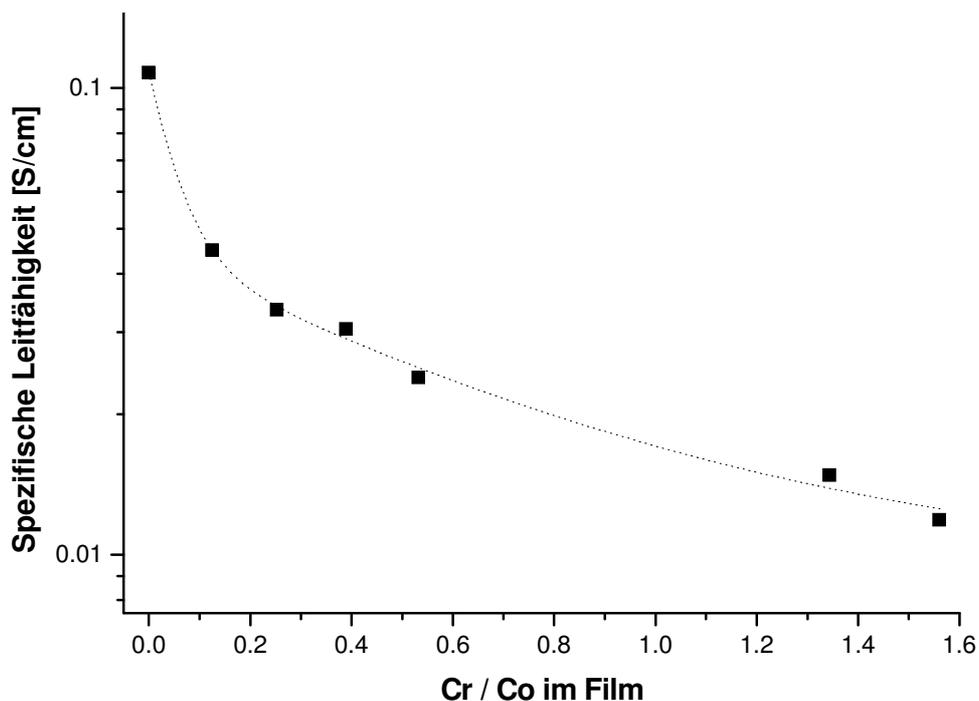


Abbildung 90: Spezifische Leitfähigkeit von chromdotierten Kobaltspinellschichten.

5.4.5 Übersicht der Eigenschaften

Thermische Stabilität

Im Vergleich zeigt sich, dass Zink und Chrom zwei Dotierungsmaterialien sind, die die Stabilität der Schichten erhöhen (vgl. Abbildung 91). Es war möglich, die Stabilität der Kobaltspinnellschichten durch Zinkdotierung in einem Bereich von $Zn/Co=0,3$ bis $Zn/Co=0,7$ um ca. 200 °C zu erhöhen, während bei Chromdotierung die thermische Stabilität im Bereich bis $Cr/Co=0,7$ um ca. 70 °C erhöht werden konnte. Der hohe Stabilitätsgewinn ist bei der Zinkdotierung vermutlich auf die Insertion von H_3O^+ - und OH^- -Ionen zurückzuführen, die das Gitter stabilisieren^[118].

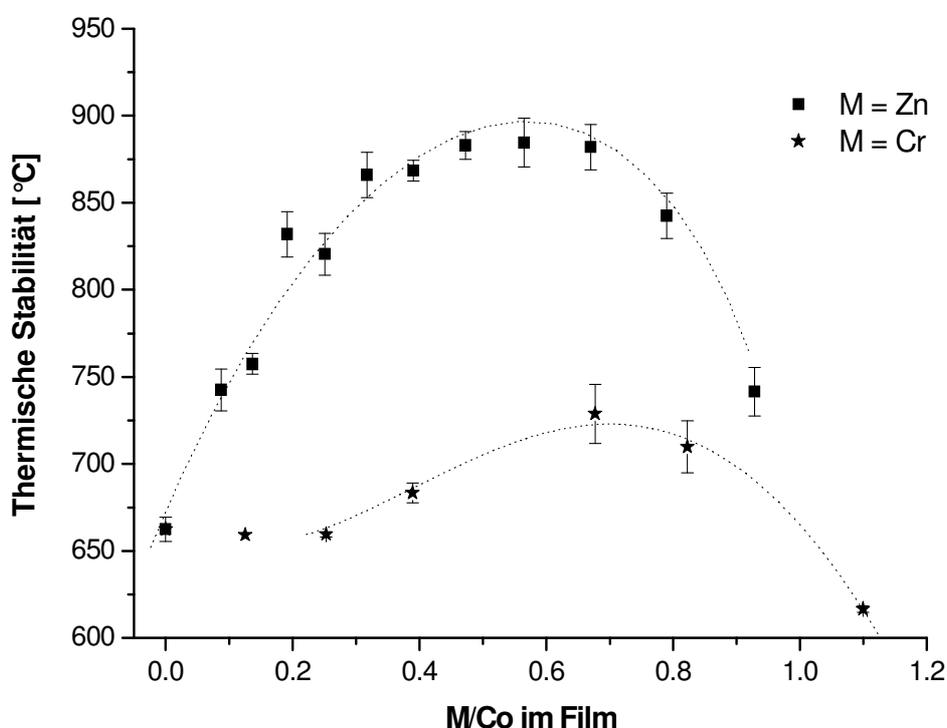


Abbildung 91: Thermische Stabilität der dotierten Schichten im Vergleich.

Reduktionstemperatur

Werden die verschiedenen Dotierungsmetalle miteinander verglichen (vgl. Abbildung 92), so fällt bei der Reduktionstemperatur bei Verhältnissen von $M/Co=0$ bis $M/Co=1,0$ auf, dass chrom- und zinkdotierte Schichten eine nahezu konstante Reduktionstemperatur aufweisen. Zinkdotierte Spinnellschichten zeigen im Verhältnisbereich bis $M/Co=1,0$ eine geringfügig erhöhte Reduktionstemperatur, während Chromdotierung die Reduktionstemperatur im Mittel bei der von reinen Kobaltoxid-

schichten belässt. Die Abweichungen vom Eichwert betragen in diesem Bereich höchstens 40 °C.

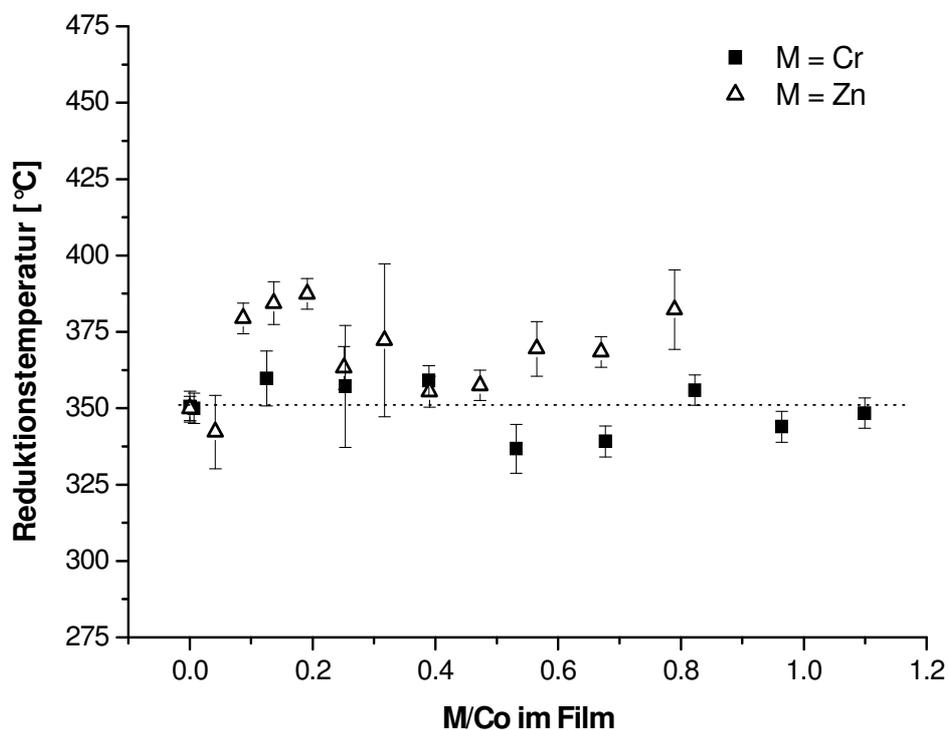


Abbildung 92: Reduktionstemperaturen in Abhängigkeit von der Schichtstöchiometrie.

Reoxidationstemperatur

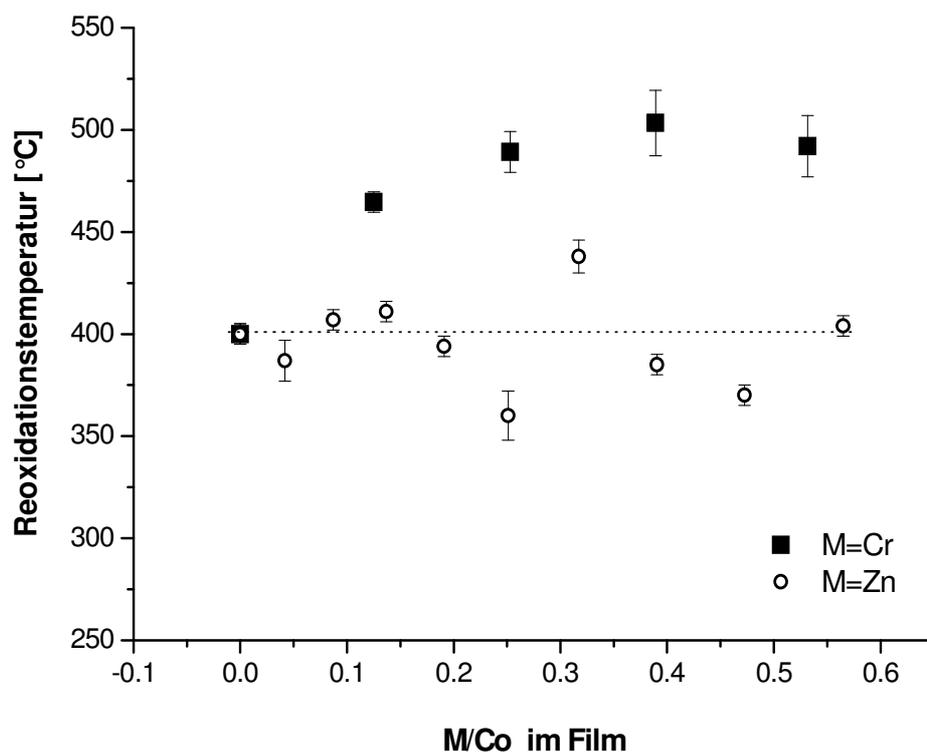


Abbildung 93: Reoxidationstemperaturen in Abhängigkeit von der Schichtstöchiometrie.

Im Vergleich in Abbildung 93 zeigt sich, dass bei der Insertion von Zink in das Kobaltspinelgitter die Reoxidationstemperaturen nahezu konstant bleiben.

Bei einer Chromdotierung steigt die Reoxidationstemperatur an, die Sauerstoffionen-Insertion in die Schicht wird erschwert.

spezifische Leitfähigkeit σ_{sp}

Abschließend zeigt sich anhand von Abbildung 94, dass eine Zinkinsertion eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit verursacht. Die Dotierung mit Chrom erniedrigt die spezifische Leitfähigkeit der Kobaltspinellschichten mit steigendem Chromanteil im Gitter. Die Insertion von Chrom senkt somit die Konzentration von Ladungsträgern oder ihrer Mobilität im Gitter ab, während eine Zinkdotierung die Konzentration erhöht.

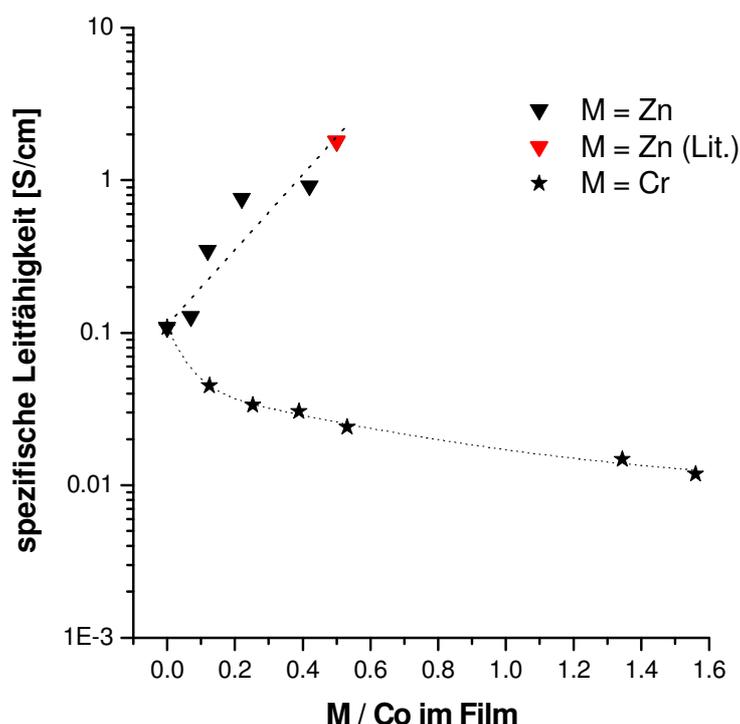


Abbildung 94: Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von dotierten Co_3O_4 -Schichten
(ermittelt nach der vier-Punkt-Methode).

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte erfolgreich ein neues Darstellungsverfahren zur Herstellung von polykristallinen Dünnschichten aufgebaut und angewendet werden. Dabei handelt es sich um das PSE-CVD-Verfahren (Pulsed Spray Evaporation CVD-Verfahren), das eine direkte Flüssigkeitsanlieferung der Precursoren mit einer piezoelektrisch gesteuerten, gepulsten Einspritzung verbindet. Der Abscheidungsreaktor ist dabei ein herkömmlicher Kaltwand-CVD-Reaktor. Die Vorteile der neu entwickelten Darstellungsmethode gegenüber der Dual-Precursor-CVD^[1] liegen bei einer Dotierung der Co_3O_4 -Schichten mit Zink vor allem in der Anhebung des Zinkhaftkoeffizienten und somit in einer deutlichen Erleichterung des Schichtwachstums. Die Haftkoeffizienten der Dotierungsmetalle Zink und Chrom sind hierbei im Verhältnis größer als der Haftkoeffizient des Kobalts. Weitere Vorteile liegen in der direkten Precursoranlieferung, sowie in der Möglichkeit, die Stöchiometrie der Schicht bereits in der Precursorenlösung einzustellen. Der eingespritzte Precursor wird direkt verdampft und ermöglicht somit einen ressourcenschonenden Precursorenumsatz während der Reaktion. Dies ermöglicht zudem deutlich höhere Wachstumsraten als zuvor. In vielen Fällen sind mit der neuen Methode auch Abscheidungen bei niedrigen Temperaturen möglich. Die abgeschiedenen Schichten weisen eine hohe Reinheit bis zu einer Stöchiometrie von $\text{M}/\text{Co} > 0,5$ auf.

Mittels der neu aufgebauten Darstellungsmethode war es möglich, reine und dotierte Kobaltspinellschichten auf Glas- und Metallsubstraten, ausgehend von einer Mischung von in Ethanol gelösten Acetylacetonaten abzuscheiden. Es wurden erfolgreich zink- und chromdotierte Schichten mit Wachstumsraten zwischen 1 und 2 nm/min bei einer Reaktortemperatur von 500 °C dargestellt. Die Wachstumsrate der zinkdotierten Schichten konnte im Vergleich zu mit Dual-Precursor-CVD^[1] bei 500 °C und ähnlichen Bedingungen abgeschiedenen Schichten unter Verwendung der PSE-CVD zum Teil verdoppelt werden. Die dotierten Schichten wurden mittels XRD, EDX, REM und gravimetrisch untersucht.

Anhand von XRD-Untersuchungen zeigt sich, dass eine direkte Aufweitung des Spinellgitters durch Zinkinsertion von $a=8,09 \text{ \AA}$ (Co_3O_4) auf $a=8,13 \text{ \AA}$ bei der PSE-CVD auftritt, während die Gitterkonstante bei Dual-Precursor-CVD linear ansteigt^[1]. Auch wird deutlich, dass bei einer Stöchiometrie von $\text{Zn}/\text{Co} > 0,78$ neben der Spinellphase noch kristallines Zinkoxid (ZnO), sowie undotiertes Spinell und ab

Zn/Co > 1,521 auch Kobaltoxid (CoO) gebildet wird. Im Vergleich zur Dual-Precursor-CVD weisen die Schichten eine niedrigere Mikrospannung im Gitter und eine höhere Kristallitgröße auf. Der Trend mit steigendem Zinkanteil ist bei beiden Methoden gleich. Eine Zinkdotierung verursacht bei der PSE-CVD eine Zunahme der Mikrospannung mit steigendem Zinkanteil. Sie variiert hierbei von $\epsilon_{\text{Str}} \approx 0,008\%$ bis $\epsilon_{\text{Str}} \approx 0,013\%$ bei einem Anstieg des Zn/Co-Verhältnisses von 0 auf 0,6. Die Kristallitgröße D zeigt bis zu einem Wert von Zn/Co = 0,6 eine lineare Abnahme von $D \approx 130$ nm bis $D \approx 70$ nm.

Alle dargestellten chromdotierten Schichten weisen bis zu einem Verhältnis von Cr/Co = 9,345 nur XRD-Signale der Spinellstruktur auf. Es zeigt sich eine Verschiebung der Signalmaxima mit steigendem Chromanteil zu niedrigeren Θ -Werten. Chromdotierte Schichten zeigen einen kontinuierlichen Anstieg der Gitterkonstante von $a = 8,09$ Å (Co_3O_4) bis zu einem Wert von $a = 8,33$ Å bei Cr/Co = 2,0. Die Kristallitgröße D nimmt mit steigendem Chromanteil in der Schicht bis zu einem Verhältnis von Cr/Co = 1,5 kontinuierlich ab. Bei höheren Verhältnissen ist die Größe nahezu konstant. Die Mikrospannung ϵ_{Str} steigt bei Insertion von Chrom bis zu einem Verhältnis von Cr/Co = 1,5 linear an. Bei höheren Verhältnissen verbleibt die Spannung des Gitters bei einem Wert von $\epsilon_{\text{Str}} \approx 0,023\%$. Es zeigt sich, dass bis zu einem Verhältnis im Film von Cr/Co = 0,5 eine konstante Steigerung des Chromanteils der Filmzusammensetzung mit steigendem Anteil im Precursorgemisch vorliegt. Oberhalb von Cr/Co = 0,5 wird Chrom etwas langsamer in das Gitter insertiert. Die Farbe der Schichten wechselt mit steigendem Chromanteil von braun (orange/rot) über gelb-grün zu grün, was einer sichtbaren Wellenlängenverschiebung von $\lambda \approx 700$ nm über $\lambda \approx 580$ nm zu $\lambda \approx 550$ nm entspricht. Ein Wechsel von oktaedrisch gebundenen Co^{2+} -Ionen zu tetraedrisch gebundenen Co^{2+} -Ionen verursacht nach *Noguchi et al.*^[7] einen Farbwechsel von braun nach grün-blau.

Die Vibrationsfrequenzen des Spinellgitters werden anhand der *in situ* IRES (Infrarot-Emissionsspektroskopie) beobachtet. Durch die Insertion von Zink wird das Spinellsignal-Maximum im IRES-Spektrum kaum verändert. Ebenfalls zeigt sich eine mit steigendem Zinkanteil gleich bleibende schwarz-braune Färbung der Schicht, die auf eine Beibehaltung der Absorptionswellenlänge hindeutet. Bei chromdotierten Schichten wird eine deutliche Verschiebung der Spinellsignal-Maxima bei der IRES erkannt. Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums bewirkt eine Farbänderung bei den betrachteten Schichten. Die Maxima bei $\tilde{\nu}_1 \approx 650$ cm^{-1} verschieben sich mit

steigendem Chromanteil bis zu einem Verhältnis von Cr/Co=2,0 kontinuierlich zu niedrigeren Wellenzahlen hin. Es fällt eine Änderung des Trends bei Cr/Co \approx 2,0 auf, bei der sich die Verschiebung des Signalmaximums verlangsamt.

Bei einer Auftragung der Signalmaxima der IRAS-Spektren (Infrarot-Reflektionsspektroskopie) bei verschiedenen Zinkkonzentrationen im Gitter wird deutlich, dass sich die Signale $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ ab einem Verhältnis von Zn/Co=0,2 nicht verschieben und somit auch kein Einfluss des insertierten Zink auf die Gitterparameter erkennbar ist. Nach *Wei et al.*^[8] gibt es somit keine Bevorzugung der Substitution von oktaedrisch oder tetraedrisch gebundenen Co-Ionen, die Zinkinsertion verläuft ab Zn/Co=0,2 unselektiv. Die IRAS-Spektren chromdotierter Spinellschichten zeigen eine deutliche Verschiebung der Signalmaxima mit steigendem Chromanteil. Hierbei verschieben sich die Maxima nicht in eine Richtung, sondern $\tilde{\nu}_1$ (LO) verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen, während sich $\tilde{\nu}_1$ (TO) in Richtung von niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Es lässt sich eine Verschiebung bei $\tilde{\nu}_1 \approx 660 \text{ cm}^{-1}$ bis zu einem Verhältnis von Cr/Co=1,5 beobachten. Bei höheren Cr-Anteilen wird der Trend noch deutlicher. Nach *Wei et al.*^[8] kann auf eine Beeinflussung der Substitution von tetraedrisch gebundenen Co-Ionen geschlossen werden. Aufgrund fehlender Vergleichsmöglichkeiten mit den $\tilde{\nu}_2$ -Signalen, kann keine Aussage über eine Bevorzugung getroffen werden.

Für die thermische Stabilität von Co₃O₄-Dünnschichten wurde anhand der *in situ* IRES (Emissions-FT-IR-Messung) eine Temperatur von T \approx 660 °C ermittelt. Bei zinkdotierten Schichten zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg der thermischen Stabilität bis zu einer Temperatur von T \approx 860 °C bei einem Verhältnis von Zn/Co=0,3. Es folgt eine konstante Stabilität bis Zn/Co=0,7, wonach die Stabilität abnimmt und bei Zn/Co=0,9 noch eine thermische Stabilität von T \approx 740 °C aufweist. Chromdotierte Kobaltoxid Spinellschichten zeigen zuerst einen ansteigenden Trend der thermischen Stabilität auf T \approx 730 °C, sinken aber ab einem Verhältnis von Cr/Co=0,7 wieder bis auf einen Wert von T \approx 620 °C bei Cr/Co=1,1 ab. Bei Verhältnissen Cr/Co>0,9 ist die thermische Stabilität der chromdotierten Schichten somit niedriger als die von undotierten Kobaltoxid Spinellschichten.

Nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus braucht ein Katalysator verfügbare Sauerstoffionen, um an einer katalytischen Reaktion teilzunehmen. O²⁻-Ionen werden dabei abgegeben, um den Reaktanden zu oxidieren, wonach der reduzierte

Katalysator wieder reoxidiert wird. Aus diesem Grund ist die Redox-Fähigkeit des Katalysators in dieser Arbeit im Einzelnen untersucht worden.

Für die Reduzierbarkeit von Co_3O_4 -Schichten zu CoO in H_2 -Atmosphäre wurde anhand der *in situ* IRES eine Anfangstemperatur von $T \approx 350$ °C ermittelt. Bei Dotierung mit Zink und Chrom ist keine signifikante Änderung der Reduktionstemperatur feststellbar. Folglich behindert eine Insertion von Zink oder Chrom die Reduktion der Spinellstruktur nicht.

Für die Reoxidierbarkeit von CoO zu Co_3O_4 wurde anhand der *in situ* IRES in Sauerstoff-Atmosphäre eine Anfangstemperatur von $T \approx 400$ °C ermittelt. Eine Insertion von Zink in das Kobaltoxid-Gitter hat keinen Einfluss auf die Reoxidierbarkeit des Monoxids, wohingegen Cr-Dotierung die Reoxidationstemperatur um ein Maximum von 100 °C bei einem Verhältnis von $\text{Cr}/\text{Co}=0,4$ erhöht. Chromdotierung erschwert also den erneuten Einbau der Sauerstoffionen in das reduzierte Gitter und somit die Reoxidation der Schichten zum Spinellgitter. Es ist einleuchtend, dass Zn-Dotierung keinen Einfluss auf die Redox-Fähigkeiten ausüben kann, da Zink während der Reaktionen nur in der Oxidationsstufe Zn^{2+} vorkommt, während Chrom als Cr^{2+} und Cr^{3+} vorliegen kann.

Die Leitfähigkeit einer Schicht ist ein Maß für die Anzahl oder Stabilität von Fehlstellen im Gitter. Co_3O_4 ist ein p-Halbleiter, wobei das Fehlen von O^{2-} -Ionen (Loch, Defekt) einen positiven Ladungsträger darstellt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde eine spezifische Leitfähigkeit undotierter Co_3O_4 -Schichten bei 25 °C von $\sigma_{\text{sp}}=0,1$ S/cm nach der vier-Punkt-Methode erhalten. Zinkdotierung verursacht einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von 0,1 auf 0,9 S/cm, der mit einem Anstieg der Defektkonzentration im Gitter verbunden ist. Im Gegensatz zu Zink, bedingt die Chromdotierung des Spinells eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Die Insertion von Chrom senkt somit die Konzentration von Ladungsträgern oder ihrer Mobilität im Gitter ab.

In dieser Arbeit wurde erfolgreich eine neue Darstellungsmethode reiner und dotierter Kobaltspinellschichten etabliert. Generell eignet sich die neue PSE-CVD sehr gut zur Darstellung von dünnen Schichten mit kontrollierter Stöchiometrie und Phasenstruktur. Dies vereinfacht die detaillierte Untersuchung von katalytischen Materialien in einer modell-planaren oder angewandt-monolitischen Form.

Die *in situ* Emissions-FT-IR-Messung (IRES) stellt eine sehr sensitive Methode zur Analyse des Temperaturverhaltens fester Materialien dar. Somit war es erstmals

möglich, Reduktions- und Oxidationsvorgänge katalytischer Schichten während der Reaktionen zu beobachten und zu bewerten.

Dieses in der vorliegenden Arbeit ebenfalls konstruierte, aufgebaute und getestete neue Prüfverfahren ermöglicht die sorgfältige Untersuchung der thermischen Eigenschaften von planaren Modell-Katalysatoren mit geringer Oberfläche.

7 Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit neu aufgebaute Abscheidungsmethode von Dünnschichten bietet viele Optimierungsmöglichkeiten für Abscheidungen anderer Spinellschichten. Zudem können noch weitere Dotierungsmaterialien in der hier an Zink und Chrom gezeigten Weise in das Co_3O_4 -Gitter insertiert werden.

Zukünftig kann die PSE-CVD-Methode auch für die Abscheidung von Perovskit-Systemen getestet und optimiert werden.

Die in dieser Arbeit konstruierte und erstmals an Redoxreaktionen getestete *in situ* Emissions-FT-IR-Spektroskopie-Zelle kann für die Beobachtung von Verbrennungsprozessen herangezogen werden. Dazu gehören insbesondere die Verbrennungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen unter Realbedingungen.

Einzelheiten des apparativen Aufbaus des Abscheidungsreaktors und der Emissions-IR-Zelle können in Zukunft verbessert und standardisiert werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Feldmann, J. Charakterisierung von durch CVD hergestellten $Zn_xCo_{3-x}O_4$ -Schichten. 2004.
- [2] Primärenergieverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland . Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie . 2008.
- [3] Ferreira, T.A.S., Waerenborgh, J.C., Mendonca, M.H.R.M., Nunes, M.R., & Costa, F.M. (2003) Structural and morphological characterization of $FeCo_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sciences*, **5**, 383-392.
- [4] Klissurski, D.G. & Uzunova, E.L. (2003) Cation-deficient nano-dimensional particle size cobalt-manganese spinel mixed oxides. *Applied Surface Science*, **214**, 370-374.
- [5] Bahlawane, N., Rivera, E.F., Kohse-Hoinghaus, K., Brechling, A., & Kleinberg, U. (2004) Characterization and tests of planar Co_3O_4 model catalysts prepared by chemical vapor deposition. *Applied Catalysis B-Environmental*, **53**, 245-255.
- [6] Bahlawane, N. (2006) Kinetics of methane combustion over CVD-made cobalt oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, **67**, 168-176.
- [7] Noguchi, S. & Mizuhashi, M. (1981) Optical properties of Cr---Co oxide films obtained by chemical spray deposition: Substrate temperature effects. *Thin Solid Films*, **77**, 99-106.
- [8] Wei, X., Chen, D., & Tang, W. (2007) Preparation and characterization of the spinel oxide $ZnCo_2O_4$ obtained by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, **103**, 54-58.
- [9] Kohlendioxid. Umweltlexikon-online . 2008.
- [10] Kohlenmonoxid. Umweltlexikon-online . 2008.
- [11] Holleman & Wiberg (1995) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [12] Stickoxide. Umweltlexikon-online . 2008.
- [13] Methan. Umweltlexikon-online . 2008.
- [14] Forster, P. & Ramaswamy, V. *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 212. 2007. Cambridge, New York, Cambridge University Press.
- [15] Russ. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie . 2008.

- [16] Rußpartikel moderner Dieselmotoren giftiger. Scinexx - Das Wissensmagazin . 2008. Heidelberg, Düsseldorf, Springer-Verlag, MMCD New Media.
- [17] Kyoto-Protokoll. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie . 2008.
- [18] Hagen,J. (1996) *Technische Katalyse - Eine Einführung*. VCH, Weinheim.
- [19] BASF-Finanzbericht 2007. 2008.
- [20] Platin-Rally vor dem Ende? Frankfurter Allgemeine - FAZ.NET . 2005.
- [21] Diese Zertifikate profitieren vom Platin-Preis. Welt Online - Finanzen . 2008.
- [22] Rhodium-Preis steigt auf Allzeithoch. Handelsblatt.com - Finanzen . 2008.
- [23] Alifanti,M. & Auer,R. (2003) Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning. *Applied Catalysis B-Environmental*, **41**, 71-81.
- [24] Batiot-Dupeyrat,C. (2005) CO₂ reforming of methane over LaNiO₃ as precursor material. *Cat. Today*, **107-108**, 474-480.
- [25] Huang,L. & Bassir,M. (2005) Reducibility of Co³⁺ in perovskite-type LaCoO₃. *Applied Surface Science*, **243**, 360-375.
- [26] Lee,S.H. & Lee,J.Y. (2006) Complete oxidation of methane and CO at low temperature over LaCoO₃. *Cat. Today*, **117**, 376-381.
- [27] Martinez-Ortega,F. & Batiot-Dupeyrat,C. (2000) Methane catalytic combustion on La-based perovskite catalysts. *Surface Chemistry and Catalysis*, **4**, 49-55.
- [28] Simonot,L., Garin,F., & Maire,G. (1997) A comparative study of LaCoO₃ and Co₃O₄. *Applied Catalysis B-Environmental*, **11**, 167-179.
- [29] Song,K.-S. & Cui,H.X. (1999) Catalytic combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}M_xMnO₃ perovskites. *Cat. Today*, **47**, 155-160.
- [30] Angelov,S., Zhecheva,E., & Tyuliev,G. (1987) Reactivity of Cuxco₃-Xo₄ Spinel Oxides (0 Less-Than-Or-Equal-to X Less-Than 1) to Carbon-Monoxide Reduction. *Reactivity of Solids*, **3**, 57-65.
- [31] Angelov,S., Mehandjiev,D., Piperov,B., Zarkov,V., Terleckibaricevic,A., Jovanovic,D., & Jovanovic,Z. (1985) Carbon-Monoxide Oxidation on Mixed Spinels Cuxco₃-Xo₄ (0-Less-Than-X-Less-Than-1) in the Presence of Sulfur-Compounds. *Applied Catalysis*, **16**, 431-437.
- [32] Busca,G., Daturi,M., Finocchio,E., Lorenzelli,V., Ramis,G., & Willey,R.J. (1997) Transition metal mixed oxides as combustion catalysts: preparation, characterization and activity mechanisms. *Catalysis Today*, **33**, 239-249.
- [33] Chellam,U., Xu,Z.P., & Zeng,H.C. (2000) Low-temperature synthesis of MgxCo_{1-x}Co₂O₄ spinel catalysts for N₂O decomposition. *Chemistry of Materials*, **12**, 650-658.

- [34] Christoskova,S., Stojanova,M., Georgieva,M., & Mehandzhiev,D. (1997) Study on the thermal stability of a high Co-oxide used as low-temperature catalyst and oxidant for complete oxidation. *Thermochimica Acta*, **292**, 77-83.
- [35] El Shobaky,G.A., Selim,M.M., & Hewaidy,I.F. (1980) The catalytic oxidation of carbon monoxide on cobalt oxide. *Surface Technology*, **10**, 55-63.
- [36] El Shobaky,G.A., Hewaidy,I.F., & El Nabarawy,T. (1980) A study of the influence of thermal treatment of the catalyst on the catalytic oxidation of CO on Co₃O₄. *Surface Technology*, **10**, 311-319.
- [37] Fortunato,G., Oswald,H.R., & Reller,A. (2001) Spinel-type oxide catalysts for low temperature CO oxidation generated by use of an ultrasonic aerosol pyrolysis process. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 905-911.
- [38] Froehlich,F., Burckhardt,W., Seifert,F., & Schwefer,M. (2002) Catalytic combustion of gaseous emissions by base metal oxides with perovskite and spinel structure. *Industrial Ceramics*, **22**, 44-46.
- [39] Girardon,J.S., Lermontov,A.S., Gengembre,L., Chernavskii,P.A., Griboval-Constant,A., & Khodakov,A.Y. (2005) Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*, **230**, 339-352.
- [40] Haneda,M., Kintaichi,Y., Bion,N., & Hamada,H. (2003) Alkali metal-doped cobalt oxide catalysts for NO decomposition. *Applied Catalysis B-Environmental*, **46**, 473-482.
- [41] Jansson,J., Palmqvist,A.E.C., Fridell,E., Skoglundh,M., Osterlund,L., Thormahlen,P., & Langer,V. (2002) On the catalytic activity of Co₃O₄ in low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, **211**, 387-397.
- [42] Klissurski,D., Uzunova,E., & Yankova,K. (1993) Alumina-Supported Zinc Cobalt Spinel Oxide Catalyst for Combustion of Acetone, Toluene and Styrene. *Applied Catalysis A-General*, **95**, 103-115.
- [43] Li,W.B. & Lin,Y. (2002) A novel spinel-type Co/Mn catalyst for methane oxidation at low temperatures. *Chemistry Letters*, 84-85.
- [44] Lojewska,J., Kolodziej,A., Zak,J., & Stoch,J. (2005) Pd/Pt promoted Co₃O₄ catalysts for VOCs combustion preparation of active catalyst on metallic carrier. *Catalysis Today*, **105**, 655-661.
- [45] Lokegaonkar,S.S., Sathe,A.P., & Darshane,V.S. (1998) *Catalysis by mixed-metal oxide systems*.
- [46] Manova,E., Tsoncheva,T., Paneva,D., Mitov,I., Tenchev,K., & Petrov,L. (2004) Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*, **277**, 119-127.
- [47] Mehandjiev,D.P., Piperov,B.B., & Bliznakov,G.M. (1978) Spinel Catalyst for the Complete Oxidation of Carbon-Monoxide and Hydrocarbons in Presence

- of Catalytic Poisons. *Dokladi Na Bolgarskata Akademiya Na Naukite*, **31**, 1433-1435.
- [48] Radwan, N.R.E., Mokhtar, M., & El Shobaky, G.A. (2003) Surface and catalytic properties of CuO and Co₃O₄ solids as influenced by treatment with Co²⁺ and Cu²⁺ species. *Applied Catalysis A: General*, **241**, 77-90.
- [49] Russo, N., Fino, D., Saracco, G., & Specchia, V. (2007) N₂O catalytic decomposition over various spinel-type oxides. *Catalysis Today*, **119**, 228-232.
- [50] Stoyanova, D., Christova, M., Dimitrova, P., Marinova, J., Kasabova, N., & Panayotov, D. (1998) Copper-cobalt oxide spinel supported on high-temperature aluminosilicate carriers as catalyst for CO-O₂ and CO-NO reactions. *Applied Catalysis B-Environmental*, **17**, 233-244.
- [51] Terleckibaricevic, A., Grbic, B., Jovanovic, D., Angelov, S., Mehandziev, D., Marinova, C., & Kirilovstefanov, P. (1989) Activity and Sulfur Tolerance of Monophase Spinel in Carbon-Monoxide and C_xH_y Oxidation. *Applied Catalysis*, **47**, 145-153.
- [52] Thormahlen, P., Skoglundh, M., Fridell, E., & Andersson, B. (1999) Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, **188**, 300-310.
- [53] Tyurkin, Y., Luzhkova, E.N., Pirogova, G.N., & Chesalov, L.A. (1997) Catalytic oxidation of CO and hydrocarbons on SHS-prepared complex metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, **33**, 191-197.
- [54] Yan, L., Ren, T., Wang, X.L., Ji, D., & Suo, J.S. (2003) Catalytic decomposition of N₂O over M_xCo_{1-x}Co₂O₄ (M = Ni, Mg) spinel oxides. *Applied Catalysis B-Environmental*, **45**, 85-90.
- [55] Yao, H.C. & Shelef, M. (1974) Nitric-Oxide and Carbon-Monoxide Chemisorption on Cobalt-Containing Spinel. *Journal of Physical Chemistry*, **78**, 2490-2496.
- [56] Zavyalova, U., Scholz, P., & Ondruschka, B. (2007) Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized Co₃O₄/[γ]-Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, **323**, 226-233.
- [57] Tavares, A.C., Pereira, M.I.D., Mendonca, M.H., Nunes, M.R., Costa, F.M., & Sa, C.M. (1998) XPS and voltammetric studies on Ni_{1-x}Cu_xCo₂O₄ spinel oxide electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **449**, 91-100.
- [58] Tavares, A.C., Cartaxo, M.A.M., Pereira, M.I.D., & Costa, F.M. (1999) Effect of the partial replacement of Ni or Co by Cu on the electrocatalytic activity of the NiCo₂O₄ spinel oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **464**, 187-197.
- [59] Hellerling, N., Prestat, M., Gautier, J.L., Koenig, J.F., Poillerat, G., & Chartier, P. (1997) Oxygen electroreduction mechanism at thin Ni_xCo_{3-x}O₄ spinel films in a double channel electrode flow cell (DCEFC). *Electrochimica Acta*, **42**, 197-202.

- [60] Carreon, M.A., Gulians, V.V., Yuan, L., Hughett, A.R., Dozier, A., Seisenbaeva, G.A., & Kessler, V.G. (2006) Mesoporous nanocrystalline mixed metal oxides from heterometallic alkoxide precursors: Cobalt-nickel oxide spinels for propane oxidation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4983-4988.
- [61] Rios, E., Nguyen-Cong, N., Marco, J.F., Gancedo, J.R., Chartier, P., & Gaudier, J.L. (2000) Indirect oxidation of ethylene glycol by peroxide ions at Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄ spinel oxide thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, **45**, 4431-4440.
- [62] Mane, A.U. & Shivashankar, S.A. (2003) MOCVD of cobalt oxide thin films: dependence of growth, microstructure, and optical properties on the source of oxidation. *Journal of Crystal Growth*, **254**, 368-377.
- [63] Armelao, L., Barreca, D., Gross, S., & Tondello, E. (2001) Nanoscale cobalt oxides thin films obtained by CVD and sol-gel routes. *Journal de Physique Iv*, **11**, 437-444.
- [64] Ko, Y.K., Park, D.S., Seo, B.S., Yang, H.J., Shin, H.J., Kim, J.Y., Lee, J.H., Lee, W.H., Reucroft, P.J., & Lee, J.G. (2003) Studies of cobalt thin films deposited by sputtering and MOCVD. *Materials Chemistry and Physics*, **80**, 560-564.
- [65] Yamamoto, H., Tanaka, S., & Hirao, K. (2003) Effects of substrate temperature on nanostructure and band structure of sputtered Co₃O₄ thin films. *J. Appl. Phys.*, **93**, 4158-4162.
- [66] Armelao, L., Barreca, D., Gross, S., Martucci, A., Tieto, M., & Tondello, E. (2001) Cobalt oxide-based films: sol-gel synthesis and characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **293-295**, 477-482.
- [67] Rivera, E.F., Atakan, B., & Kohse-Hoinghaus, K. (2001) CVD deposition of cobalt oxide (Co₃O₄) from Co(acac)₂. *Journal de Physique Iv*, **11**, 629-635.
- [68] Golodets, G.I. (1983) *Heterogenous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*. Elsevier Verlag, Amsterdam - Oxford - New York.
- [69] Satschko, M. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von keramischen Verschleißschichtschichten auf Basis von Chromcarbid und Titancarbid. 2004.
- [70] Mertz, K.W. & Jehn, H.A. (2001) *Praxishandbuch moderne Beschichtungen. Advanced Surface Coatings*. Carl Hanser Verlag München Wien.
- [71] Pritzlaff, D. & Lautner, V. (1997) *CVD-Beschichtungstechnik*. Eugen G. Lenze Verlag.
- [72] Lin, H.K., Wang, C.B., Chiu, H.C., & Chien, S.H. (2003) In situ FTIR study of cobalt oxides for the oxidation of carbon monoxide. *Catalysis Letters*, **86**, 63-68.
- [73] Kodas, T. & Hampden-Smith, M. (1996) *The Chemistry of Metal CVD*. VCH, Weinheim.

- [74] Wunder, V.K. Keramische Schutzschichten durch Chemische Gasphasenabscheidung. 2001.
- [75] Fischer, R.A. (1995) Erzeugung dünner Schichten: Neue Herausforderung für die Metallorganische Chemie. *Chemie in unserer Zeit*, **29**, 141-152.
- [76] Pasko, S., Hubert-Pfalzgraf, L.G., Abrutis, A., & Vaissermann, J. (2004) Synthesis and molecular structures of cobalt(II) beta-diketonate complexes as new MOCVD precursors for cobalt oxide films. *Polyhedron*, **23**, 735-741.
- [77] Pasko, S., Abrutis, A., Hubert-Pfalzgraf, L.G., & Kubilius, V. (2004) Cobalt(II) beta-diketonate adducts as new precursors for the growth of cobalt oxide films by liquid injection MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, **262**, 653-657.
- [78] Jones, A.C. & O'Brian, P. (1997) *CVD of Compound Semiconductors*. VCH.
- [79] Maury, F. (1996) Trends in precursor selection for MOCVD. *Chemical Vapor Deposition*, **2**, 113-ff.
- [80] Baerns, M., Hofmann, H., & Renken, A. (1992) *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Auflage edn. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [81] Sattler, K. (1988) *Thermische Trennverfahren*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [82] Stanzl, H. Metallorganische Dampfphasenepitaxie und Charakterisierung semiisolierender und dotierter II-VI-Halbleiter mit großer Bandlücke. Dissertation Universität Regensburg. 1995. Regensburg, S. Roderer Verlag.
- [83] Haefler, R.A. (1991) Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen. Springer-Verlag, Berlin.
- [84] Flegler, Heckmann, & Klomparens (1995) *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Spektrum Akademischer Verlag.
- [85] Bonneau, G.-P., Ertl, T., & Nielson, G.M. (2005) *Scientific Visualization - The Visual Extraction of Knowledge from Data*. Springer, Berlin.
- [86] Hagen, H., Ebert, A., van Lengen, R.H., & Scheuermann, G. (2001) *Scientific Visualization - Methods and Applications*, Lecture Notes In Computer Science edn. Springer, Berlin.
- [87] Reimer, L. & Pfefferkorn, G. (1999) *Raster - Elektronenmikroskopie*, 2. Auflage edn. Springer, Berlin.
- [88] Ziel, R. Funktionsprinzip REM-EDX. 2003.
- [89] Mikroanalytik.de. 2006.
- [90] Bundesamt für Materialforschung und -prüfung (BAM). ZfP Bau-Kompendium. 1999.

- [91] Wise,H. & Oudar,J. (1990) *Material Concepts In Surface Reactivity And Catalysis*.
- [92] Arnold,R. www.ir-spektroskopie.de. 2008.
- [93] Griffith,d.H. (1986) *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York.
- [94] Mankel,E. Praktikum Einführung in die Materialwissenschaft I. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen und Halbleitern. 2008. Darmstadt, TU Darmstadt, Fachgebiet Oberflächenforschung.
- [95] Cheng,C.S., Serizawa,M., Sakata,H., & Hirayama,T. (1998) Electrical conductivity of Co₃O₄ films prepared by chemical vapour deposition. *Materials Chemistry and Physics*, **53**, 225-230.
- [96] Röper,M. (2006) Homogene Katalyse in der chemischen Industrie. *Chemie in unserer Zeit*, **40**, 126-135.
- [97] Schüth,F. (2006) Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie: Heterogene Katalyse. *Chemie in unserer Zeit*, **40**, 92-103.
- [98] Gallei,E.F. & Neumann,H.-P. (1994) Entwicklung von technischen Katalysatoren. *Chem. -Ing. Tech.*, **66**, 924-928.
- [99] Bond,G.C. (1987) *Homogeneous Catalysis - Principles and Applications*. Oxford Science Publ., Clarendon Press, Oxford.
- [100] Hagen,J. (1992) *Chemische Reaktionstechnik - Eine Einführung mit Übungen*. VCH, Weinheim.
- [101] Tuckermann,Dr.R. Grenzflächenchemie - heterogene Katalyse. 2006.
- [102] Bielanski,A. & Haber,J. (1991) *Oxygen in Catalysis*. New York.
- [103] Mars,P. & van Krevelen,D.W. (1954) *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 41.
- [104] Vadrine,J.C., Coudurier,G., & Millet,J.M. (1997) Molecular design of active sites in partial oxidation reactions on metallic oxides. *Catalysis Today*, **33**, 3-13.
- [105] Lee,J.S. & Oyama,S.T. (1988) Oxidative coupling of methane to higher hydrocarbons. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **30**, 249-280.
- [106] Vadrine,J.C., Millet,J.M., & Volta,J.C. (1996) Molecular description of active sites in oxidation reactions: Acid-base and redox properties, and role of water. *Catalysis Today*, **32**, 115-123.
- [107] Sokolovskii,V.D. (1990) Principles of oxidative catalysis on solid oxides. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **32**, 1-49.
- [108] Libre,J.M., Parboux,Y., Grzybowska,B., Conflant,P., & Bonnelle,J.P. (1983) Catalytic-oxidation of propene - surface-potential measurements and struc-

- tural-properties of alpha-Bi₂Mo₃O₁₂, alpha-Bi₂O₃ and MoO₃. *Appl. Catal.*, **6**, 315-328.
- [109] Haber, J. (1997) Oxidation of Hydrocarbons. In *Handbook of Heterogenous Catalysis Band 5* (Hrsg.: Ertl, G., Knözinger, H., & Weitkamp, J., eds), pp. 2253. VCH, Weinheim.
- [110] Apatiga, L.M. & Castano, V.M. (2006) Magnetic behavior of cobalt oxide films prepared by pulsed liquid injection chemical vapor deposition from a metal-organic precursor. *Thin Solid Films*, **496**, 576-579.
- [111] Kadam, L.D. & Patil, P.S. (2001) Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 225-232.
- [112] Barreca, D., Massignan, C., Daolio, S., Fabrizio, M., Piccirillo, C., Armelao, L., & Tondello, E. (2001) Composition and microstructure of cobalt oxide thin films obtained from a novel cobalt(II) precursor by chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, **13**, 588-593.
- [113] Gotze, H.J., Bloss, K., & Molketin, H. (1970) Vapor Pressure Determination of Acetylacetonates. *Zeitschrift für Physikalische Chemie-Frankfurt*, **73**, 314-320.
- [114] JCPDS - International Center for Diffraction Data ICDD. 2007.
- [115] Preud'homme, J. & Tarte, P. (1971) Infrared Studies of Spinel .3. Normal li-iii Spinel. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy*, **A 27**, 1817-&.
- [116] Dannenberg, R., Baliga, S., Gambino, R.J., King, A.H., & Doctor, A.P. (1999) Infrared optical properties of Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ spinel films sputter deposited in an oxygen partial pressure series. *J. Appl. Phys.*, **86**, 2590-2601.
- [117] Keramidis, V.G., Deangelis, B.A., & White, W.B. (1975) Vibrational-Spectra of Spinel with Cation Ordering on Octahedral Sites. *Journal of Solid State Chemistry*, **15**, 233-245.
- [118] Kustova, G.N., Burgina, E.B., Volkova, G.G., Yurieva, T.M., & Plyasova, L.M. (2000) IR spectroscopic investigation of cation distribution in Zn-Co oxide catalysts with spinel type structure. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, **158**, 293-296.
- [119] Lefez, B., Nkeng, P., Lopitiaux, J., & Poillerat, G. (1996) Characterization of cobaltite spinels by reflectance spectroscopy. *Materials Research Bulletin*, **31**, 1263-1267.
- [120] Lutz, H.D., Müller, B., & Steiner, H.J. (1991) Lattice Vibration-Spectra .59. Single-Crystal Infrared and Raman Studies of Spinel Type Oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, **90**, 54-60.
- [121] Busca, G., Finocchio, E., Lorenzelli, V., Ramis, G., & Baldi, M. (1999) IR studies on the activation of C-H hydrocarbon bonds on oxidation catalysts. *Catalysis Today*, **49**, 453-465.

- [122] Tian, J., Zhu, W.R., & Li, H.D. (1993) Infrared Radiant Emissivities of Ceramics with Spinel Structure. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, **14**, 1855-1863.
- [123] Jansson, J., Skoglundh, M., Fridell, E., & Thormahlen, P. (2001) A mechanistic study of low temperature CO oxidation over cobalt oxide. *Topics in Catalysis*, **16**, 385-389.
- [124] Kanervo, J.M., Reinikainen, K.M., & Krause, A.O.I. (2004) Kinetic analysis of temperature-programmed desorption. *Applied Catalysis A-General*, **258**, 135-144.
- [125] Dieckmann, R. Punktfehlordnung und Diffusion in Kobaltoxiden. 2004. Dept. of Materials Science and Engineering, Bard Hall, Cornell University, Ithaca, N.Y. 14853-1501, U.S.A.
- [126] Hurst, N.W., Gentry, S.J., Jones, A., & McNicol, B.D. (1982) Temperature Programmed Reduction. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **24**, 233-309.
- [127] Gentry, S.J., Hurst, N.W., & Jones, A. (1979) Temperature Programmed Reduction of Copper Ions in Zeolites. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **75**, 1688-1699.
- [128] Kanervo, J.M., Harlin, M.E., Krause, A.O.I., & Banares, M.A. (2003) Characterisation of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data. *Catalysis Today*, **78**, 171-180.
- [129] Kanervo, J.M. & Krause, A.O.I. (2002) Characterisation of supported chromium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data. *Journal of Catalysis*, **207**, 57-65.
- [130] Kanervo, J.M. & Krause, A.O.I. (2001) Kinetic analysis of temperature-programmed reduction: Behavior of a CrOx/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 9778-9784.
- [131] Ando, M., Kobayashi, T., & Haruta, M. (1996) Humidity-sensitive optical absorption of Co₃O₄ film. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **32**, 157-160.
- [132] Julian Fernandez, C., Mattei, G., Sada, C., Battaglin, C., & Mazzoldi, P. (2006) Nanostructural and optical properties of cobalt and nickel-oxide/silica nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, **26**, 987-991.
- [133] Svegl, F., Orel, B., & Hutchins, M. (1997) Structural and electrochromic properties of Co-oxide and Co/Al/Si-oxide films prepared by the sol-gel dip coating technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**, 765-769.
- [134] Escudero, M.J., Rodrigo, T., Mendoza, L., Cassir, M., & Daza, L. (2005) Porous nickel MCFC cathode coated by potentiostatically deposited cobalt oxide: I. A structural and morphological study. *Journal of Power Sources*, **140**, 81-87.

- [135] Fu, Y.P., Su, Y.H., Wu, S.H., & Lin, C.H. (2006) LiMn_{2-y}MyO₄ (M = Cr, Co) cathode materials synthesized by the microwave-induced combustion for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **426**, 228-234.
- [136] Cox, P. & Pletcher, D. (1990) Electrosynthesis at Oxide Coated Electrodes .1. the Kinetics of Ethanol Oxidation at Spinel Electrodes in Aqueous Base. *Journal of Applied Electrochemistry*, **20**, 549-553.
- [137] Ortiz, J., Puelma, M., & Gautier, J.L. (2003) Indirect oxidation of phenol on graphite and on Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄ spinel electrodes in alkaline medium. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **48**, 67-71.
- [138] Cong, H.N., Guadarrama, V.D.G., Gautier, J.L., & Chartier, P. (2002) Ni_xCo_{3-x}O₄ mixed valence oxide nanoparticles/polypyrrole composite electrodes for oxygen reduction. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **5**, 35-40.
- [139] Elbaydi, M., Poillerat, G., Rehspringer, J.L., Gautier, J.L., Koenig, J.F., & Chartier, P. (1994) A Sol-Gel Route for the Preparation of Co₃O₄ Catalyst for Oxygen Electrocatalysis in Alkaline-Medium. *Journal of Solid State Chemistry*, **109**, 281-288.
- [140] Wang, G.X., Chen, Y., Konstantinov, K., Lindsay, M., Liu, H.K., & Dou, S.X. (2002) Investigation of cobalt oxides as anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **109**, 142-147.
- [141] Burriel, M., Garcia, G., Santiso, J., Hansson, A.N., Linderroth, S., & Figueras, A. (2005) CO₃O₄ protective coatings prepared by Pulsed Injection Metal Organic Chemical Vapour Deposition. *Thin Solid Films*, **473**, 98-103.
- [142] Boix, A., Miro, E.E., Lombardo, E.A., Banares, M.A., Mariscal, R., & Fierro, J.L.G. (2003) The nature of cobalt species in Co and PtCo/ZSM5 used for the SCR of NO_x with CH₄. *Journal of Catalysis*, **217**, 186-194.
- [143] Yan, L., Ren, T., Wang, X.L., Gao, Q., Ji, D., & Suo, J.S. (2003) Excellent catalytic performance of Zn_xCo_{1-x}Co₂O₄ spinel catalysts for the decomposition of nitrous oxide. *Catalysis Communications*, **4**, 505-509.
- [144] El Shobaky, G.A., Petro, N.S., & Ghazy, T.M. (1982) Effects of lithium doping on the catalytic activity of Co₃O₄ in CO oxidation. *Surface Technology*, **15**, 33-41.
- [145] El Shobaky, G.A., Turkey, A.M., & Ghozza, A.M. (2002) Surface and catalytic properties of NiO and Co₃O₄ solids doped with cobalt and nickel ions. *Adsorption Science & Technology*, **20**, 467-484.
- [146] Cossee, P. (1958) Magnetic Properties of Cobalt in Oxide Lattices. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, **8**, 483-488.
- [147] Brabers, V.A.M. & Broemme, A.D.D. (1992) Low-spin-high-spin transition in the Co₃O₄ spinel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **104-107**, 405-406.

- [148] Lenglet, M. & Hochu, F. (1997) CORRELATION BETWEEN IONIC-COVALENT PARAMETERS AND INFRARED SPECTROSCOPIC DATA IN II-III TRANSITION METAL SPINEL-TYPE OXIDES. *Materials Research Bulletin*, **32**, 863-872.
- [149] Baird, T., Campbell, K.C., Holliman, P.J., Hoyle, R., Stirling, D., & Williams, B.P. (1995) Mixed Co-Zn-Al Oxides As Absorbents for Low-Temperature Gas Desulfurization. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **91**, 3219-3230.
- [150] Farmer, V. (1974) In *Infrared Spectra of Minerals* pp. 189. Mineralogical Soc., London.
- [151] Piekarczyk, W., Peshev, P., Toshev, A., & Pajaczkowska, A. (1988) Preparation of Zinc Cobalt Oxide Spinel Single-Crystals by the Chemical-Transport Method. *Materials Research Bulletin*, **23**, 1299-1305.
- [152] Baird, T., Campbell, K.C., Holliman, P.J., Hoyle, R.W., Stirling, D., Williams, B.P., & Morris, M. (1997) Characterisation of cobalt-zinc hydroxycarbonates and their products of decomposition. *Journal of Materials Chemistry*, **7**, 319-330.
- [153] Krezhov, K. & Konstantinov, P. (1993) On the Cationic Distribution in Zinc-Cobalt Oxide Spinels. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **5**, 9287-9294.
- [154] Petrov, K., Markov, L., Ioncheva, R., & Rachev, P. (1988) Zinc Cobalt Oxide Spinels with Precursor-Controlled Degree of Inversion. *Journal of Materials Science*, **23**, 181-184.
- [155] Omata, K., Takada, T., Kasahara, S., & Yamada, M. (1996) Active site of substituted cobalt spinel oxide for selective oxidation of CO/H₂. Part II. *Applied Catalysis A: General*, **146**, 255-267.
- [156] Peshev, P., Toshev, A., & Gyurov, G. (1989) Preparation of High-Dispersity MgCo₂O₄, NiCo₂O₄, ZnCo₂O₄ Spinels by Thermal-Dissociation of Coprecipitated Oxalates. *Materials Research Bulletin*, **24**, 33-40.
- [157] Kim, H.J., Song, I.C., Sim, J.H., Kim, H., Kim, D., Ihm, Y.E., & Choo, W.K. (2004) Structural and transport properties of cubic spinel ZnCo₂O₄ thin films grown by reactive magnetron sputtering. *Solid State Communications*, **129**, 627-630.
- [158] NIST Chemistry WebBook. 2008.
- [159] Kim, K.J., Park, Y.R., Hyun, D.H., & Lee, S.H. (2004) Optical properties of normal spinel M_xCo_{3-x}O₄ (M = Cr and Cu): Coexistence of charge-transfer and crystal-field transitions. *J. Appl. Phys.*, **96**, 1975-1978.
- [160] Wang, Y.L., Zhou, Z., Jia, M.J., Zhu, X.N., Zhang, W.X., & Jiang, D.Z. (2005) Spinel-type cobalt chromites as novel and highly ortho-selective catalysts for phenol alkylation. *Catalysis Letters*, **104**, 67-71.
- [161] Bahlawane, N., Premkumar, P.A., Feldmann, J., & Kohse-Hoinghaus, K. (2007) Preparation of doped spinel cobalt oxide thin films and evaluation of their thermal stability. *Chemical Vapor Deposition*, **13**, 118-122.

- [162] Hauptkatalog Gelest. Silanes, Silicones and Metal-Organics. 2000. ABCR.
- [163] Hauptkatalog Merck. 2008.

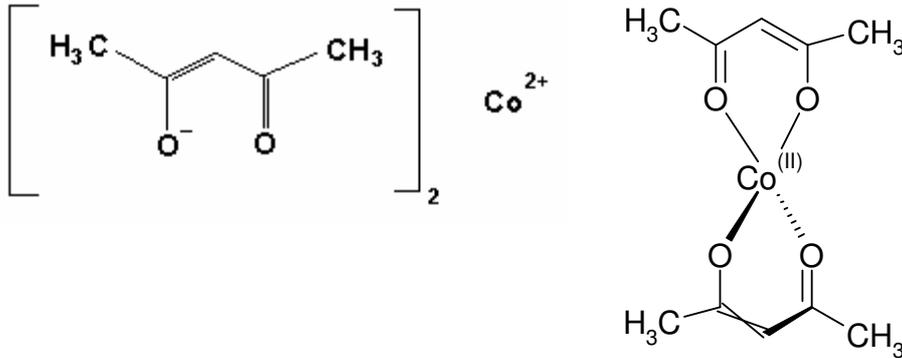
9 Anhang

9.1 Abkürzungen

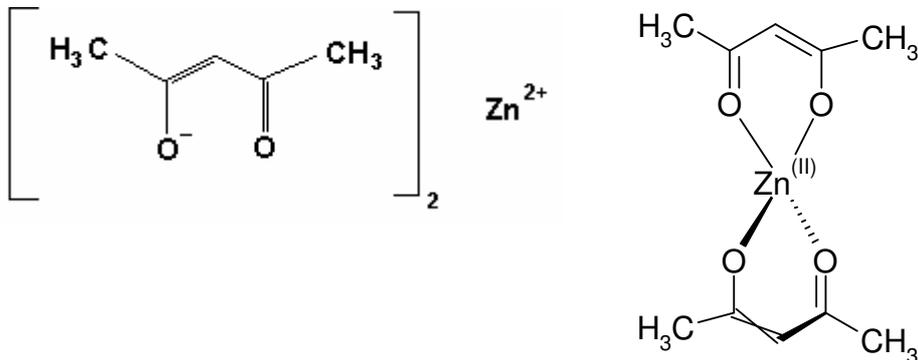
- $\text{Co}(\text{acac})_2$ = Cobalt (II) acetylacetonat
- Co_3O_4 = Spinell-Kobaltoxid
- $\text{Cr}(\text{acac})_3$ = Chrom (III) acetylacetonat
- CVD = Chemical Vapor Deposition
(chemische Dampfphasen-Abscheidung)
- DLI = Direct Liquid Injection (direkte Flüssigkeits-Einspritzung)
- EDX = Energiedispersive Röntgenanalyse
- EtOH = Ethanol
- FT-IR = Fourier-Transformations-IR
- IR = Infrarot
- IRAS = Reflektions-Absorptions-FT-IR-Spektroskopie
- IRES = Emissions-FT-IR-Spektroskopie
- MFC = Mass Flow Controller (Massenfluß-Regler)
- MS = Massenspektrometer, bzw. -metrie
- PSE = Pulsed Spray Evaporation (gepulste Sprühverdampfung)
- PVD = Physical Vapor Deposition
(physikalische Dampfphasen-Abscheidung)
- REM = Raster-Elektronen-Mikroskop(ie)
- sccm = Standardkubikzentimeter pro Minute (1 slm = 1000 sccm)
- slm = Standardliter pro Minute
- WR = Wachstumsrate
- XRD = Röntgendiffraktometrie
- $\text{Zn}(\text{acac})_2$ = Zink (II) acetylacetonat

9.2 verwendete Chemikalien

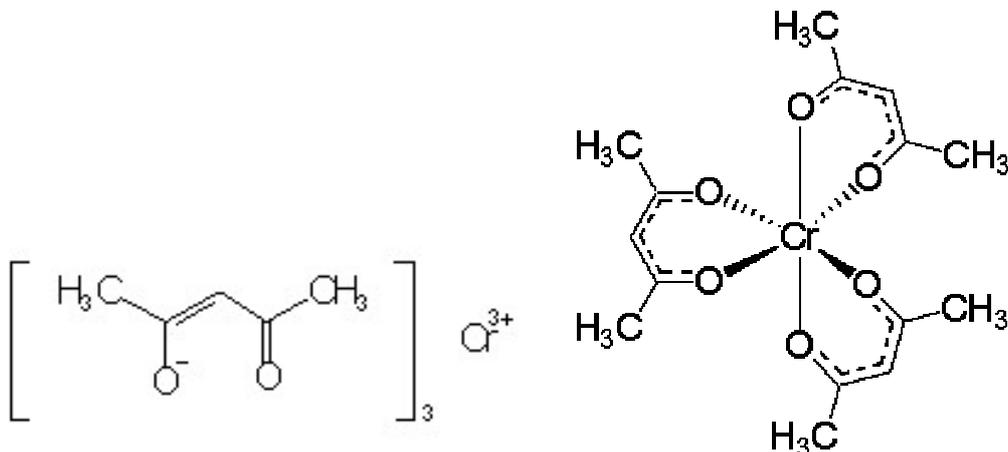
- $\text{Co}(\text{acac})_2$; Cobalt(II)acetylacetonat, β -Diketonat der Firma Merck, $\text{Smp}=168\text{-}171\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Dampfdruck}=0,0133\text{ mbar}$ ($100\text{ }^\circ\text{C}$)^[162] und Löslichkeit in Wasser: $4,8\text{ g/l}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$). Reinheitsgrad ‚zur Synthese‘.^[163]



- $\text{Zn}(\text{acac})_2$; Zink(II)acetylacetonat, Firma Merck, $\text{Dampfdruck}=1\text{ mbar}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{Smp}=124\text{-}126\text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{Sdp}=129\text{-}131\text{ }^\circ\text{C}$ (13 hPa). Reinheitsgrad ‚zur Synthese‘.^[163]



- $\text{Cr}(\text{acac})_3$; Chrom(III)acetylacetonat, Firma Merck, $\text{Smp}=213\text{-}216\text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{Sdp}=339\text{-}341\text{ }^\circ\text{C}$. Reinheitsgrad ‚zur Synthese‘.^[163]



- N_2 als Trägergas bei den Abscheidungen (Linde AG, Reinheitsgrad 5.0, GA 221, UN 1066)
- Ar als Trägergas bei den Reaktionen (Linde AG, Reinheitsgrad 4.6)
- O_2 als Reaktionsgas (Linde AG, GA 201, UN 1072)
- H_2 als Reaktionsgas (Linde AG, Reinheitsgrad 5.0, GA 320, UN 1049)
- Co_3O_4 ; Cobaltschwarz der Firma Merck, Smp \approx 895 °C, Dichte=6,07 g/cm³. Reinheitsgrad ‚zur Synthese‘. ^[163]

9.3 XRD-Daten

Hierbei ist jeweils d der Netzebenenabstand, I/I_0 die auf 100 (bzw. 1000) normierte Intensität des Signals und h , k und l die Millerschen Indizes.

Es wird aus der Literatur^[114] der Detektionsbereich von $2\Theta=20$ bis 80° betrachtet.

d	2Θ [°]	I/I_0	h	k	l
2,85800	31,27	34	2	2	0
2,43700	36,85	100	3	1	1
2,33400	38,54	9	2	2	2
2,02100	44,81	19	4	0	0
1,65010	55,65	8	4	2	2
1,55570	59,35	29	5	1	1
1,42900	65,23	34	4	4	0
1,36640	68,63	2	5	3	1
1,27820	74,11	2	6	2	0
1,23280	77,33	7	5	3	3
1,21870	78,40	4	6	2	2

Tabelle 7: XRD-Daten für Co_3O_4 aus der Literatur^[114] (PDF: 42-1467)

d	2Θ [°]	I/I_0	h	k	l
2,45950	36,50	67	1	1	1
2,13000	42,40	100	2	0	0
1,50610	61,52	50	2	2	0
1,28440	73,70	20	3	1	1
1,22980	77,56	13	2	2	2

Tabelle 8: XRD-Daten für CoO aus der Literatur^[114] (PDF: 43-1004)

Zinkdotierung

d	2 θ [°]	I/I ₀	h	k	l
2,85958	31,25	360	2	2	0
2,43865	36,82	999	3	1	1
2,33483	38,52	83	2	2	2
2,02203	44,78	160	4	0	0
1,85554	49,05	2	3	3	1
1,65098	55,62	87	4	2	2
1,55656	59,32	286	5	1	1
1,42979	65,19	307	4	4	0
1,36714	68,58	7	5	3	1
1,34802	69,69	1	4	4	2
1,27884	74,07	24	6	2	0
1,23342	77,29	59	5	3	3
1,21933	78,35	28	6	2	2

Tabelle 9: XRD-Daten für $\text{Co}_{2,42}\text{Zn}_{0,58}\text{O}_{4-\delta}$ aus der Literatur^[114] (PDF: 81-2295)

d	2 θ [°]	I/I ₀	h	k	l
2,86117	31,23	368	2	2	0
2,44001	36,80	999	3	1	1
2,33613	38,50	82	2	2	2
2,02315	44,76	158	4	0	0
1,85657	49,02	2	3	3	1
1,65190	55,59	90	4	2	2
1,55742	59,28	286	5	1	1
1,43058	65,15	307	4	4	0
1,36790	68,54	7	5	3	1
1,34877	69,65	1	4	4	2
1,27955	74,02	25	6	2	0
1,23411	77,24	59	5	3	3
1,22001	78,30	27	6	2	2

Tabelle 10: XRD-Daten für $\text{Co}_{2,31}\text{Zn}_{0,69}\text{O}_{4-\delta}$ aus der Literatur^[114] (PDF: 81-2296)

d	2 θ [°]	I/I ₀	h	k	l
2,86180	31,23	368	2	2	0
2,44055	36,79	999	3	1	1
2,33665	38,49	82	2	2	2
2,02360	44,75	155	4	0	0
1,85698	49,01	2	3	3	1
1,65226	55,57	90	4	2	2
1,55777	59,27	285	5	1	1
1,43090	65,14	306	4	4	0
1,36820	68,52	6	5	3	1
1,34907	69,63	1	4	4	2
1,27984	74,00	25	6	2	0
1,23438	77,22	59	5	3	3
1,22028	78,28	27	6	2	2

Tabelle 11: XRD-Daten für Co_{2,21}Zn_{0,79}O_{4- δ} aus der Literatur^[114] (PDF: 81-2297)

d	2 θ [°]	I/I ₀	h	k	l
2,86403	31,20	370	2	2	0
2,44245	36,77	999	3	1	1
2,33847	38,46	80	2	2	2
2,02518	44,71	149	4	0	0
1,85843	48,97	3	3	3	1
1,65355	55,53	93	4	2	2
1,55898	59,22	285	5	1	1
1,43202	65,08	303	4	4	0
1,36927	68,46	6	5	3	1
1,35012	69,57	1	4	4	2
1,28083	73,94	26	6	2	0
1,23535	77,15	59	5	3	3
1,22123	78,21	27	6	2	2

Tabelle 12: XRD-Daten für Co_{2,04}Zn_{0,96}O_{4- δ} aus der Literatur^[114] (PDF: 81-2298)

d	2 θ [°]	I/I ₀	h	k	l
2,86445	31,20	371	2	2	0
2,44281	36,76	999	3	1	1
2,33882	38,46	82	2	2	2
2,02548	44,70	149	4	0	0
1,85870	48,96	2	3	3	1
1,65379	55,52	92	4	2	2
1,55921	59,21	285	5	1	1
1,43223	65,07	305	4	4	0
1,36947	68,45	6	5	3	1
1,35032	69,56	1	4	4	2
1,28102	73,92	26	6	2	0
1,23553	77,13	59	5	3	3
1,22141	78,19	27	6	2	2

Tabelle 13: XRD-Daten für $\text{Co}_{2,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}_{4-\delta}$ aus der Literatur^[114] (PDF: 81-2299)

d	2 θ [°]	I/I ₀	h	k	l
2,86300	31,21	35	2	2	0
2,44000	36,80	100	3	1	1
2,33700	38,49	9	2	2	2
2,02400	44,74	18	4	0	0
1,85800	48,98	1	3	3	1
1,65240	55,57	12	4	2	2
1,55750	59,28	35	5	1	1
1,43070	65,15	35	4	4	0
1,36810	68,53	1	5	3	1
1,27990	74,00	3	6	2	0
1,23440	77,22	8	5	3	3
1,22030	78,28	5	6	2	2

Tabelle 14: XRD-Daten für $\text{Co}_2\text{ZnO}_{4-\delta}$ aus der Literatur^[114] (PDF: 23-1390)

d	2θ [°]	I/I₀	h	k	l
2,90205	30,78	567	1	0	0
2,61300	34,29	367	0	0	2
2,53711	35,35	999	1	0	1
1,94184	46,74	193	1	0	2
1,67550	54,74	300	1	1	0
1,49358	62,09	244	1	0	3
1,45103	64,12	39	2	0	0
1,41045	66,20	195	1	1	2
1,39813	66,86	103	2	0	1
1,30650	72,25	14	0	0	4
1,26856	74,77	29	2	0	0

Tabelle 15: XRD-Daten für ZnO aus der Literatur^[114] (PDF: 75-1533)

Für $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-\delta}$ ergaben sich Werte von:

x=	a [Å]	$\Delta_{\pm} a$ [Å]	D [nm]	$\Delta_{\pm} D$ [nm]	ϵ_{Str}	$\Delta_{\pm} \epsilon_{\text{Str}}$
0,0	8,1034	0,01	43,76	28,46	0,0508	0,0100
0,0	8,0837*					
0,19	8,1028	0,01	126,66	46,68	0,0071	0,0004
0,32			59,37	10,00	0,0124	0,0050
0,33	8,0823(3)***		$4 \cdot 10^6$			
0,42	8,0827(1)***		$4 \cdot 10^6$			
0,49	8,1518	0,01	73,19	29,64	0,0235	0,0100
0,576(6)	8,0881(7)**					
0,58	8,0881*					
0,58	8,1604	0,01	339,51	10,00	0,0046	0,0050
0,686(8)	8,0926(7)**					
0,69	8,0926*					
0,79	8,0944*					
0,79(1)	8,0944(7)**					
0,91	8,17329	0,01	168,47	10,00	0,0066	0,0027
0,96	8,1007*					
0,964(9)	8,1007(7)**					
0,99	8,1019*					
0,99(1)	8,1019(7)**					
1,0	8,0946*					
1,0	8,116(2)**					
1,0	8,05***					
1,0	8,10(5)+		6-10			

Tabelle 16: XRD-basierende Gitterdaten von zinkdotierten Kobaltspinellschichten.

* [114]

** Peshev: Pyrolyse der Oxalate^[156]

*** Kim: *reactive magnetron sputtering*^[157]

+ Klissurski: thermische Zersetzung der Hydroxid-Karbonate^[42]

** Krezhov: thermische Zersetzung der Nitrate^[153]

*** Piekarczyk: chemische Transportreaktion mit Chlor^[151]

Chromdotierung

d	2Θ [°]	I/I₀	h	k	l
2,88300	30,99	40	2	2	0
2,46000	36,49	100	3	1	1
2,36000	38,10	20	2	2	2
2,04300	44,30	40	4	0	0
1,67100	54,90	30	4	2	2
1,57300	58,64	80	5	1	1
1,44400	64,47	80	4	4	0
1,2700	76,29	10	5	3	3

Tabelle 17: XRD-Daten für $\text{Co}_2\text{CrO}_{4-\delta}$ aus der Literatur^[114] (PDF: 24-0326)

d	2Θ [°]	I/I₀	h	k	l
2,94700	30,30	35	2	2	0
2,51200	35,71	100	3	1	1
2,40500	37,36	8	2	2	2
2,08400	43,38	25	4	0	0
1,70000	53,88	12	4	2	2
1,60270	57,45	35	5	1	1
1,47210	63,10	45	4	4	0
1,40810	66,32	2	5	3	1
1,31710	71,58	4	6	2	0
1,27020	74,66	10	5	3	3
1,25560	75,68	5	6	2	2
1,20230	79,68	3	4	4	4

Tabelle 18: XRD-Daten für $\text{CoCr}_2\text{O}_{4-\delta}$ aus der Literatur^[114] (PDF: 78-711)

d	2Θ [°]	l/l₀	h	k	l
2,66533	33,59	100	1	0	4
2,47969	36,19	93	1	1	0
2,26585	39,75	7	0	0	6
2,17520	41,48	35	1	1	3
2,04771	44,19	6	2	0	2
1,81521	50,22	38	0	2	4
1,67237	54,85	87	1	1	6
1,61147	57,11	1	2	1	1
1,57901	58,39	7	1	2	2
1,46491	63,44	28	2	1	4
1,43157	65,10	39	3	0	0
1,29586	72,94	14	1	0	10
1,29001	73,32	6	1	1	9
1,23943	76,84	9	2	2	0
1,21030	79,05	6	3	0	6

Tabelle 19: XRD-Daten für Cr₂O₃ aus der Literatur^[114] (PDF: 38-1479)

Für Co_{3-x}Cr_xO_{4- δ} ergaben sich Werte von:

x=	a [Å]	D [nm]	Δ_{\pm} D [nm]	ϵ_{Str}	$\Delta_{\pm} \epsilon_{\text{Str}}$
0,0*	8,0837*				
0,02	8,0936	73,21	15,63	0,0130	0,0021
0,33	8,1157	82,23	20,06	0,0114	0,0008
0,61	8,1249	83,74	24,12	0,0114	0,0013
0,84	8,1550	73,40	3,68	0,0137	0,0029
1,0*	8,1700*				
1,04	8,1500	60,40	4,10	0,0192	0,0016
1,21	8,1816	68,07	9,23	0,0175	0,0030
1,35	8,2034	48,17	6,82	0,0209	0,0025
1,47	8,2154	51,15	11,28	0,0200	0,0007
1,57	8,2197	63,78	20,54	0,0168	0,0020
1,72	8,2135	62,94	7,02	0,0143	0,0023
1,97	8,2879	48,46	14,57	0,0232	0,0078
2,0*	8,3299*				

Tabelle 20: XRD-basierende Gitterdaten von chromdotierten Kobaltspinnellschichten. (* =[114])

9.4 spezifische Leitfähigkeit

Die zu Abbildung 89 (S. 119) gehörenden Daten sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Zn / Co im Film	Spezifische Leitfähigkeit [S/cm]
0,00	0,10791
0,07	0,12747
0,12	0,34588
0,22	0,76173
0,42	0,91665
0,50*	1,80000*

Tabelle 21: Spezifische Leitfähigkeit von zinkdotierten Kobaltspinellschichten.

* Kim: *reactive magnetron sputtering*^[157]

In Tabelle 22 sind die Daten zu Abbildung 90 (S. 119) aufgelistet.

Cr / Co im Film	Spezifische Leitfähigkeit [S/cm]
0,03448	0,04494
0,07143	0,03349
0,11111	0,03046
0,15385	0,02398
0,50000	0,01480
0,66667	0,01188

Tabelle 22: Spezifische Leitfähigkeit von chromdotierten Kobaltspinellschichten.