



Doctoral Thesis

## **Composite nanoparticles Engineering of advanced nanomaterials for electronic applications**

**Author(s):**

Bubenhofer, Stephanie B.

**Publication Date:**

2012

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007599993> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Diss. ETH No. 20816**

**Composite nanoparticles – Engineering of  
advanced nanomaterials for electronic applications**

A dissertation submitted to

**ETH ZURICH**

for the degree of

**Doctor of Sciences**

presented by

**STEPHANIE BRIGITTE BUBENHOFER**

Dipl. Natw. ETH

Born on March 30<sup>th</sup> 1986

Citizen of Gossau SG and Wittenbach, Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Wendelin J. Stark, examiner  
Prof. Dr. Andrew J. deMello, co-examiner

Zurich, 2012

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Produktion, der Charakterisierung und der Verarbeitung von funktionellen Nanopartikeln. Nanopartikel können als Bausteine für neue Materialien gebraucht werden, und zugleich können physikalische Eigenschaften aus dem Nanobereich verwendet werden. Mit Hilfe der Flammensynthese wurden ein- bzw. mehrphasige und strukturierte anorganische Nanomaterialien hergestellt, hierbei lag der Schwerpunkt auf elektronische Eigenschaften und deren Anwendungen, sowie der Verarbeitung der Nanopartikeln über Nassphasenprozesse.

Kapitel 1 gibt eine Übersicht über die elektronischen Eigenschaften von anorganischen Werkstoffen und die Nanopartikelherstellungsmethoden. Des Weiteren werden die im Nanometerbereich auftretenden physikalischen Effekte und die daraus resultierenden Herausforderungen aufgezeigt. Die Verkleinerung von Materialien bis hin zu einigen Nanometern erlaubt auf einfache Weise das Mischen mehrerer unterschiedlicher Materialien und damit das Herstellen von neuartigen Materialien. Diese Bausteine können in verschiedenen Formen, Zusammensetzungen und Grössenverteilungen über Flüssigphasen- oder Gasphasenprozesse hergestellt werden. Diese sogenannten Bottom-up Herstellungsverfahren ermöglichen auch den Zugang zu metastabilen und mehrphasigen Systemen. Neben der Kombination der Eigenschaften können die Nanomaterialien durch veränderte physikalische Effekte neue Technologien für elektronische Geräte, wie Solarzellen durch Quantenpunkte (quantum dots), ermöglichen. Hingegen stossen heutige Fortschritte in der Transistoren-Entwicklung durch die Effekte im Nanometer Bereich an ihre Grenzen (Stromdurchlass von Isolatoren durch tunnelnde Elektronen). Die Herausforderungen und Chancen die mit der Nanotechnologie entstehen, werden im Hinblick auf Nassphasen-Verarbeitung und Anwendungen diskutiert, die in den folgenden Kapiteln untersucht werden (Katalysator, Solarzellen, transparente Elektroden). Dies soll einen technischen Hintergrund vermitteln, der es erlaubt neuartige Werkstoffe mit spezifischen Funktionen zu entwickeln.

In Kapitel 2 werden Nanokatalysatoren für heterogene Katalyse mit grosser Oberfläche, bestehend aus Edelmetall-Nanopartikeln auf einem Trägermaterial, mittels kostengünstiger Flammenspray-Methode hergestellt. Zunächst wurden in Silika-Partikel eingeschlossene Palladium-Nanopartikel in einem einstufigen Gasphasenprozess synthetisiert.

Bei hoher Temperatur (500 - 900 °C) erfolgte eine Transformation auf der Nanometer-Skala von "Pd *in* SiO<sub>2</sub>" zu "Pd *auf* SiO<sub>2</sub>", die den Zugang zu den aktiven Oberflächenstellen der Palladium Nanopartikel ermöglichte. Die Umwandlung wurde durch Transmission-Elektronenmikroskopie und CO-Chemisorption charakterisiert und ein örtlich aufgelöstes (1-D) Populations-Bilanz-Modell (Diffusions- und Aggregationsprozesse) aufgestellt, um die Transformation zu beschreiben. Basierend auf diesem Modell wurde der Aerosol-Produktionsprozesses diskutiert (aufeinanderfolgende versus simultane Koagulation). Dies erlaubte Voraussagen über Morphologie (Kern/Schale versus Partikel immobilisiert auf Träger) für Metall/Silika Nanokomposite. Das physikalische Modell und der vorgeschlagene Prozessmechanismus konnten durch das Verändern eines Modellparameters validiert werden. Die Zugabe von CaO während der Produktion führte zu einer Änderung der Viskosität der SiO<sub>2</sub> Matrix und ermöglichte es das Palladium direkt auf dem Träger zu synthetisieren.

Kapitel 3 beschreibt die Aerosol-Synthese von Antimon-dotierten Zinnoxid (ATO) Partikeln für transparente Dünnschicht-Elektroden. Eine Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Nanopartikel-Anordnungen zeigt den Einfluss von Hilfsmitteln zur Nassphasenverarbeitung auf. Bei der Nassphasenverarbeitung von Nanopartikeln (z.B. Rotations-/Tauchbeschichtung) werden oft Hilfsmittel, wie zum Beispiel Oberflächen-Funktionalisierungen oder Tenside gebraucht, um stabile Dispersionen zu bilden und gutes Schichtbildungsverhalten sicherzustellen. Bei Tieftemperatur-Prozessierung (z.B. für flexible, elektronische Geräte auf Polymersubstraten) verbleiben diese organischen Dispersionszusätze in der Nanopartikelschicht. Durch die Flammensynthese konnten sehr reine Antimon-dotierten Zinnoxid Partikel hergestellt werden. Eine systematische Untersuchung zeigte den Einfluss von organischen Dispersionszusätzen auf die Leitfähigkeit des Systems in Abhängigkeit des Drucks. Ein vergleichbares Verhalten konnte bei Silika-beschichteten ATO Nanopartikeln (anorganische, isolierende Modell-Verunreinigung) festgestellt werden. Durch die druckabhängige, reversible Widerstandsänderung konnte der dominierende Einfluss des Tunneleffektes auf den gesamten Schichtwiderstand aufgezeigt werden. Dieser Effekt trat sowohl bei grösseren organischen als auch bei den anorganischen Verunreinigungen auf.

Kapitel 4 untersucht den einstufigen, kostengünstigen Gasphasenherstellungsprozess von PbS-TiO<sub>2</sub> (Heteroübergang) Nanopartikeln für Solarzellen, die mit Quantenpunkten (quantum dot) sensibilisiert sind. Die Energielücke von Halbleiter-Quantenpunkten, wie PbS,

kann über die Partikelgrösse verändert werden, da im Nanobereich ein Quantisierungseffekt der Energiezustände auftritt. Halbleiter mit grossen Bandlücken und guten Elektronenleitenden Eigenschaften können durch solche Quantenpunkte für das sichtbare Licht sensibilisiert werden. Ein direkter Kontakt der beiden Materialien erlaubt bei der Aktivierung eine gute Ladungstrennung an der Grenzfläche und wird daher gegenüber der Verknüpfung von zwei Nanopartikeln durch ein Molekül bevorzugt. Prozesse zur direkten Beschichtung von PbS Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> umfassen zeitaufwendige, wiederholende Schritte. Eine direkte, einstufige Synthese von PbS Quantenpunkten auf TiO<sub>2</sub> Nanopartikeln wurde durch eine Flammensynthese unter reduzierenden Bedingungen erreicht. Die Charakterisierung des Nanopulvers, sowie thermodynamische Gleichgewichts-Berechnungen bestätigten den einfachen und robusten (gegenüber Umwelteinflüssen) Herstellungsprozess für photoaktive Heteroübergang-Nanomaterialien.

Kapitel 5 zeigt die Herstellung von Solarzellen aus PbS- und CdS-TiO<sub>2</sub> Nanopartikeln, die mittels Flammensynthese produziert wurden. Die einfache Produktion der Solarzellen von Nanopartikeln wurde durch die Kombination einer photoaktiven Elektrode über einen flüssigen Elektrolyten mit einer Edelmetall Elektrode erreicht. CdS Mikropartikel - TiO<sub>2</sub> P25 Schichten wurden als Referenzsystem durch das Aufziehen einer Paste hergestellt. Eine systematische Untersuchung des Referenzsystems zeigte die Empfindlichkeit der Leistung in Abhängigkeit der Prozessierungs-Temperatur, der Mahlung des Pulvers und der Schichtdicke. Die Leistung der hergestellten PbS- und CdS-TiO<sub>2</sub> wurde untersucht und über mögliche Einflussfaktoren (Kristallstruktur, Kohlenstoff-Verunreinigung, Perkolation, Elektrolyt und Bandstruktur) diskutiert.

Kapitel 6 enthält allgemeine Schlussfolgerung über diese Arbeit und gibt einen Ausblick auf mögliche zukünftige Untersuchungen und Diskussionen.

## Summary

The thesis presented here is based upon the investigation of the production, the characterization and the processing of functional nanoparticles as building blocks for novel materials, allowing the incorporation of physical properties arising from nano-scaled structures. Advantageous effects of newly synthesized nanoparticles were used to engineer novel materials with a focus on electronic properties and their applications. The production of single-phase and heterostructured inorganic nanomaterials was carried out by flame spray synthesis and solution-processing of this type of nanoparticles for different applications were studied.

Chapter 1 gives an overview of the electronic properties of inorganic materials, the synthesis methods of nanomaterials and challenging physical effects arising at the nanoscale. Bulk materials can either show conducting, insulating or semiconducting behavior. Down scaling materials to dimensions of a few nanometers gives access to novel materials by rearranging (assembling) nanoparticles with different properties to a new material. The building blocks of the novel materials, the nanoparticles, are prepared by liquid-phase and gaseous-phase processes in different shape, composition and size distributions. These bottom-up synthesis methods also provide access to metastable and multi-phase materials. The design of new materials is moreover fascinating as changes in physical properties at the nanoscale provide potential for new technologies for electronic devices such as quantum dots (e.g., for solar cells), but also constrain today's transistor progress (current leakage through insulators due to electron tunneling). Challenges and chances arising at the nanoscale are discussed in terms of solution-processing and applications (catalysts, solar cells, transparent electrodes), to provide a background that allows to create novel materials with specific functions.

In Chapter 2 the production of a supported noble metal nanocatalyst with large specific surface area is demonstrated by low-cost flame spray synthesis. In a single step gas-phase process palladium nanoparticles with the size of a few nanometers incorporated into larger silica particles were synthesized. Accessible palladium surface sites (Pd nanoparticles) on silica were derived by a nanometer scale transformation of the as-prepared material at elevated temperatures (500 – 900 °C). The transformation was characterized by transmission electron microscopy and CO chemisorption, and described by a spatially resolved (1-D)

population balance model (diffusion and aggregation process). Based on this model, a discussion of the aerosol production process (consecutive vs. simultaneous coagulation) was provided and a prediction of the morphology (core-shell vs. supported) of metal/silica nanocomposites was enabled. A validation of the physical model and mechanism suggested was shown. Changing a model parameter (viscosity change of  $\text{SiO}_2$  matrix by  $\text{CaO}$  addition) during the production directly led to supported Pd nanoparticles for heterogeneous catalysis.

Chapter 3 describes the aerosol synthesis of antimony-doped tin oxide particles for transparent thin film electrodes. A study on the overall conductance of nanoparticle assemblies shows the influence of solution-processing aids. In solution-processing of nanoparticles (e.g., spin/dip coating) processing aids such as chemical surface functionalization or surfactants are often needed to form stable dispersions and to assure proper film forming behavior. If low-temperature processing is inevitable (e.g., for flexible polymer devices), the nanoparticle layer results interspersed with such organic impurities. The production of high purity antimony-doped tin oxide nanoparticles was accessible by flame spray synthesis. A systematic investigation revealed that the influence of organic molecules used in thin film preparation relates to the results of a well-known insulating model-impurity system ( $\text{SiO}_2$  shell around the conducting cores) in terms of pressure. A dominant influence of the tunneling effect on the overall layer resistance was indicated by a pressure dependent, reversible resistance change for both larger organic and inorganic impurity-shells.

Chapter 4 investigates the manufacturing of heterojunction  $\text{PbS-TiO}_2$  nanoparticles for quantum dot sensitized solar cells in a single-step, low cost gas-phase process. Semiconductor quantum dots, such as  $\text{PbS}$ , have a size-controlled band gap due to quantization effects at the nanoscale. Wide band gap semiconductors with good electron transfer properties can be sensitized to visible light by such quantum dots. A direct contact of the two materials allows good charge separation at the interface, when activated by light, and is preferred over linking the two nanoparticles with a linker molecule. Processes for the deposition of  $\text{PbS}$  nanoparticles directly on  $\text{TiO}_2$  involve time consuming, repetitive steps. Therefore, a direct, single-step synthesis of  $\text{PbS}$  quantum dots on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles was derived by reduced flame spray pyrolysis. Characterization of the nanopowder as well as thermodynamic equilibrium calculations revealed a simple and robust (to environmental fluctuations) production process for photoactive heterojunction nanomaterials.

Chapter 5 presents the preparation of solar cells from flame-derived PbS- and CdS-TiO<sub>2</sub> nanoparticles (subsequent to chapter 4). A simple production of solar cells from nanoparticles was elaborated by combining a photoactive electrode over a liquid electrolyte with a noble metal electrode. Micron-sized CdS mixed with TiO<sub>2</sub> P25, prepared by doctor blading of a paste, was used as reference system for comparison to the high-temperature derived heterojunctions. A systematic study of the reference system revealed the sensitivity of the performance to the processing temperature, powder grinding and layer thickness. The performance of the prepared PbS and CdS-TiO<sub>2</sub> was discussed in terms of crystalline phases, carbon contamination, percolation, electrolyte, and band structures.

Finally, chapter 6 includes general conclusions on this thesis and offers an outlook on future investigations and discussions.