

**Diffusionsuntersuchungen von Eisen(III) in
Zinkoxid und Charakterisierung von
Phasen und Phasoiden im ZnO reichen
Gebiet des Systems Fe₂O₃-ZnO.**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer.nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Oliver Köster-Scherger

aus

Siegen

Bonn, Dezember 2008

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Mader
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Beck

Tag der Promotion: 27.03.2009

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Erschienen April 2009

*Meiner Frau und
meiner Großmutter*

1	Einleitung	3
2	Allgemeiner Teil	7
2.1	Untersuchungsmethoden	7
2.1.1	Röntgenbeugung	7
2.1.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	9
2.1.1.2	Die Rietveld-Methode.....	10
2.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie	11
2.1.2.1	Schematischer Aufbau	12
2.1.2.2	Probenpräparation für die TEM.....	16
2.1.3	Besondere Methoden in der Transmissionselektronenmikroskopie.....	18
2.1.3.1	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)	18
2.1.3.2	Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) 20	
2.1.3.2.1	Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe	21
2.1.3.2.2	Übertragung der Elektronenwelle im Mikroskop	22
2.1.3.3	Elektronen-Energieverlust Spektroskopie (EELS).....	27
2.1.4	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).....	29
2.1.5	Querschnittspräparation einer TEM-Probe.....	31
2.1.6	Rasterelektronenmikroskopie.....	33
2.1.6.1	Entstehung von Rückstreu- und Sekundärelektronen	34
2.1.6.2	Aufbau eines konventionellen Rasterelektronenmikroskops	35
2.1.6.3	Probenpräparation REM	37
2.1.7	Focused Ion Beam Mikroskop (FIB).....	37
2.2	Strukturchemischer Teil	38
2.2.1	Zinkoxid.....	38
2.2.1.1	Defekte in Eisen(III) dotiertem Zinkoxid	42
2.2.1.2	Homologe Phasen der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{ZnO})_m$	44
2.3	Defektmikrostrukturen in $\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$	47
2.3.1	Entstehung von Domänenstrukturen in ZnO	47
3	Spezieller Teil	48
3.1	Diffusion von Eisen(III)oxid in Zinkoxid Einkristallen	49
3.1.1	Vorarbeiten zu den Diffusionsexperimenten	49
3.1.1.1	Beschichtung der Einkristalle mit Eisenoxid.....	50
3.1.1.2	Lichtmikroskopische Untersuchungen.....	53

3.1.1.3	Schichtdickenmessung mittels Focused Ion Beam-Methode (FIB)	55
3.1.1.4	Messmethode und Bestimmung der Ortsauflösung der Laser-Ablation	57
3.1.2	Bestimmung von Konzentrationsprofilen mittels Laser Ablation und ICP-MS.....	65
3.1.3	TEM Untersuchungen der Defekte	73
3.1.4	Quantitative Analyse des Eisengehaltes	79
3.1.5	Diskussion und Zusammenfassung.....	83
3.2	Neue Verbindungen im System ZnO-Fe₂O₃.....	86
3.2.1	Einleitung.....	86
3.2.2	Synthese der Proben.....	89
3.2.2.1	Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie und Pulverdiffraktometrie.....	95
3.2.3	Phasoiden im System Fe ₂ O ₃ -ZnO	103
3.2.4	Strukturuntersuchungen an der Phase Fe ₂ O ₃ (ZnO) ₁₂	106
3.2.4.1	TEM-Charakterisierung der Phase Fe ₂ O ₃ (ZnO) ₁₂	107
3.2.4.2	Verfeinerung des Strukturvorschlages aus Röntgenpulverdaten.....	109
3.2.5	Diskussion und Zusammenfassung.....	114
4	Zusammenfassung	116
5	Anhang	119
5.1	Isotopentabellen.....	119
5.2	Röntgendiffraktogramme der Edukte und Produkte	120
5.3	EDX-Spektren der Produkte aus Kapitel 3.2	122
5.4	Parameter der Rietveldverfeinerung von Fe ₂ O ₃ (ZnO) ₁₂ (m=12) und Spinell Fe ₂ ZnO ₄ zu Kapitel 3.2.3.2	125
6	Abbildungen.....	125
7	Tabellen	125
8	Literatur.....	125

1 Einleitung

Zinkoxid ist in weiten Teilen unserer industriellen Gesellschaft anzutreffen. Die Anwendungen reichen von antiseptischen Pharmaka über die Verwendung als Funktionskeramik^{1,2} wie beispielsweise Varistoren (variable resistor)³ bis zu optischen Bauteilen in Form von transparenten leitenden Oxiden (Transparent Conducting Oxides (TCO)) und ist mit einer Bandlücke von 3,3 eV bei Raumtemperatur ein wichtiger II-VI Halbleiter. Zinkoxid ist die technologisch wichtigste Zink-Verbindung. Modernere Verwendungen sind in Leuchtdioden (LED) und in Flachbildschirmen (thin film transistors (TFT)) zu finden. In der Photovoltaik wird Zinkoxid zur Kontaktierung neuer Dünnschichtsolarzellen⁴ genutzt. Kürzlich entdeckten Grundmann *et. al*⁵ eine Bedeutung von Zinkoxid als weltweit hellsten und schnellsten Szintillator. Einsatzmöglichkeiten liegen in neuartigen Raster-Elektronenmikroskopen oder in ähnlichen Anwendungen.

Durch Zusätze von Zinkoxid (ZnO) mit verschiedenen Metalloxiden kann es zur Ausbildung markanter struktureller Veränderungen im Wirtskristall kommen. Die gezielte Verbesserung von kristallinen Werkstoffen setzt eine gründliche Kenntnis des Aufbaus der kristallinen Bausteine, einschließlich ihrer Defekte (Realstruktur) voraus. Es ist daher von grundlegendem und großem technischen Interesse, die chemische Zusammensetzung und die Realstruktur bis in atomare Dimensionen und die Bildung von inneren Grenzflächen sowohl in angewandten Materialien als auch in speziell hergestellten Modellsystemen aufzuklären. Defekte, Korngrenzen, innere Grenzflächen bis hin zur Synthese neuer Verbindungen in dotierten Zinkoxid-Keramiken sind daher Gegenstand aktueller Forschung.

Die Umsetzung von Zinkoxid mit geringen Zusätzen von Oxiden dreiwertiger Kationen wie Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) und Indiumoxid (In_2O_3) führt zu Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$, die als homologe Phasen bezeichnet werden. Die Gruppe um Kimizuka und Nakamura am früheren National Institute for Research in Inorganic Materials in Tsukuba/Japan hatten in den 1990er Jahren Zustandsdiagramme der quasiternären Systeme $\text{In}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($\text{M}=\text{In, Fe, Ga}$) untersucht und die

Verbindungen mit der chemischen Formel $M_2O_3(ZnO)_m$ ($M=In, Fe, Ga$ und $m = \leq 15$) als homologe Phasen beschrieben^{34- 37, 55}. Die Synthesen erfolgten mittels Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen ($\geq 1350^\circ C$) über mehrere Tage in einer verschlossenen Platinampulle. Die Kristalle wiesen ausnahmslos eine plattenförmige Morphologie auf.

1993 wurden von Kimizuka *et. al*⁵⁵ Strukturdaten aus Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen erhalten; die Synthesen erfolgten bei Reaktionstemperaturen von 1500-1550°C. Es wurde die orthorombische Einheitszelle für $m=8$ und eine monokline Einheitszelle für $m=9$ beschrieben. Li *et. al* veröffentlichten 1999 erste hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen an einer Phase mit $m=15$. Zu diesen Untersuchungen gab es keine röntgenographischen Daten. Li *et. al*³² deduzierten aus Elektronenbeugungsexperimenten die möglichen Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$ für diese Verbindungen und schlugen ein Strukturmodell mit monokliner Zelle und den Gitterkonstanten $a=5,7 \text{ \AA}$, $b=3,3 \text{ \AA}$, $c=45 \text{ \AA}$ und $\beta=94,2^\circ$ vor. Für das System $Fe_2O_3(ZnO)_m$ ($m=12$) veröffentlichten Nakamura *et. al* 1990 Daten aus Pulverdiffraktogrammen mit den Gitterparametern einer hexagonalen Einheitszelle ($a=3,243 \text{ \AA}$ und $c=74,22 \text{ \AA}$)³⁵.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der strukturellen Veränderung von Zinkoxid bei der Zugabe von Eisenoxid^{30-32, 49}. Hierzu wurden Untersuchungen an beschichteten Zinkoxid Einkristallen und deren Sinterverhalten durchgeführt.

Das besondere Interesse gilt:

- i) der mikrostrukturellen Entwicklung der beschichteten und gesinterten Zinkoxideinkristalle,
- ii) der kristallographischen Charakterisierung der Defekt-Mikrostruktur und
- iii) der chemischen Zusammensetzung und der atomaren Struktur von inneren Grenzflächen.

Das Diffusionsverhalten wird zunächst lichtmikroskopisch dokumentiert und zur weiteren quantitativen Analyse mittels Laserablation und in einem induktiv gekoppelten Plasma mit anschließender Massenspektrometrie analysiert (LA-ICPMS). Zur Aufklärung der Defektmikrostruktur wurde die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) genutzt. Zur quantitativen strukturellen

Charakterisierung der Defektmikrostruktur werden moderne Methoden der TEM wie die orts aufgelöste EEL-Spektroskopie (Elektronen-Energieverlust Spektroskopie) verwendet. Der Vorteil gegenüber anderen Analysemethoden ist die hohe Ortsauflösung und die damit verbundene Möglichkeit zur chemischen Analyse von einzelnen Domänengrenzen (Monolagen).

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll die Phase $\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{ZnO})_m$ mit dem größtmöglichen Eisengehalt, dargestellt und strukturechemisch untersucht werden. Die Analyse mündet in einem Strukturmodell, welches anhand von Röntgenpulverdaten mit der Methode der Riedveldverfeinerung angepasst wird.

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Beschreibung und Charakterisierung des Systems Eisen(III)oxid-Zinkoxid vom Beginn des Diffusionsprozesses von Fe^{3+} in ZnO bis zur Ausbildung stabiler Phasen im Zustandsdiagramm. Im ersten Teil werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden und Geräte, die Struktur von Zinkoxid sowie die bisher in ZnO beobachteten Defekte beschrieben. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Diffusionsexperimenten vorgestellt und diskutiert. Nach der allgemeinen Beschreibung der Experimente an den Zinkoxid-Einkristallen werden die Ergebnisse der LA-ICPMS vorgestellt. Der zweite Schwerpunkt der Dissertation besteht in der Analyse des ZnO reichen Gebietes des Zustandsdiagramms im System Fe_2O_3 -ZnO. Anschließend soll die Grenzzusammensetzung der homologen Phasen $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ in diesem System synthetisiert und charakterisiert werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Untersuchungsmethoden

2.1.1 Röntgenbeugung⁶⁻⁸

Die Strukturaufklärung mit Beugungsmethoden erfordert, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlen in der Größenordnung von Atomabständen im Kristallgitter ist. Aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Atome wirkt der Kristall wie ein dreidimensionales Beugungsgitter.

Die Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung an Kristallen kann formal als Reflektion an aufeinander folgenden parallelen Ebenen mit konstantem Netzebenenabstand d_{hkl} (Netzebenenscharen) betrachtet werden.

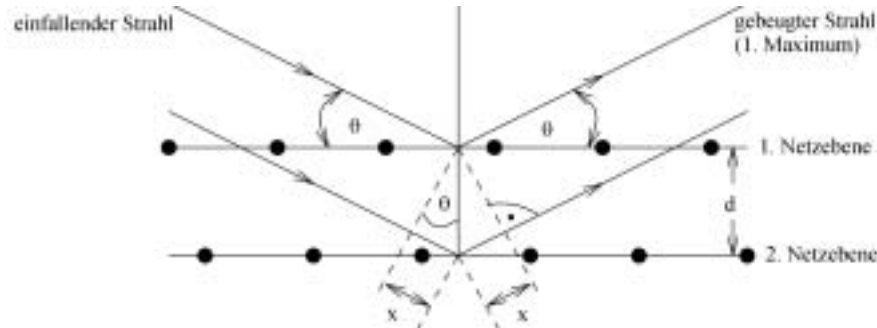


Abbildung 1: Ableitung der Braggschen Beugungsbedingungen.

Trifft ein monochromatischer Strahl auf eine Netzebenenschar, wird ein Teil der Strahlung an einer Netzebene so reflektiert, dass der Einfallswinkel Θ gleich dem Ausfallwinkel ist. Der Einfallswinkel wird als Beugungs- oder Glanzwinkel bezeichnet. Die an benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen sind nur dann in Phase, wenn der Gangunterschied $2x$, (siehe Abbildung 1) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist:

$$n\lambda = 2x,$$
$$\sin \Theta = x / d_{hkl}.$$

Daraus ergibt sich geometrisch die **Braggsche Gleichung**

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta,$$

mit Θ : Beugungs- oder Glanzwinkel,

λ : Wellenlänge,

n : Beugungsordnung,

d_{hkl} : Netzebenenabstand.

Ist das Braggsche Gesetz erfüllt, interferieren die reflektierten Strahlen konstruktiv. Für andere Winkel Θ tritt Auslöschung auf.

Die Röntgenbeugung ist die bedeutendste Methode zur Strukturaufklärung kristalliner Festkörper. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen zwei Methoden, der Röntgenbeugung an Einkristallen einerseits und an Pulvern andererseits.

Messungen an Einkristallen dienen direkt der Strukturaufklärung, während Pulveraufnahmen an mikrokristallinen Festkörpern vor allem zur Identifizierung unbekannter Substanzen, Beurteilung der Reinheit sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten herangezogen werden. Mit Hilfe der Rietveld-Methode zur Verfeinerung von Pulverdaten ist ebenfalls eine Strukturaufklärung möglich.

In der Röntgenbeugung muss zur Erzeugung eines Reflexes die Bragg-Bedingung streng erfüllt sein.

2.1.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Bei der Methode der Pulveraufnahme wird das Probenmaterial zunächst fein zerkleinert und auf einen Träger aufgebracht. Die zufällige Anordnung der Kristallite in großer Zahl gewährleistet, dass für jeden Beugungswinkel genügend Kristalle in der entsprechenden Reflexionsstellung sind.

In der vorliegenden Arbeit wurden Diffraktogramme mittels Zählrohrdiffraktometrie unter Bragg-Brentano-Geometrie (Goniometer, PW1049/10, Philips, Eindhoven) aufgenommen (vgl. Abbildung 2).

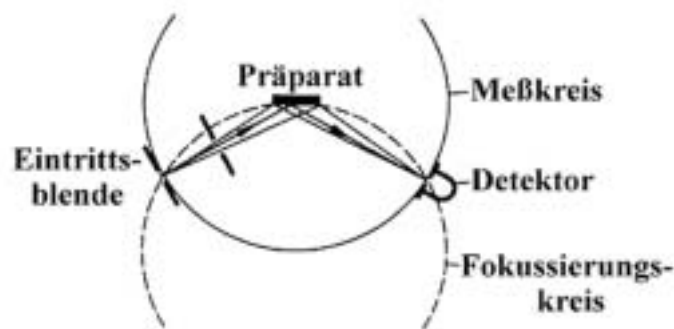


Abbildung 2: Bragg-Brentano-Geometrie

Das Prinzip dieser Geometrie ist eine parafokussierende Anordnung. Man unterscheidet zwischen Goniometerkreis und Fokussierungskreis. Röntgenquelle, Probe und Parafokus liegen auf dem Fokussierungskreis. Die Probe kann der Divergenz der Röntgenstrahlen entsprechend ausgedehnt sein. Dies hat den Vorteil, dass ein größeres Volumen die Röntgenstrahlung streut bzw. beugt und damit eine höhere Intensität detektiert wird. Die Parafokussierung verbessert gleichzeitig die Winkelauflösung. Der Goniometerkreis hat seinen Mittelpunkt in der Probe und den Abstand der Probe zur Röntgenquelle als Radius. Die Röntgenröhre ist in der sogenannten $\theta/2\theta$ Anordnung unbeweglich. Da der Detektor (bzw. die Detektorblende) sich stets auf dem Goniometerkreis bewegt, muss der Fokussierungskreis einen variablen Radius

aufweisen. Das hat zur Folge, dass die Probe, die immer im Fokussierungskreis bleiben muss, bewegt wird. Es lässt sich veranschaulichen, dass die Parafokusbedingung gegeben ist, wenn die Probe um θ und gleichzeitig der Detektor um 2θ um die Goniometerachse gedreht werden. Es sind daher zwei Drehkreise erforderlich. Die detektierten Intensitäten werden als Funktion des Winkels ($\theta/2\theta$) von einem Rechner registriert.

Die experimentell aufgenommenen Diffraktogramme können durch Vergleich mit gesammelten Pulverdaten aus der kristallographischen Datensammlung JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA) identifiziert werden. Die Reflexe des Diffraktogramms werden indiziert und die Gitterkonstanten mittels Minimierung der Summe aus den Fehlerquadraten verfeinert.

2.1.1.2 Die Rietveld-Methode

Um die Pulverdiffraktogramme weiter verfeinern zu können wird die Rietveldverfeinerung benutzt, welche eine genauere Bestimmung der Strukturdaten mit Hilfe von Gitterkonstanten, Atompositionen, Formelzusammensetzungen usw. ermöglicht.

Im Gegensatz zu Einkristalldaten ist die Anzahl an Reflexen von Pulveraufnahmen nur etwa ein fünfzigstel so hoch und reicht daher nicht aus, die benötigten Atomlagen zu bestimmen. Daher werden nicht die Intensitäten sondern die Zählraten der einzelnen Messpunkte des gesamten Diagramms selbst verwendet⁹. Bei Einkristallmessungen werden die Reflexintensitäten als Messwerte bei der Strukturverfeinerung zugrunde gelegt. Bei der Rietveld-Methode werden zwischen dem gemessenen und dem aus einem Strukturmodell berechneten Diffraktogramm so lange *least square*-Verfeinerungen durchgeführt, bis die bestmögliche Übereinstimmung erreicht ist. Die Parameterverfeinerung erfolgt dabei in zwei Schritten: Zuerst werden zur Erkennung systematischer Messfehler die Reflexlagen, -form und der Untergrund verfeinert. Im zweiten Schritt werden dann die Atomparameter verfeinert, durch die die Integralintensitäten der einzelnen Reflexe bestimmt werden. Anschließend empfiehlt sich eine weitere Verfeinerung der Reflexform. Die Güte der Verfeinerung wird durch verschiedene Faktoren angegeben.

2.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie¹⁰⁻¹³

Im Bereich der Materialforschung ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine Analysemethode, die eine sehr hohe laterale Auflösung liefert. Mittels TEM können Kristallbaufehler wie Stapelfehler, Versetzungen oder planare Defekte, untersucht werden. Durch die Kombination von abbildenden und spektroskopischen Methoden kann die Struktur und die chemische Zusammensetzung von Materialien mit atomarer Auflösung bestimmt werden. Grundsätzlich kann man zwischen drei Methoden der TEM unterscheiden, siehe Abbildung 3.

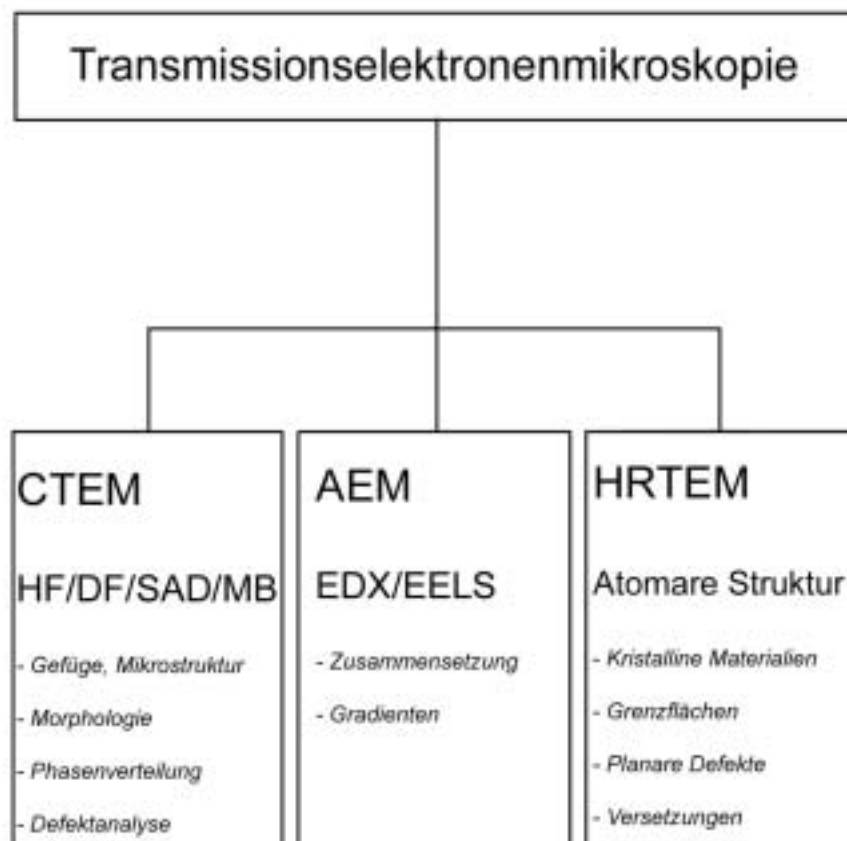


Abbildung 3: TEM-Methoden

Konventionelle TEM, CTEM (conventional transmission electron microscopy)

Mithilfe von Hellfeld- bzw. Dunkelfeldabbildungen, Feinbereichsbeugung (SAD, selected area diffraction) und Mikrobeugung können die Mikrostruktur, die Verteilung von Phasen und Kristalldefekte analysiert werden.

Analytische TEM, AEM (analytical electron microscopy)

Mittels spektroskopischer Analyse der durch inelastische Streuung im Probenmaterial entstandenen Röntgenstrahlung (EDX, energy dispersive x-ray analysis) oder des Energieverlustes inelastisch gestreuter Elektronen (EELS, electron energy loss spectrometry) kann die chemische Zusammensetzung der Probe mit hoher lateraler Auflösung bestimmt werden.

Hochauflösende TEM, HRTEM (high resolution transmission electron microscopy)

Diese Methode ermöglicht die Gitterabbildung der Probe, d.h. eine direkte Abbildung des Kristallgitters. Somit kann neben der Kristallstruktur im Allgemeinen auch die atomare Struktur von inneren Grenzflächen bestimmt und analysiert werden.

Während der vorliegenden Dissertation wurden Untersuchungen an verschiedenen Transmissionselektronenmikroskopen durchgeführt, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Gerät	Beschleunigungsspannung	Objektivlinse	Methode
Philips EM400	120 kV (Glühemission)	Super-Twin-Linse	Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung, Beugung, Mikrobeugung
Philips CM30	300 kV (Glühemission)	Super-Twin-Linse	Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung, Beugung, Mikrobeugung, EDX
Philips CM300	300 kV (FEG)	Ultra-Twin-Linse	HR-TEM

Tabelle 1: Verwendete Mikroskope und Methoden.

2.1.2.1 Schematischer Aufbau

Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. In einer Elektronenquelle werden Elektronen erzeugt und durch eine

angelegte Hochspannung (120 bzw. 300 kV) zur Anode hin beschleunigt. Prinzipiell werden hierzu zwei verschiedene Methoden angewandt. Zum Einen werden Elektronen durch Glühemission aus der Spitze eines Lanthanhexaborid-Einkristalls oder einer Wolfram-Haarnadelspitze emittiert. Zum anderen werden epitaktisch zirkonisierte Wolframkristalle als Feldemissionsquelle (FEG, field emission gun) verwendet. Die Elektronen werden mittels einer Extraktionsspannung elektrostatisch aus dem Kristallverband emittiert (Schottky-Effekt). Feldemissionsquellen besitzen eine besonders hohe räumliche und zeitliche Kohärenz, woraus ein verbessertes Auflösungsvermögen des Mikroskops resultiert. Durch die Kondensorlinsen, die zusammen mit der Elektronenquelle das Beleuchtungssystem darstellen, werden die Elektronen zum Strahl gebündelt. Die Probe befindet sich in Höhe der wichtigsten vergrößernden Linse, der Objektivlinse. Nachdem der Elektronenstrahl die Probe durchstrahlt hat, passiert er ein weiteres Linsensystem, welches aus der Zwischenlinse und den Projektivlinsen besteht. Das mehrfach vergrößerte Bild der Probe wird auf einem Leuchtschirm abgebildet. Je nach Betriebsart können die Linsen verschieden angeregt bzw. Blenden in den Strahlengang eingebracht werden.

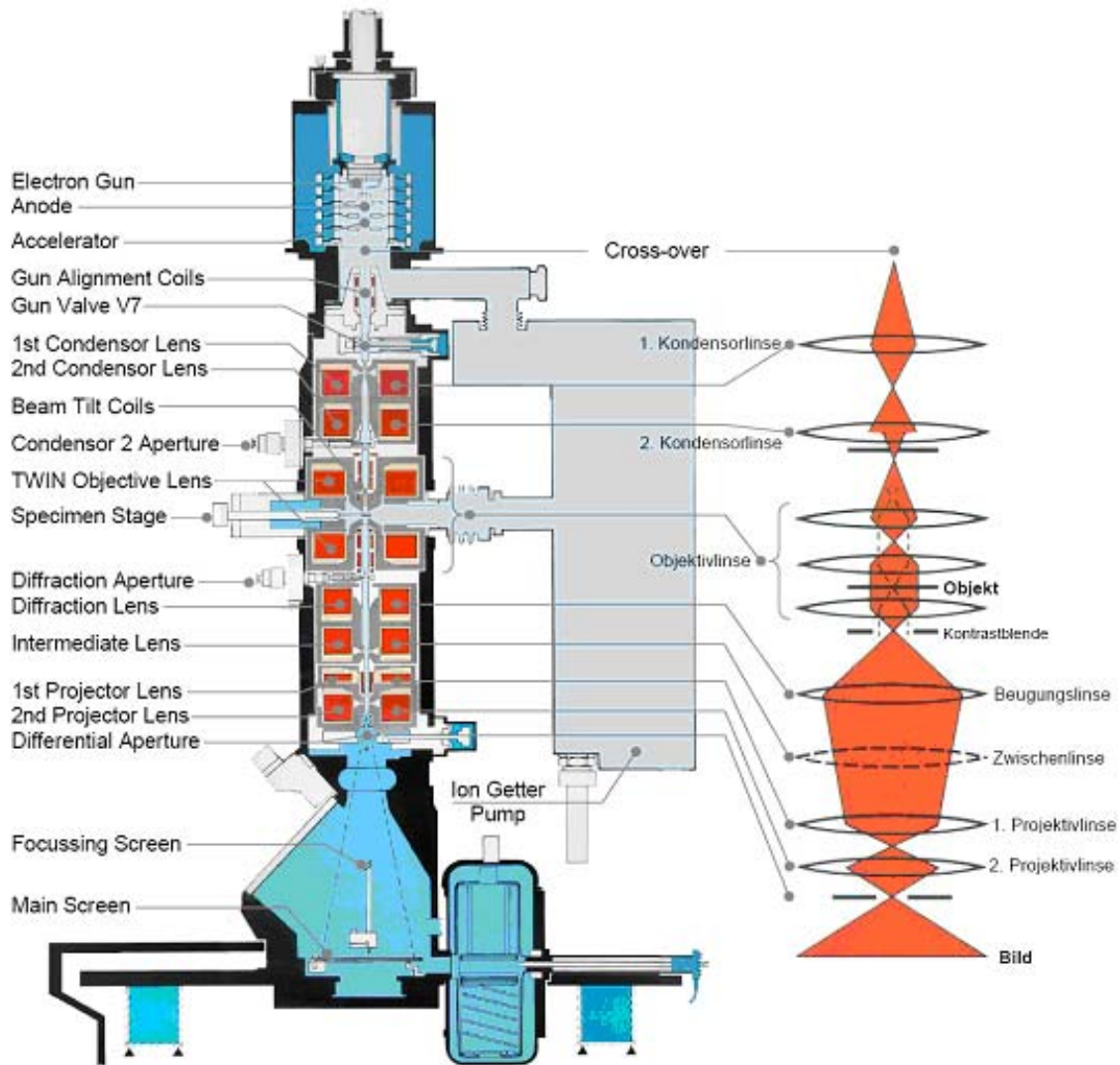


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.

Die elektromagnetischen Linsen können variabel angeregt werden, so dass die Probe sowohl mit fokussiertem, konvergentem Elektronenstrahl als auch mit annähernd parallelen Strahlen beleuchtet werden kann. Die Probe muss transparent gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl sein, was bei einer Probendicke von <100 nm gewährleistet ist. Für Anwendungen wie die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) jedoch werden höhere Anforderungen an das Präparat gestellt und eine Probendicke von maximal 10-15 nm wird vorausgesetzt.

In der hinteren Brennebene der Objektivlinse werden die an einer kristallinen Probe gebeugten Elektronenstrahlen fokussiert. Dadurch entsteht das Beugungsbild. Eine im

Vergleich zum Abbildungsmodus schwächer angeregte Zwischenlinse vergrößert das Beugungsbild, welches durch das Projektivsystem seine endgültige Vergrößerung erhält.

Um das Beugungsbild zu beobachten, muss die Objektivblende aus dem Strahlengang entfernt werden. Mit einer SAD-Blende (**s**electe**d a**rea **d**iffraction) können diejenigen Probenbereiche ausgewählt werden, die zum Beugungsbild beitragen sollen. Selektorblenden verschiedener Größen können in die Zwischenbildebene eingebracht werden.

Sind Beugungsinformationen von kleineren Probenbereichen als mit der SAD-Blende auszuwählen sind erwünscht, so wird die Mikrobeugung oder konvergente Beugung CBED (**c**onvergent **b**eam **e**lectron **d**iffraction) angewendet. Bei diesem Verfahren werden feine, konvergente Elektronenstrahlen erzeugt, deren Durchmesser im Bereich weniger Nanometer liegen. In der hinteren Brennebene der Objektivlinse entstehen nicht mehr punktförmige Reflexe, sondern Beugungsscheiben, deren Größe von der Apertur des Beleuchtungswinkels, i. a. also von der Kondensorblende, abhängt. Je kleiner die Kondensorblende, desto kleiner sind die Beugungsscheibchen. Die Intensität der Beugungsscheiben ist je nach kristallographischer Orientierung von der Probendicke und vom Strukturfaktor abhängig. Mit Hilfe der Mikrobeugung kann z.B. die absolute Orientierung polarer Achsen bestimmt werden¹⁴.

Ein hochklappbarer, fluoreszierender Leuchtschirm dient zur Betrachtung der Mikroskopbilder. Mit Hilfe einer darunterliegenden Plattenkamera können die Bilder photographisch aufgenommen werden. Je nach Mikroskoptyp steht zur Bildaufnahme zusätzlich eine CCD-Kamera (**c**harge **c**oupled **d**evice) zur Verfügung.

2.1.2.2 Probenpräparation für die TEM

Die am Transmissionselektronenmikroskop zu untersuchenden Proben müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllen:

- Elektronentransparenz,
- Strahlstabilität,
- Magnetische und elektrostatische Indifferenz.

Hierzu muss eine entsprechende Probenpräparation durchgeführt werden, die in Abbildung 5 schematisch dargestellt ist:

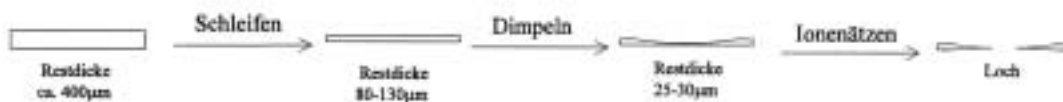


Abbildung 5: Schritte der Probenpräparation.

Aus gesinterten Presslingen werden mit einem Diamanthohllochbohrer kleine Scheiben ausgebohrt, die einen Durchmesser von 3 mm und eine Dicke von ca. 300 µm haben. Diese Scheiben werden mit einer Schleifmaschine bis auf eine Restdicke von 110 - 100 µm planparallel heruntergeschliffen.

Mit einem speziellen Muldenschleifgerät („Dimpler“) werden beidseitig Vertiefungen in die planparallele Probe geschliffen, so dass die Restdicke im Zentrum der Probe nur noch 20-30 µm beträgt. Die Funktionsweise eines Dimplers ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

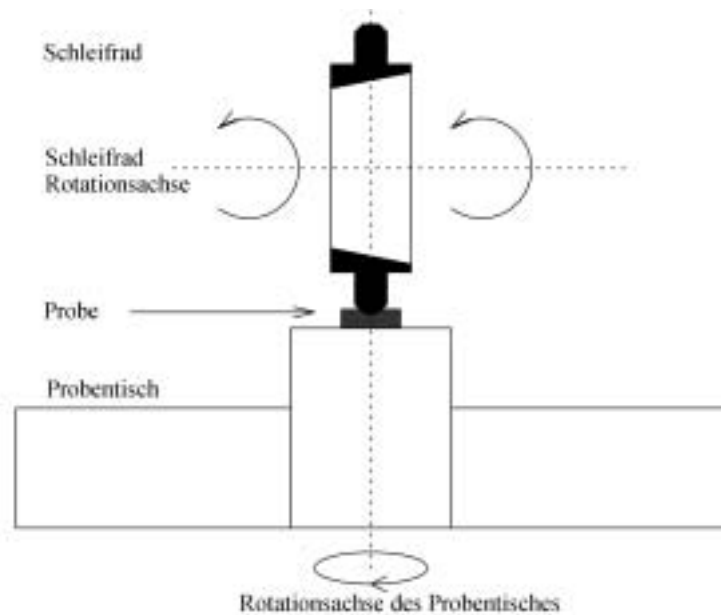


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Dimplers.

Die Probe wird mittels Hartwachs auf einem Glaszylinder fixiert und das Schleifrad wird auf das Probenzentrum justiert. Als Schleifmittel dient Diamantpaste mit einer Körnung von 1-3 μm , die mit Wasser aufgeschlemmt wird. Durch gleichzeitige Rotation von Probe und Schleifrad wird eine kreisrunde Vertiefung in das Probenmaterial geschliffen. Die Auflagekraft und die Rotationsgeschwindigkeit werden so gewählt, dass eine gute Abtragrates bei gleichzeitiger Schonung des Materials erreicht wird. Über eine Mikrometeranzeige kann der Schleifvorgang verfolgt werden. Rückstände vom Schleifmittel und etwaiger Messingabrieb werden durch Polieren mit einem Filzrad entfernt.

Erst im anschließenden Präparationsschritt wird die erforderliche Elektronentransparenz erreicht. Unter Ionenstrahldünnen oder Ionenätzen versteht man das schonende Abtragen des Probenmaterials durch den Beschuss mit inerten Ionen. Der Dünnungsprozess erfolgt in erster Linie durch Stoßprozesse, so dass die Atommasse des verwendeten Gases von Bedeutung ist. So dient als Ätzgas Argon, welches zudem chemisch indifferent und preiswert ist. Der schematische Aufbau einer Ionenätzenanlage ist in Abbildung 7 gezeigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Gerät des Typs RES-010 der Firma BALTEC, Walluf verwendet.

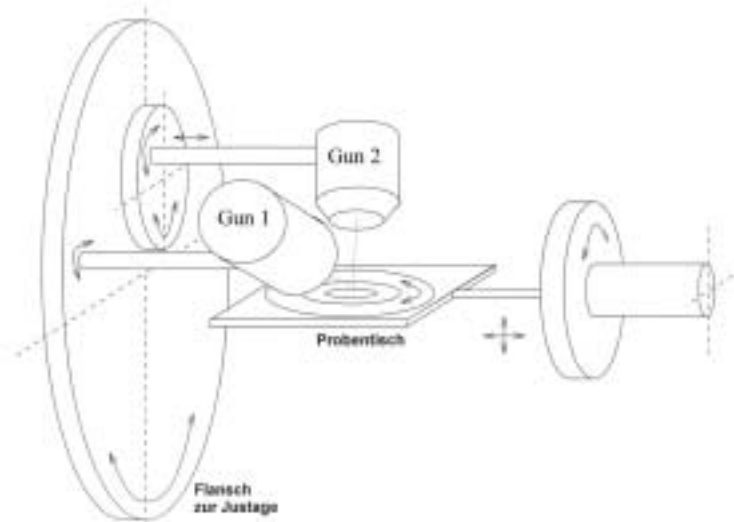


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Ionenätzanlage.

Durch den Ionenbeschuss entsteht im Probenzentrum allmählich ein Loch, an dessen Rand Bereiche mit 5-100 nm Restdicke für Elektronen durchstrahlbar sind.

2.1.3 Besondere Methoden in der Transmissionselektronenmikroskopie

2.1.3.1 Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)¹⁵⁻¹⁶

Neben der konventionellen TEM gibt es auch die Methode der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, scanning transmission electron microscopy). Hierbei wird ein konvergenter Elektronenstrahl mit möglichst geringem Strahldurchmesser über den zu untersuchenden Probenbereich geführt (vgl. Abbildung 8).

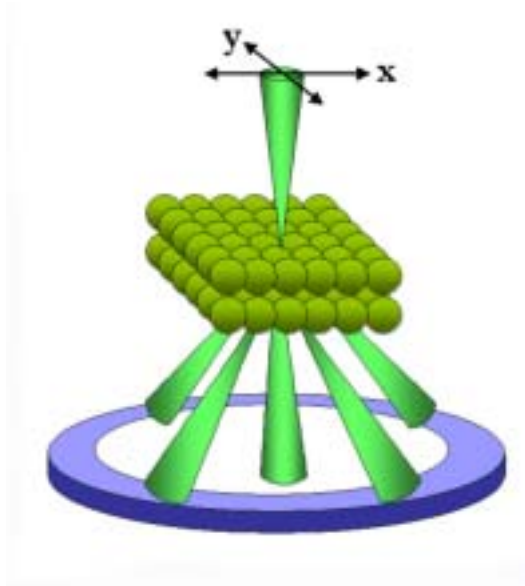


Abbildung 8: Schematische Darstellung STEM.

Die konventionelle TEM arbeitet im Allgemeinen mit ruhender, paralleler Beleuchtung, wobei die Bildinformation vom gesamten ausgeleuchteten Probenbereich erhalten wird. Abhängig von der Beleuchtung entstehen Hellfeld- oder Dunkelfeldaufnahmen. Bei der Hellfeldabbildung wird der Primärstrahl zur Abbildung verwendet, bei der Dunkelfeldabbildung ein gebeugter Strahl. In der STEM hingegen wird mit einem konvergenten Strahl beleuchtet und dieser nahezu punktförmige Strahl wird mittels Ablenkspulen zeilenweise über die Probe geführt. Durch die Anregung der Ablenkspulen ist eine Zuordnung der Bildinformation zur Bildkoordinate gegeben. Durch die Wahl entsprechender Detektoren kann die STEM sowohl im Hellfeld- als auch im Dunkelfeldmodus betrieben werden. Der Hellfelddetektor befindet sich auf der optischen Achse, während sich der ringförmige Dunkelfelddetektor um die optische Achse befindet. In Abhängigkeit des detektierbaren Streuwinkels kann man unterscheiden zwischen ADF-Detektor (**annular dark field**, Streuwinkel 10-50 mrad) und HAADF-Detektor (**high angle annular dark field**, Streuwinkel > 50 mrad). Bei größerem Streuwinkel wird weniger elastische Streuung detektiert. Der Kontrast bei großem Streuwinkel hängt maßgeblich von der Ordnungszahl der vorliegenden Elemente ab (Streumassenkontrast oder Z-Kontrast), d.h. mittels dieser Methode ist es z. B. möglich, verschiedene Metallkationen nebeneinander abzubilden und zu

unterscheiden. Leichte Elemente wie Sauerstoff können mit dieser Methode jedoch nicht abgebildet werden.

2.1.3.2 Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

In der hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie (**High Resolution TEM**) werden sehr dünne Probenbereiche bei hoher Vergrößerung abgebildet. Jedoch sind die hochaufgelösten Gitterabbildungen nicht direkt interpretierbar, das heißt, dass in der Regel Intensitätsmaxima oder -minima im Bild nicht mit den realen Atompositionen übereinstimmen. Dies ist auf die Welleneigenschaften der Elektronen zurückzuführen. Die eingestrahlte Elektronenwelle wird an den Atomkernen elastisch gestreut und in unmittelbarer Nähe zum Kern beschleunigt. Dadurch erfährt sie eine minimale, lokale Veränderung der Wellenlänge und damit eine Phasenverschiebung. Die atomare Struktur des Probenmaterials wird somit auf die Phase der Elektronenwelle übertragen. Die experimentell aufgenommene Gitterabbildung ist daher nicht als direkte Projektion der Kristallstruktur anzusehen, sondern als Interferenzbild der Elektronenwelle. Die Bildintensitäten entsprechen dem Betragsquadrat der komplexwertigen Wellenfunktion. Um eine Strukturinformation aus den Bildintensitäten abzuleiten, muss die Wechselwirkung der eingestrahlten Elektronenwelle mit der Probe quantenmechanisch betrachtet werden.

Die in der TEM verwendeten elektromagnetischen Linsen besitzen Aberrationen, die im Gegensatz zu entsprechenden Linsenfehlern der klassischen Lichtoptik in der Vergangenheit nicht korrigiert werden konnten. Eine besondere Rolle spielen dabei die Objektivlinse und deren Öffnungsfehler, die so genannte sphärische Aberration beschrieben durch den Koeffizienten C_s . Sie bewirkt eine Verzerrung des Wellenfeldes, woraus eine signifikante Einschränkung des Auflösungsvermögens resultiert. Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops liegt nach dem Rayleigh-Kriterium etwa im Bereich der Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Die relativistisch korrigierte Wellenlänge der Elektronen beträgt $\lambda = 1,97$ pm für 300 keV. Tatsächlich liegt das Auflösungsvermögen moderner Elektronenmikroskope zwischen 1 und 2 Å und ist somit etwa zwei Größenordnungen geringer als theoretisch möglich. Die Korrektur der sphärischen Aberration der Objektivlinse ist Gegenstand aktueller Forschung. Die neuesten Mikroskope sind bereits mit so genannten C_s -Korrektoren ausgestattet.

Im folgenden Kapitel soll die Wechselwirkung der eintretenden Elektronen mit der Probe quantenmechanisch beschrieben werden. Außerdem wird die Übertragung der Elektronenwelle im Mikroskop erläutert. Die Kenntnis dieser beiden Prozesse ist notwendig, um Gitterabbildungen zu berechnen.

2.1.3.2.1 Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe

Das so genannte Multislice-Verfahren ermöglicht die Berechnung der komplexen Wellenfunktion unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probe^{17,18}. Dabei wird die Streuung von Elektronen am Kristall analog zur Streuung von Licht an optischen Systemen behandelt. Die eingestrahlteten Elektronen werden an einer Gitterebene des Kristalls gebeugt und legen bis zur nächsten Gitterebene eine bestimmte Weglänge zurück. Die Wechselwirkung der Elektronenwelle mit dem Kristall wird näherungsweise beschrieben, indem man den Kristall der Dicke t in dünne Schichten (Slices) senkrecht zur Einstrahlrichtung geteilt auffasst. Die freie Weglänge zwischen den Slices beträgt Δz (vgl. Abbildung 9).

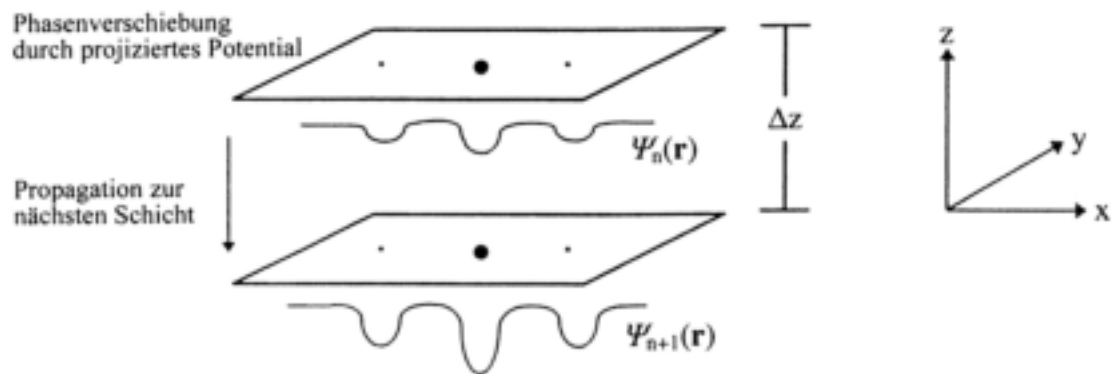


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Multislice-Verfahrens.

Dabei wird die Elektronenwelle $\Psi_n(\vec{r})$ an jeder Schicht in Abhängigkeit vom Gitterpotenzial moduliert und erfährt eine Phasenverschiebung. Nach Durchtritt der n -ten Ebene wird die modulierte Welle als einfallende Welle für die Beugung an der $(n+1)$ -ten Schicht aufgefasst. Die Phasenverschiebung $\varphi(\vec{r})$ der Welle $\Psi_n(\vec{r})$ an einer Schicht der Dicke t wird durch das projizierte Potenzial $V_p(x,y)$ beschrieben:

$$\varphi(\vec{r}) = V_p(x,y) = \frac{i}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} V(x,y,z) dz ,$$

mit $V(x,y,z)$: periodisches Gitterpotenzial.

Die freie Propagation der Elektronenwelle zwischen den Schichten wird mit dem Fresnel-Propagator $P(x,y)$ beschrieben:

$$P(\vec{r}) = P(x,y) = \frac{i}{\lambda \Delta z} \exp\left[\frac{\pi i (x^2 + y^2)}{\lambda \Delta z} \right].$$

Der gesamte Prozess wird durch die Faltung der modulierten Welle mit dem Fresnel-Propagator beschrieben und es gilt:

$$\Psi_{n+1}(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r}) \exp[i\varphi(\vec{r})] \otimes P(\vec{r}).$$

Das Ergebnis ist die berechnete Austritts- bzw. Objektwelle $\Psi_{\text{Objekt}}(\vec{r})$, welche die Elektronenwelle beim Austritt aus der Probe an der Probenunterseite beschreibt.

2.1.3.2.2 Übertragung der Elektronenwelle im Mikroskop

Zum Verständnis der Übertragung der Elektronenwelle im Mikroskop werden die Konzepte der Wellenoptik angewandt.

Mittels der Objektivlinse wird die Objektwelle $\Psi_{\text{Objekt}}(\vec{r})$ nach Verlassen der Probe zu einem Bild geformt. In einem idealen optischen System wird ein Punkt aus dem Objektraum ohne Fehler in den Bildraum übertragen. Die im Objekt gebeugten Strahlen werden in der hinteren Brennebene zum Beugungsbild fokussiert und entsprechen den Beugungsamplituden der Fouriertransformierten $\tilde{\Psi}_{\text{Objekt}}(k)$ der transmittierten Welle.

$\tilde{\Psi}_{\text{Objekt}}(k)$ ist eine Funktion der Ortsfrequenz $k = \Theta / \lambda$

mit Θ : Winkel des gebeugten Strahls,

λ : Wellenlänge.

Eine weitere Fouriertransformation des Beugungsbildes führt zur Bildwelle $\Psi_{Bild}(\vec{r})$. Als Bildintensität wird das Betragsquadrat als Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort \vec{r} der Elektronen unter Verlust der Phaseninformation detektiert.

Die Aberrationen der Objektivlinse bewirken jedoch, dass ein Punkt aus dem Objektraum nicht scharf in den Bildraum übertragen wird. Im Bildraum erscheint der Punkt als Scheibe, ist also delokalisiert. In Abbildung 10 ist die Übertragung der Elektronenwelle sowohl im idealen als auch im realen Mikroskop schematisch dargestellt.

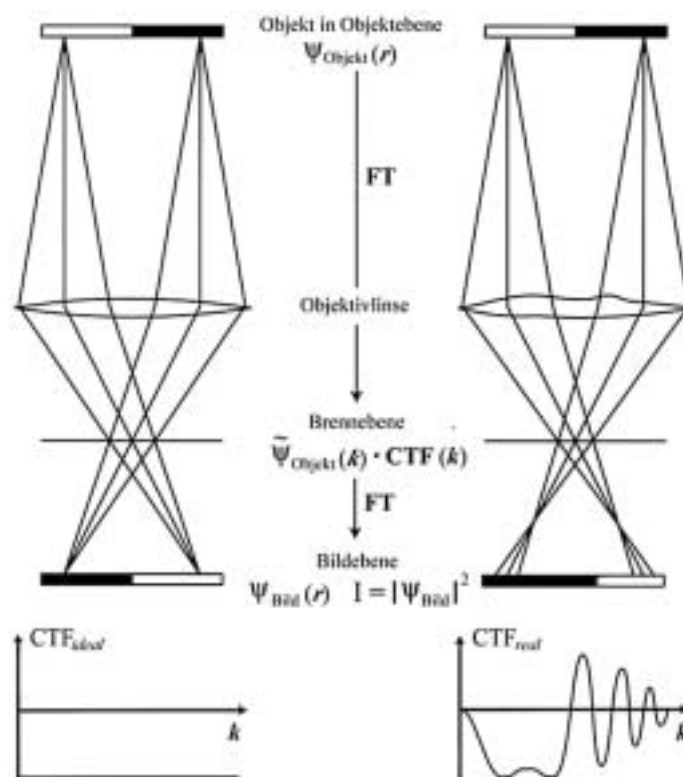


Abbildung 10: Zusammenhang zwischen Intensität I und der Objektwelle ψ_0 in der Fourieroptik. Links für eine perfekte Linse, rechts die Situation im Mikroskop mit realer CTF.

Mathematisch kann der Abbildungsprozess als Produkt der Fouriertransformierten der Objektwelle $\Psi_{\text{Objekt}}(\vec{k})$ mit der so genannten Kontrasttransferfunktion $\text{CTF}(k)$ beschrieben werden. Durch eine Rücktransformation entsteht die Bildwelle $\Psi_{\text{Bild}}(\vec{k})$ im Realraum. Die Kontrasttransferfunktion stellt die Fouriertransformierte der

Punktbildfunktion PBF dar, welche die Übertragung eines Punktes aus dem Objektraum in den Bildraum beschreibt. Insgesamt kann der Abbildungsprozess also beschrieben werden durch die Faltung der Objektwelle $\Psi_{\text{Objekt}}(k)$ mit der Punktbildfunktion $PBF(k)$:

$$\Psi_{\text{Objekt}}(k) \otimes PBF(k) = \Psi_{\text{Bild}}(k).$$

Die sphärische Aberration der Objektivlinse im realen Mikroskop bewirkt eine Phasenverschiebung der Objektwelle, abhängig vom Betrag der Ortsfrequenz $|k|$. Eine Abbildung außerhalb der Gaußschen Bildebene unter einem Defokus f führt ebenfalls zur $|k|$ -abhängigen Phasenverschiebung. Die Phasenmodulation der Elektronenwelle durch den Öffnungsfehler und den Defokus wird durch die CTF des Mikroskops beschrieben. Die Phasenverschiebung, hervorgerufen durch die sphärische Aberration und den Defokus f , beschreibt die Aberrationsfunktion:

$$\chi(k) = 2\pi(1/4 C_s \lambda^3 k^4 + 1/2 \lambda f k^2).$$

Die Kontrasttransferfunktion bestimmt, in welchem Maß die Raumfrequenzen k im Mikroskop übertragen werden und ist gegeben durch $CTF(k) = e^{i\chi}$. Mit der Näherung des schwachen Phasenobjekts (WPO) vereinfacht sie sich zur reellwertigen Funktion

$$PCTF(k) = \sin \chi(k)$$

und wird als Phasenkontrasttransferfunktion bezeichnet.

Um den Kontrasttransfer umfassend zu beschreiben, muss zudem die partielle zeitliche und die partielle räumliche Kohärenz des einfallenden Elektronenstrahls betrachtet werden.

Um eine ausreichende Intensität zu erhalten, wird der Elektronenstrahl auf der Probe fokussiert. Der Elektronenstrahl ist somit nicht ideal parallel, sondern konvergent und das Strahlprofil ist abhängig von der Anregung der Kondensorlinse. Jeder Punkt der Elektronenquelle emittiert Teilwellen, die nicht mit denen der benachbarten Punkte kohärent sind. Der halbe Öffnungswinkel α des konvergenten Elektronenstrahls wird als Semikonvergenzwinkel bezeichnet und limitiert die Übertragung.

Die partielle zeitliche Kohärenz ist darauf zurückzuführen, dass die emittierten Elektronen nicht monochromatisch sind, sondern einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgen. Der chromatische Fehler, beschrieben durch den Koeffizienten C_c der elektromagnetischen Linsen bewirkt, dass Elektronen unterschiedlicher Energie in

verschiedenen Brennebenen fokussiert werden. Dies führt zu einer Defokusverbreiterung Δf , die auch durch leichte Schwankungen der Beschleunigungsspannung und der Linsenströme hervorgerufen wird.

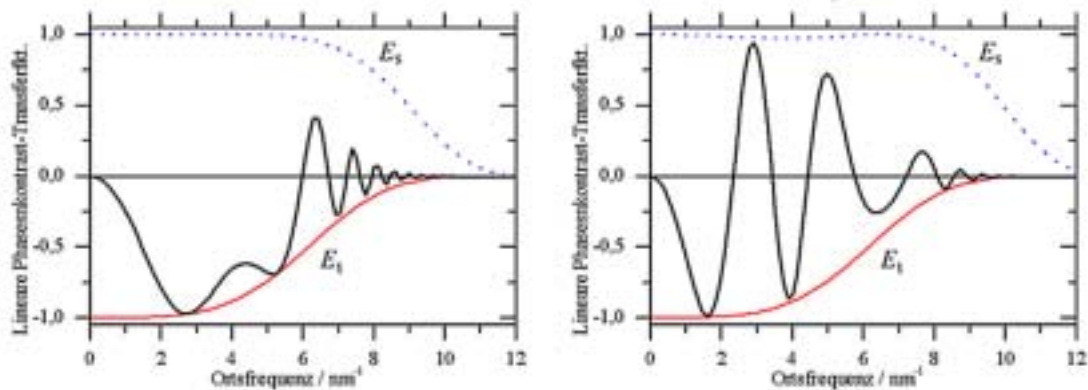
Daraus ergeben sich die Envelopenfunktionen E_s (räumlich Einhüllende) und E_t (zeitlich Einhüllende), welche die Transferfunktion dämpfen¹⁹. Die Kontrasttransferfunktion ergibt sich zu:

$$CTF(k) = E_s(k) \cdot E_t(k) \cdot PCTF_{WFO}(k)$$

mit $E_s(k) = \exp[-\pi\alpha^2 k^2 (C_s \lambda^2 \Delta f)^2]$ und

$$E_t(k) = \exp[-1/4\pi^2 \Delta f^2 k^4].$$

In Abbildung 11 sind zwei Phasenkontrasttransferfunktionen für verschiedene Defokuswerte f dargestellt. Die PCTF ist eine oszillierende Funktion, deren Verlauf sich in Abhängigkeit vom Defokuswert f ändert. Jede Nullstelle impliziert den vollständigen Verlust der Bildinformation bei entsprechender Raumfrequenz k . Der Bildkontrast ist für $CTF(k) = \pm 1$ maximal. Der Scherzerdefokus $f_{Sch} = -\sqrt{4/3C_s \lambda}$ zeichnet sich durch einen großen Raumfrequenzbereich aus für den die CTF nahezu -1 ist. In diesem Bereich wird die durch sphärische Aberration und den Defokus f hervorgerufene Phasenverschiebung in einem breiten Frequenzband kompensiert. Die Phase wird nahezu korrekt übertragen und die Abbildung entspricht unter diesen Bedingungen dem projizierten Potenzial des Objekts.



**Abbildung 11: PCTF des CM300 UT FEG für die Defokuswerte:
f = -42 nm (Scherzerfokus) und -f = -100 nm.**

Die erste Nullstelle der CTF definiert das Punktauflösungsvermögen d_s des Mikroskops bei der Raumfrequenz k_s , welches direkt aus dem Einzelbild interpretierbar ist. Im Falle des Scherzerdefokus gilt:

$$d_s = 0.66 \cdot \lambda^{3/4} C_s^{1/4} .$$

Das maximale Auflösungsvermögen wird zudem durch das so genannte Informationslimit beschrieben. Das Informationslimit d_i wird dadurch definiert, dass die zeitlich Einhüllende bei der Raumfrequenz $k_i = d_i^{-1}$ noch den Wert von $1/e^2 = 0,14$ betragen soll. Mit diesem Wert wird angenommen, dass sich die übertragene Information noch vom Untergrund abhebt und detektiert werden kann. Im C_s -korrigierten Elektronenmikroskop liegt das Punktauflösungsvermögen d_s nahezu beim maximalen Auflösungsvermögen d_i , während im konventionellen Mikroskop das Punktauflösungsvermögen deutlich geringer als das Informationslimit ist.

Die Kontrastübertragung im Frequenzband zwischen Punktauflösung und Informationslimit in einem FEG-Mikroskop wird gegenüber konventionellen Mikroskopen durch die geringe Dämpfung der CTF bei hohen Raumfrequenzen erheblich verbessert. Die starke Oszillation der CTF bei hohen Raumfrequenzen jedoch liefert einen Beitrag zum Bild, der nicht direkt interpretierbar ist. Die Anteile bei hohen

Raumfrequenzen, die mit großen Streuwinkeln korrelieren, bewirken eine starke Delokalisierung der Information im Bild. Um diese Delokalisierungseffekte zu minimieren, muss ein geeigneter Defokuswert, der so genannte Lichte-Defokus, gewählt werden²⁰. Für maximale Raumfrequenz k_{\max} beträgt der Fokus mit minimaler Delokalisierung:

$$f_{\min} = -3/4 \cdot C_s \lambda^2 k_{\max}^2 .$$

Durch die numerische Rekonstruktion der Austrittswelle $\Psi_{\text{Objekt}}(\vec{r})$ aus einer Serie experimenteller Bilder bei verschiedenen Defokuswerten (Fokusserie) können Abbildungsartefakte minimiert werden.

2.1.3.3 Elektronen-Energieverlust Spektroskopie (EELS)

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) nutzt die inelastische Streuung von Elektronen am Probenmaterial aus, um Informationen über das Anregungsspektrum der zu untersuchenden Substanz zu gewinnen. Durch die Wechselwirkung mit den Atomen der Proben wird während des Streuprozesses Energie auf die Elektronenhülle übertragen. Misst man die Intensität der gestreuten Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie, kann diese Information ausgewertet werden. Mehrfachstreuungsprozesse können vernachlässigt werden, wenn für die Akquisition der Spektren sehr dünne Probenbereiche verwendet werden. Mittels theoretisch oder experimentell bestimmter Streuquerschnitte können quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung des Materials getroffen werden. Da die Energieverlustkanten einem großen Untergrund überlagert sind, ergibt sich ein relativ schlechtes Signal-zu-Untergrund Verhältnis, was bei ungünstigen oder sich überlagernden Kantenformen mit einem flachen Anstieg des Streuquerschnittes mit ΔE zu einer erschwerten Auswertung führt. Die Energieauflösung von 0,8 eV des verwendeten Spektrometers (Gatan Imaging Filter, GIF) in Kombination mit der hohen Ortsauflösung im Transmissionselektronenmikroskop ermöglicht den Nachweis und die Quantifizierung der lokalen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung. Ein weiterer Vorteil von EELS ist, dass jede Anregung über einen Energieverlust unabhängig vom Zerfallsmechanismus detektiert wird und einen Intensitätsbeitrag zum Spektrum liefert.

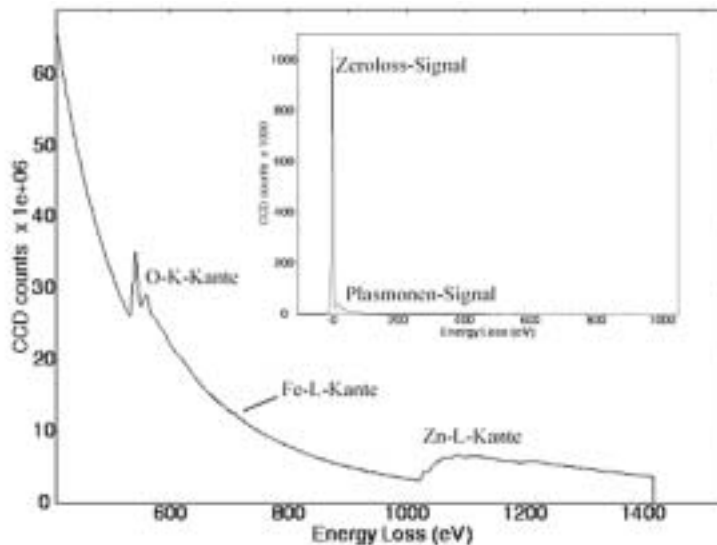


Abbildung 12: EEL-Spektrum einer Probe $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$.

In einem EEL-Spektrum treten stets folgende Charakteristika auf: Das intensitätsstärkste Signal stammt von Elektronen, die das dünne Objekt ohne inelastische Wechselwirkung durchstrahlt haben. Dieser so genannte zero-loss peak dient zur Energiekalibrierung des Spektrums und wird zur Berechnung der relativen Objektstärke benötigt. Im Bereich bis ca. 30 eV folgt das Plasmonsignal und ein exponentiell abfallender Untergrund, der vor allem von der Anregung der Valenzelektronen stammt. Die Ionisationskanten der Rumpfelektronenanregung befinden sich auf dem Untergrund und sind für jedes Element charakteristisch. Aufgrund größerer Wirkungsquerschnitte sind die Intensitäten von Plasmon- und Valenzelektronenanregungen im Vergleich zu Rumpfelektronenanregungen um zwei bis drei Größenordnungen höher. Darüber hinaus bietet die EELS aufgrund der hohen Energieauflösung, die im Bereich der Bindungsenergien der Valenzelektronen liegt, die Möglichkeit, Informationen über chemische Zustände zu erhalten. Hierzu wird die Feinstruktur von Verlustkanten (Energy Loss Near Edge Structure, ELNES) untersucht, die nahezu ein direktes Abbild der Zustandsdichte des Leitungsbandes darstellt.

Informationen über die Bindungslängen und -geometrie ist in den sogenannten kantenfernen Strukturen (EXtended Energy Loss Fine Structures, EXELFS) enthalten.

2.1.4 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Beim EDX-Verfahren emittiert die zu untersuchende Probe, welche mit energiereichen Primärelektronen (PE) bestrahlt wird, charakteristische Röntgenstrahlung.

Durch die Entfernung kernnaher Elektronen entstehen Ionen in angeregten Zuständen. Indem äußere, auf höheren Energieniveaus befindliche Elektronen die entstandene Lücke besetzen, werden die angeregten Atome stabilisiert. Die Energiedifferenz der beiden Niveaus wird in Form eines Röntgenquants oder eines Auger-Elektrons emittiert. Im ersteren Fall resultiert ein elementspezifisches Röntgenspektrum, das sich aus Liniengruppen verschiedener Frequenzen zusammensetzt. Allgemein spricht man von K-, L-, M-, N-Serien, entsprechend der Hauptquantenzahl der Elektronen nach dem Übergang (siehe Abbildung 13).

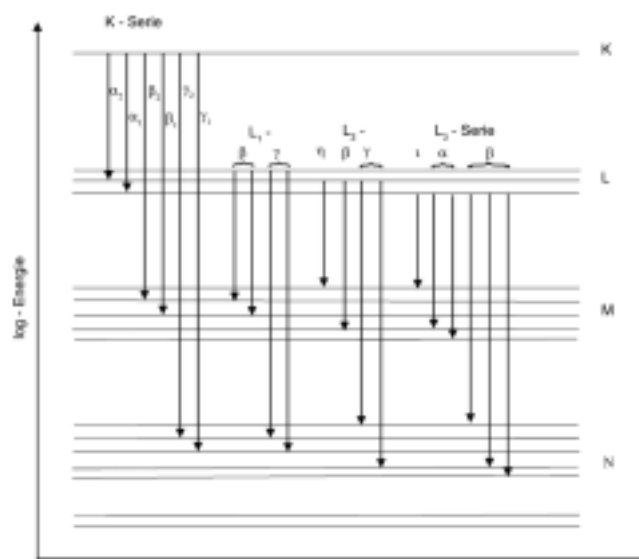


Abbildung 13: Energieniveauschemata

Die EDX-Analyse erfolgt simultan; alle Elemente der untersuchten Substanz werden von einem seitlich oberhalb der Probe angebrachten Quantendetektor gleichzeitig erfasst.

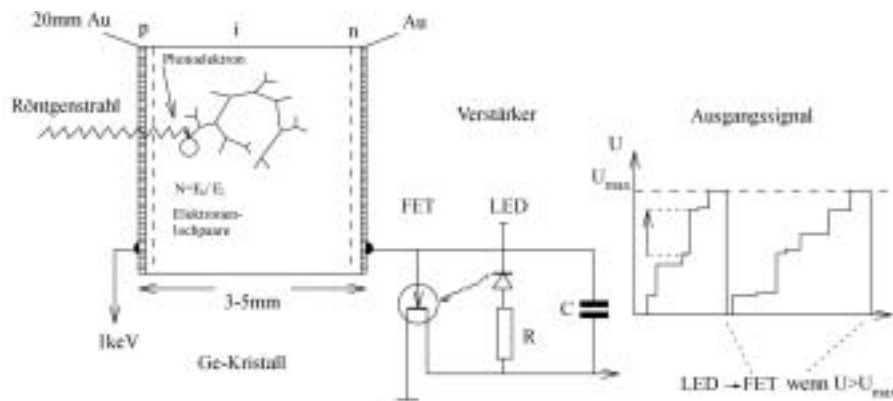


Abbildung 14: Signalverarbeitung EDX-System

Abbildung 14 zeigt schematisch die Signalerfassung und die Signalverarbeitung eines Germanium Einkristall EDX-Detektors.

Mittels einer SUN Microsystems-Workstation werden die gewonnenen Signale verarbeitet und ein Röntgenspektrum gewonnen. Die Auswertung der im Röntgenspektrum enthaltenen Spektrallinien erlaubt es, die Elementzusammensetzung der Probe zu identifizieren und über die Intensität auch zu quantifizieren. Hierzu wird die Röntgenstrahlung hinsichtlich ihrer Energie analysiert und die jeweilige Intensität I der Spektrallinien gemessen. Eine solche Quantifizierung liegt die Cliff-Lorimer-Formel²¹ zu Grunde:

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B}.$$

Dabei sind C_i die Mengenanteile der beteiligten Elemente und K_{AB} der Cliff-Lorimer-Faktor.

Nach der Theorie von Cliff und Lorimer sind die Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung in den erhaltenen EDX-Spektren zu den Elementkonzentrationen proportional, wenn Sekundärprozesse wie z. B. Absorption vernachlässigt werden. Dieses Kriterium ist an Stellen geringer Probendicke erfüllt, wo nur Einfachstreuung auftreten.

2.1.5 Querschnittspräparation einer TEM-Probe

Die Querschnittspräparation von beschichteten ZnO-Substraten wurde für die Untersuchungen bezüglich des Einwachsungsvorganges und Ausbildung der Defektdomänen angewendet²².

Die Präparation von Querschnitten erfordert die Herstellung eines Sandwichs aus zwei Schicht/Substrat-Plättchen. Dazu werden die zu untersuchenden Oberflächen miteinander mit Epoxidharz (M-Bond, AE15, Fa. M-Groupe Inc., New York) unter Druck verklebt. Nach dem Aushärten (120 °C / 2h) wird das Sandwich mit Hilfe einer Drahtsäge (Precision Diamond Wire Saw, Modell 3242, Fa. Well, LeLocle) und einer Schleifmaschine (Minimet Polisher, Fa. Buehler, Düsseldorf) den Dimensionen des Korundträgerröhrchens angepasst. Zur mechanischen Stabilisierung wird die Probe in ein weiteres Korundröhrchen eingebettet. Dazu wird das Sandwich mit einem zweiten Epoxidharz (M-Bond 600/610, Fa M-Groupe Inc, New York) in einem Schlitz fixiert, darüber wird der Korundzylinder als Hülle geschoben und ebenfalls aushärtend (100 °C/2h) verklebt (siehe Abbildung 15).

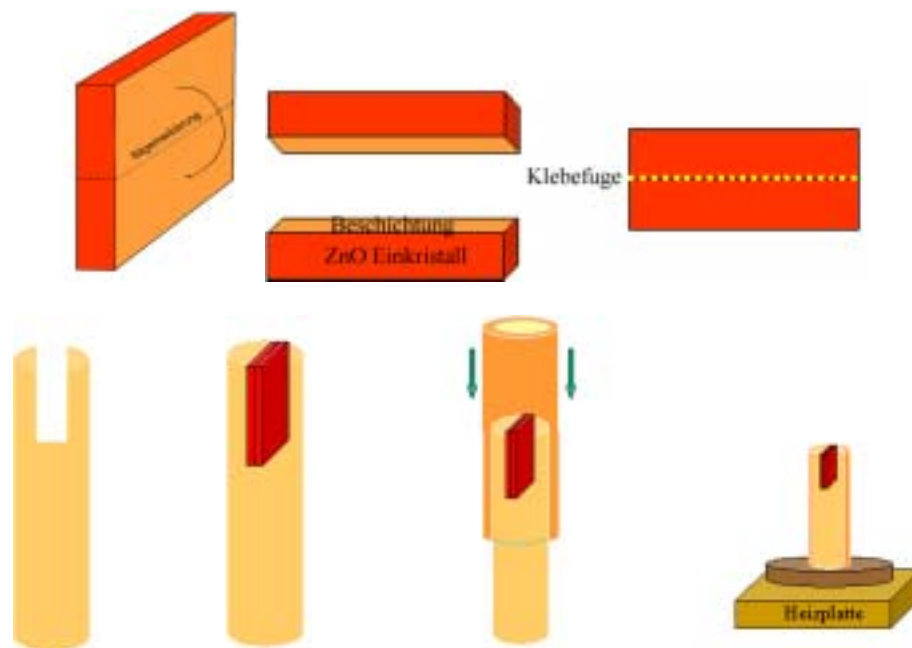


Abbildung 15: Verfahrensschritte der "face-to-face"-Querschnittspräparation.

Die weitere Vorgehensweise bis zur abschließenden Perforation der Probe ist in Abbildung 16 skizziert. Mit einer Drahtsäge werden einzelne Scheiben von max. 200 μm Dicke gesägt. Mit Hilfe einer Schleifmaschine wird deren Restdicke auf ca. 110-90 μm planparallel reduziert und anschließend poliert. Als Schleifmittel dienen Siliciumcarbid-Scheiben oder Metallplatten, welche mit Diamantsplittern unterschiedlicher Körnung beschichtet sind. Im Zentrum der Probe wird mit einem Konkavschleifgerät (Precision Dimple Grinder, Modell 65613, Fa. Gatan, München) von beiden Seiten eine Vertiefung in die Probe geschliffen bis eine Restdicke von ca. 15-20 μm in der Mitte erreicht ist („Dimpeln“). Durch gleichzeitige Rotation von Schleifrad und Probentisch wird das Probenmaterial bei einer Auflagekraft von 5 g durch Diamantpaste der Körnung 3 μm muldenförmig abgetragen.

Die Fertigdünnung der Probe bis zur Elektronentransparenz erfolgt durch Ionendünnen in einer RES-010 (Fa. BAL-TEC, Walluf) bis zur Perforation. Als Ätzgas steht Argon zur Verfügung. Die Probe wird auf einem Graphitteller als Halter in eine Vakuumkammer eingebaut, und die Ionenquellen werden auf die Probe justiert. Die im elektrischen Feld beschleunigten Argonionen treffen in flachen Winkeln auf die Probe und schlagen Atome aus der Oberfläche heraus. Als günstige Parameter wurde eine Beschleunigungsspannung von 4 kV sowie Stromstärken von bis zu 1,5 mA empirisch ermittelt. Um einen gleichmäßig günstigen Abtrag zu erzielen, rotiert bzw. oszilliert der Probentisch während des Dünnungsvorgangs. An den Rändern des Lochs ist das perforierte Material elektronentransparent.

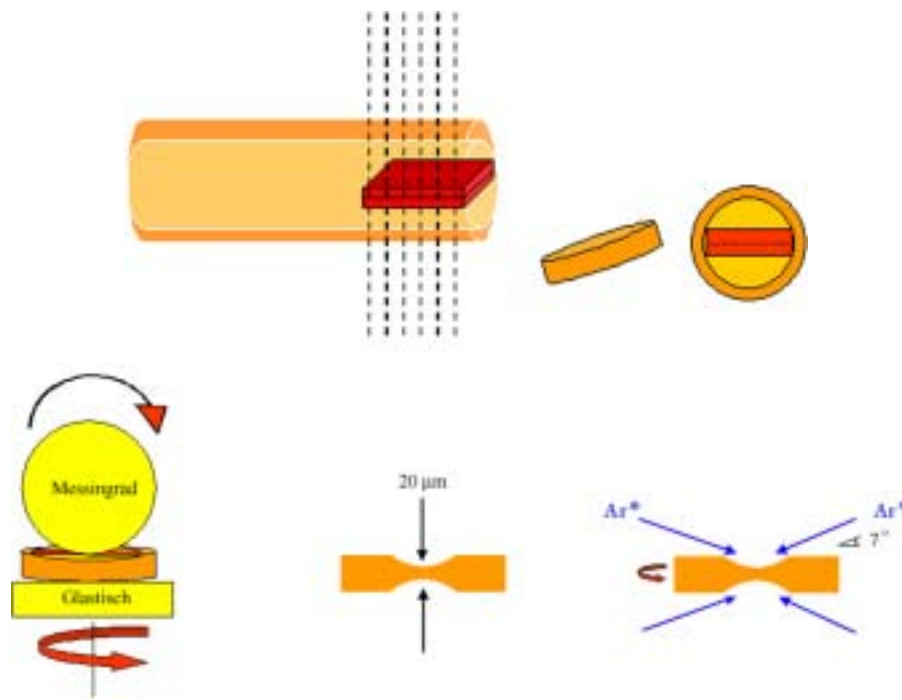


Abbildung 16: Sägen, Dimpeln und Ionenätzen

Fertig gedünnte Proben können noch mit Kohlenstoff bedampft werden, um eine Aufladung der Probe im Elektronenmikroskop zu verhindern.

2.1.6 Rasterelektronenmikroskopie²³

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM, Scanning Electron Microscopy, SEM) ist die Methode der Wahl, um Oberflächen oder oberflächennahe Strukturen massiver Proben zu untersuchen.

Im Unterschied zu optischen Mikroskopen und Transmissionselektronenmikroskopen, die direkte Bilder liefern, erzeugt ein Rasterelektronenmikroskop indirekte Bilder. Das signalerzeugende und das signalverarbeitende System sind voneinander getrennt. Es liefert ein synthetisches Abbild der Wechselwirkungsprozesse zwischen dem auftreffenden Elektronenstrahl und einem bestimmten Probenvolumen an der Oberfläche. Dabei wird die Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl (Primärelektronen) abgerastert und synchron dazu das entstandene Signal

(Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen) nach elektronischer Verarbeitung (Kontrast-, Helligkeitsmodulation) auf einem Bildschirm dargestellt.

2.1.6.1 Entstehung von Rückstreu- und Sekundärelektronen

Durch Auftreffen der Primärelektronen auf die Probe treten elastische Wechselwirkungen an den Atomkernen und inelastische an den Hüllenelektronen der Probenatome auf. Erleiden die Primärelektronen einen elastischen Streuprozess an den Atomkernen des Probenmaterials, erfahren sie lediglich eine Richtungsänderung. Nach Ein- oder Mehrfachstreuung können diese als Rückstreuelektronen bezeichneten Elektronen die Probe verlassen. Charakteristisch für Rückstreuelektronen ist ihre große Austrittstiefe, so dass auch Information aus tiefer liegenden Schichten zugänglich wird.

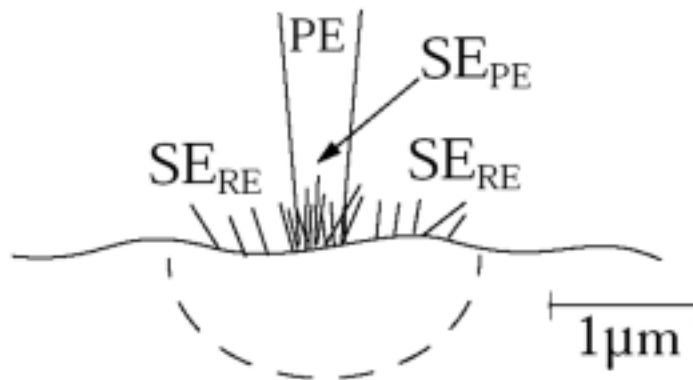


Abbildung 17: Wechselwirkungsvolumen der REM.

Der durch die Detektion von Rückstreuelektronen erzeugte Kontrast ist in erster Linie ein Materialkontrast, also auf die unterschiedlichen Atome in der Probe zurückzuführen, während der dreidimensionale Topografiekontrast kaum sichtbar ist.

Inelastische Streuprozesse setzen niederenergetische Sekundärelektronen aus den Valenzschalen der Atome des Probenmaterials frei. Es werden Sekundärelektronen erster und zweiter Art unterschieden, je nachdem, ob sie von Primärelektronen oder von Rückstreuelektronen erzeugt wurden. Nur diejenigen Sekundärelektronen, die innerhalb einer bestimmten Austrittstiefe (ca. 10nm) gebildet worden sind, können die Probe verlassen. Im Gegensatz zu den Rückstreuelektronen wird so vornehmlich der

Topografiekontrast sichtbar und damit die Oberflächenstruktur der Probe mit hohem Auflösungsvermögen abgebildet. Der dreidimensionale Eindruck entsteht dadurch, dass die Sekundärelektronenausbeute von der Neigung der Flächen in einer Probe zum Primärstrahl abhängig ist. Außerdem ist der so genannte Kanteneffekt zu beobachten. Kanten, Spitzen oder Rundungen werden oft sehr hell abgebildet, da die Sekundärelektronen eine kurze Wegstrecke an die Oberfläche haben und somit dort eine hohe Intensität aufweisen. Die dadurch hervorgerufene, oft störende Überstrahlung bestimmter Probenbereiche kann durch die Reduzierung der Beschleunigungsspannung eingeschränkt werden, da somit das Wechselwirkungsvolumen verkleinert wird.

2.1.6.2 Aufbau eines konventionellen Rasterelektronenmikroskops

Der wesentliche Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops besteht aus folgenden vier Elementen: einer Elektronenquelle, einem Fokussier-System mit elektromagnetischen Linsen, verschiedenen Detektoren für Elektronen- und Röntgenstrahlung und einem elektronischen Bildverarbeitungssystem.

Im konventionellen Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 18) werden die Elektronen ebenso wie im Transmissionselektronenmikroskop über thermische Emittoren wie Wolfram oder Lanthanhexaborid oder über eine Feldemissionsquelle erzeugt. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen liegt typischerweise im Bereich von 5-30 kV. Der durch mehrere magnetische Linsen eines Kondensorsystems fein gebündelte monochromatische Elektronenstrahl wird mittels eines Ablenkensystems rasterförmig über die Oberfläche des Objekts geführt. Die einzelnen Bildpunkte werden dabei sequentiell zeitlich nacheinander erzeugt und zu einem Bild zusammengesetzt. Ein Detektor registriert die durch den Elektronenstrahl herausgelösten Sekundärelektronen. Das Detektorsignal wiederum moduliert den Elektronenstrahl in einer Bildröhre, der synchron mit dem Abtaststrahl läuft. Es entsteht ein Bild von der Oberfläche des Objekts, dessen Kontraste von der Ausbeute der in den einzelnen Objektdetails ausgelösten Sekundärelektronen sowie von der räumlichen Anordnung zum Detektor bestimmt wird. Unterschiedliche Vergrößerungen entstehen durch Änderung der Ströme in den Ablenkspulen: so werden Probenbereiche unterschiedlicher Größe abgerastert, das Signal aber jeweils auf dieselbe Bildschirmgröße übertragen. Durch den Einsatz der energiedispersiven Röntgenanalyse (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) können simultan orts aufgelöste chemische Analysen durchgeführt werden.

Voraussetzungen für eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung sind eine hinreichende Vakuumbeständigkeit, eine geringe elektrostatische Aufladung und Resistenz des Materials gegenüber Elektronenbestrahlung. Um die Aufladung von nicht leitenden Proben durch die Elektronen zu verhindern, ist es erforderlich, die Proben mit einem dünnen Metallfilm (z.B. Gold) zu bedampfen.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop mit Wolframkathode vom Typ XL20 der Fa. Philips durchgeführt.

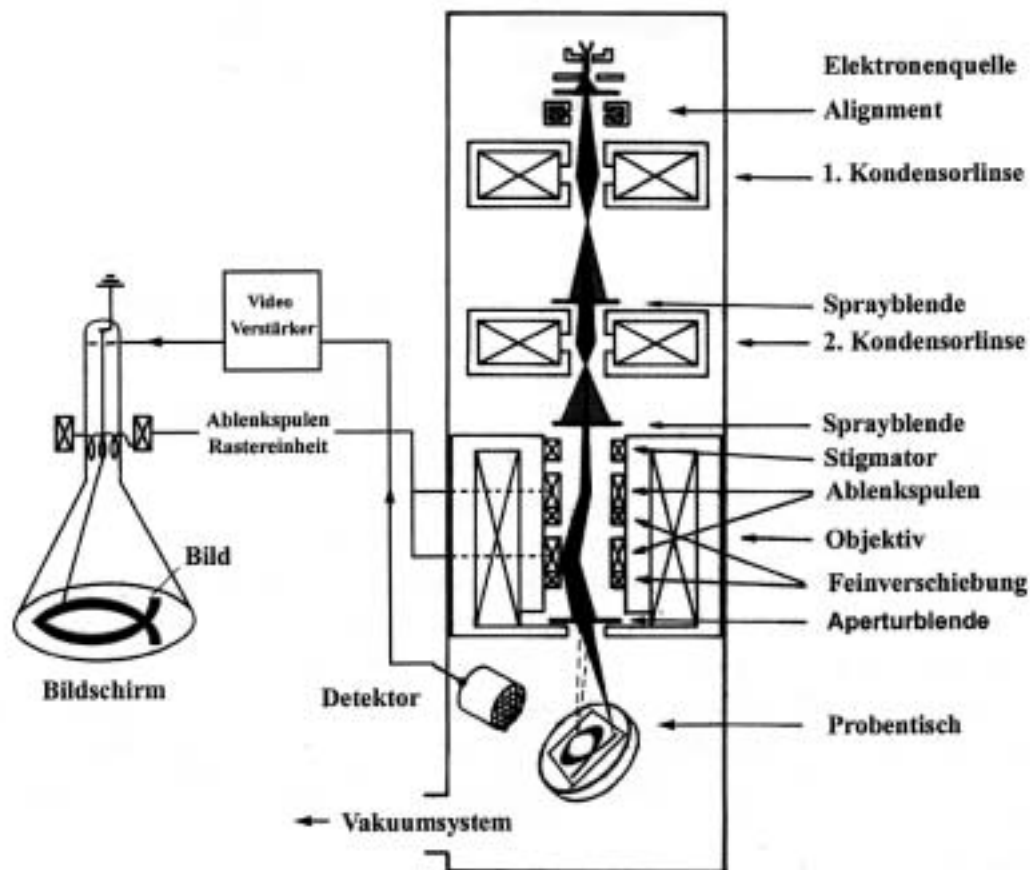


Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

2.2 Strukturchemischer Teil

2.2.1 Zinkoxid

Zinkoxid kommt in der Natur als Rotzinkerz (Zinkit) vor und kristallisiert in der Wurtzitstruktur. Das Aussehen natürlich vorkommenden Zinkoxids ist rötlich, kann aber auch je nach Güte über gelb bis hin zu blass gelbgrün reichen. Die Farbe ist stets auf Fehlstellen zurückzuführen, in denen Zinkionen nicht reguläre Lücken im Sauerstoffgitter besetzen. Zinkoxidpulver, das gewerblich angeboten wird, ist reinweiß, während Zinkoxid-Einkristalle durchaus eine schwach gelbgrünliche Farbe aufweisen können.

Molmasse	81,39 g/mol
Dichte	5,64 g/cm ³
Härte nach Mohs	4
Schmelzpunkt	1975° C
Sublimationspunkt	1300° C

Tabelle 2: Physikalische Kenngrößen von Zinkoxid.

In Wasser ist Zinkoxid praktisch unlöslich, löst sich aber in einigen starken Säuren und Laugen relativ gut. Durch Dotierungen kann das besonders im ultravioletten Licht starke Absorptionsvermögen auch in den sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben werden²⁴.

Zinkoxid zeigt eine Thermochromie zu Gelb in der Hitze und schmilzt bei 1950° C. Unter Thermochromie versteht man den reversiblen Wechsel der Substanzfarbe bei Temperaturänderungen. Im Zinkoxidkristall lässt sich dieses Phänomen mit einem Sauerstoffdefizit in der Hitze erklären.

Zinkoxid kristallisiert in einem hexagonalem Gitter in der Raumgruppe $P6_3mc$ (C_{6v}^4 Nr. 186). Aus den International Tables of Crystallography²⁵ und der JCPDS-Kartei^{26, 27} lassen sich die kristallographischen Daten für das System ZnO entnehmen (Tabelle 3).

hexagonales Kristallsystem			
	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ,$	$a = b = 0,325 \text{ nm},$	$c = 0,5207 \text{ nm},$
Punktgruppe	$C_{6v} - 6mm$		
Raumgruppe	$C_{6v}^4 - P6_3mc$ (Nr. 186)		
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 2$		
	$c/a = 1,602$		

Tabelle 3: Kristallographische Daten von Zinkoxid.

Die Gitterparameter sind $a = 0,3253 \text{ nm}$ $c = 0,5213 \text{ nm}$. Das Volumen der Einheitszelle beträgt $0,47622 \text{ nm}^3$ und beinhaltet 2 Formeleinheiten Zinkoxid. Mit einem c/a Verhältnis von 1,6025 ist die Elementarzelle geringfügig gestaucht. Das perfekte Verhältnis c/a läge bei $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$. Der Abstand zwischen Sauerstoff und Zink entlang c beträgt $u = 0,382 \text{ nm}$. Die Zinkatome befinden sich in der Hälfte der Tetraederlücken des Sauerstoffuntergitters. Dabei wird nur eine Sorte der Tetraederlücken besetzt, woraus der Verlust des Symmetriezentrums und die Polarität der Struktur entlang der c -Achse resultiert. Die Oktaederlücken sind unbesetzt.

Diese Voraussetzungen sind in der Raumgruppe $P6_3mc$ erfüllt. Die Positionen der Kationen und Anionen sind in diesem Kristallsystem vertauschbar. Eine solche Struktur bezeichnet man als kommutativ. Aus der Vertauschung der beiden Ionentypen ergibt sich auch eine Polaritätsumkehr der c -Achse. Ein Strukturmodell mit 8 Elementarzellen ist in Abbildung 20 dargestellt.

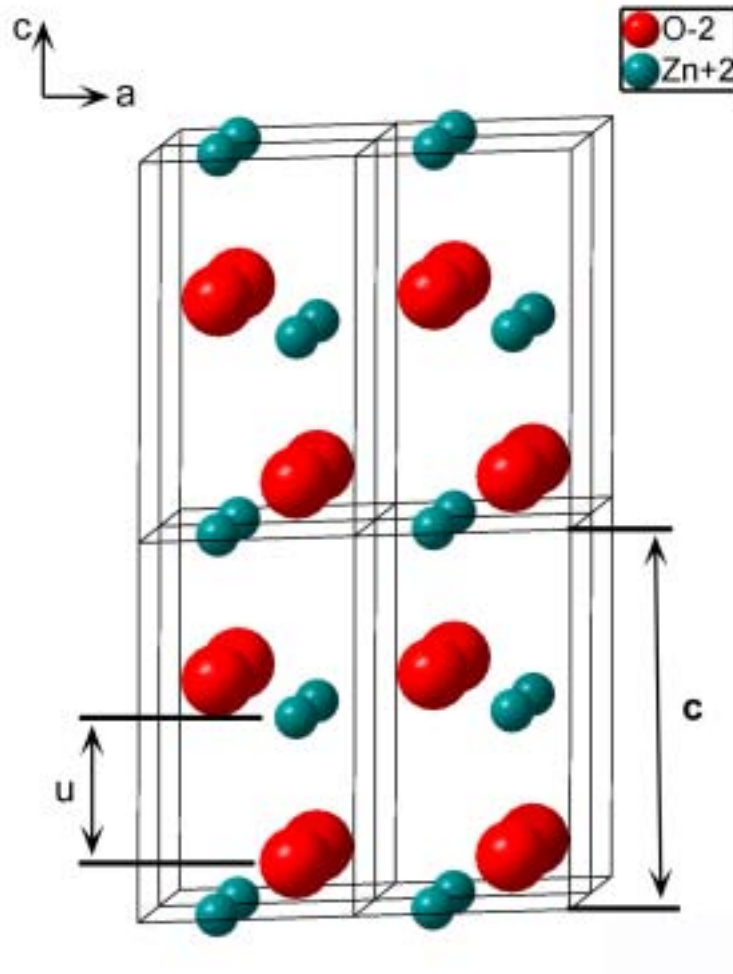


Abbildung 20: Zinkoxid-Strukturmodell mit $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen. Blickrichtung ist annähernd $[2\bar{1}10]$.

Aus der Besetzung der Tetraederlücken in der Elementarzelle (vgl.: Tabelle 4) ergibt sich formal die Orientierung der c -Achse und damit der Polarität.

Packungsbildner: (O^{2-})	$2/3, 1/3, 1/2$	$1/3, 2/3, 0$
Tetraederplatz [„down“]: (Zn^{2+})	$1/3, 2/3, 0.3825$	$2/3, 1/3, 0.8825$
Tetraederplatz [„Up“]: (Zn^{2+})	$1/3, 2/3, 0.6175$	$2/3, 1/3, 0.1175$

Tabelle 4: Die Lage der Sauerstoffionen und Zinkionen in der Wurtzitstruktur von ZnO^{28} .

Das packungsbildende Ion ist in der Struktur jeweils gleich. Der Unterschied in der Aufstellung ist lediglich die Besetzung der ZnO_4 -Tetraeder. Zwei Arten von Tetraederlücken existieren T_{up} und T_{down} . Dabei ist in der Wurtzitstruktur nur eine mit Zn^{2+} Ionen besetzt. Die Besetzung der Lücken bestimmt die Polaritätsrichtung.

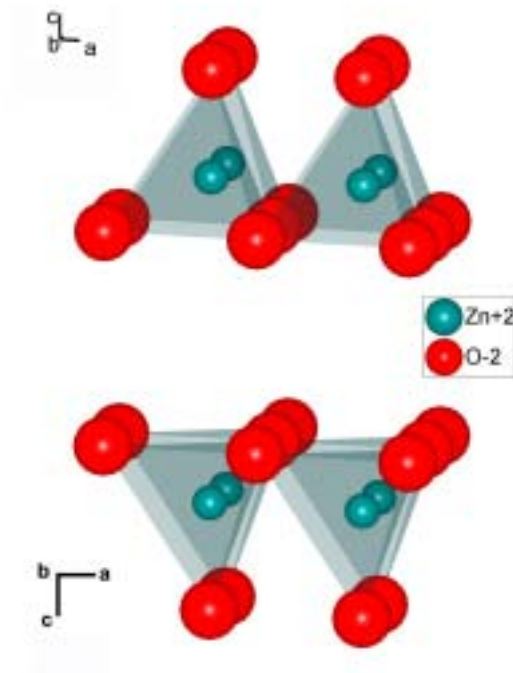


Abbildung 21: Zinkoxid Tetraeder mit: a) "up" und b) "down" Konfiguration.

Je nach Literaturquelle werden die Tetraederlücken auch mit T_+ und T_- bezeichnet²⁹.

Zn^{2+} und O^{2-} befinden sich nach Wyckhoff auf den speziellen Lagen b.

Atomsorte	x	y	z
Zn^{2+}	$1/3$	$2/3$	0
O^{2-}	$1/3$	$2/3$	0,3825

Tabelle 5: Atompositionen in Zinkoxid²⁸.

Die Reflexionsbedingungen für (hkl) von Zinkoxid (Wurtzitstruktur) sind in Tabelle 6 angegeben:

$l=2n$	$h-k=3n+1$	$h-k=3n+2$
--------	------------	------------

Tabelle 6: Reflexionsbedingungen für Zinkoxid.

2.2.1.1 Defekte in Eisen(III) dotiertem Zinkoxid

Zinkoxid ist die technologisch wichtigste Zinkverbindung und findet besondere Anwendung in elektronischen Funktionskeramiken. Wichtige Vertreter sind z.B. Varistoren (variable resistor) und transparente leitende Oxide (Transparent Conducting Oxides, TCO). Die Verwendung als Leuchtdioden (LED), Flüssigkristallbildschirme (thin film transistors TFT) und Dünnschicht-Solarzellen sind Gegenstand aktueller Forschung. In der Regel handelt es sich hierbei um Zinkoxid, das mit verschiedenen Metalloxiden dotiert ist.

Dotiertes Zinkoxid weist besondere Defektstrukturen auf, die in verschiedene Kategorien unterteilt werden können:

Die Dotierung mit dreiwertigen Kationen (Fe^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+}) führt zu modulierten Defektstrukturen^{30-37,49}. Darunter versteht man gleichartige Defekttypen, die im Kristall mehr oder weniger periodisch eingebaut sind. So bildet In^{3+} -dotiertes ZnO eine alternierende Abfolge von Defekten, die parallel der Basalebene von ZnO verläuft (Basaldefekte) und Defekte auf Pyramidalebene des Typs $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, die sich zwischen den Basaldefekten ausbilden (Pyramidaldefekte).

Dotierungen mit höherwertigen Metallkationen (Sb^{5+} , Sn^{4+}) führen zur Bildung isolierter Defekte. So bildet z.B. mit Sb^{5+} -dotiertes vielkristallines Zinkoxid pro Kristall eine Inversionsgrenzfläche parallel zur Basalfläche von Zinkoxid aus, an der sich die absolute Orientierung der Wurtzit-Struktur umkehrt. Formal handelt es sich dabei um die Ausbildung einer Oktaederlage mit einer mittleren Kationenladung von $3+$, da ein Sb^{5+} mit $2 \times \text{Zn}^{2+}$ eine $9+/3 = 3+$ Ladung pro Kationenplatz bewirkt³⁸. Die vorliegende Arbeit befasst sich jedoch im Falle von Fe^{3+} mit der Dotierung mit $3+$ Ionen.

Es gibt verschiedene Arten von Kristalldefekten: Punktdefekte, Liniendefekte, Flächendefekte und Volumendefekte³⁹. Flächendefekte bzw. planare Kristallfehler, die parallel zu bestimmten Netzebenen im Kristall verlaufen, werden in der vorliegenden Arbeit diskutiert. Hierzu wird ein Kristall betrachtet, der aus zwei verschiedenen Kristalldomänen A und B besteht.

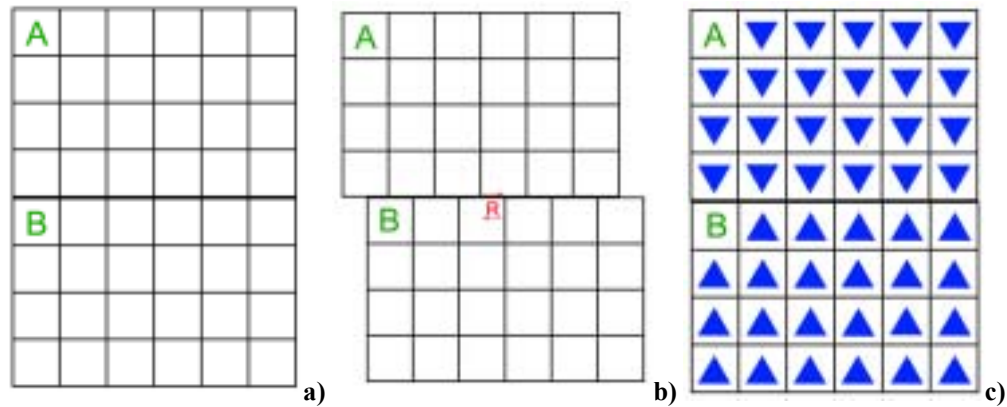


Abbildung 22: Kristall bestehend aus den Kristalldomänen A und B (a). Stapelfehler mit Verschiebungsvektor \vec{R} (b), Inversionsdomäne zwischen den Kristalldomänen A und B (c).

Stapelfehler:

Zwei Kristalldomänen sind entlang der Grenzfläche gegeneinander um den so genannten Verschiebungsvektor \vec{R} versetzt.

Inversionsgrenzfläche: (inversion domain boundary IDB):

An der Grenzfläche kehrt sich die Polarität um. Das bedeutet, dass die beiden Kristalldomänen an der Grenzfläche um 180° gedreht sind, hier gut zu erkennen an der Orientierung der Dreiecke. Inversionsgrenzflächen existieren nur in Kristallsystemen ohne Inversionszentrum.

Die Kombination aus beiden Defektarten ist ebenfalls möglich: Eine Inversionsgrenzfläche kann zugleich einen Verschiebungsvektor beinhalten.

2.2.1.2 Homologe Phasen der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$

Die Phasen $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ sind Verbindungen des allgemeinen Typs $\text{ABO}_3(\text{ZnO})_m$, wobei die dreiwertigen Kationen von z. B. $A = \text{In, Lu, Fe}$ und $B = \text{In, Ga, Fe}$ und Al durchweg Schichtstrukturen ausbilden⁴⁰⁻⁴⁶. Die Struktur besteht aus $m+1$ Wurtzit-Schichten, die von Lagen mit kantenverknüpften AO_6 -Oktaedern begrenzt werden. Innerhalb der Wurtzit-Schicht findet eine zweite Inversion statt. Für $m < 9$ verläuft diese Inversionsgrenzfläche in der Mitte der Wurtzit-Schicht parallel zur oktaedrischen IDB. Von diesen Strukturen liegen Strukturmodelle entsprechender Verbindungen aus Pulverdatenbanken vor. Es werden abhängig von m zwei verschiedene Strukturtypen unterschieden: Mit geradem m ($m = 2n$) kristallisieren die Verbindungen in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3mc$ und mit ungeradem m ($m = 2n+1$) in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$. Diese Strukturtypen sollen exemplarisch am Beispiel der Verbindung $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_5$ und $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_6$ erläutert werden. Für größere Werte von m ($9 \leq m \leq 20$) faltet sich die zweite Inversionsgrenzfläche innerhalb des Wurtzit-Blocks auf und erscheint in Projektion als Dreieckstruktur parallel zu einer $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ Orientierung zwischen den basalen Grenzflächen. Von diesen Verbindungen sind lediglich Pulverdaten bekannt, allerdings existieren davon bislang keine Strukturmodelle.

$\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_5$ kristallisiert in einer rhomboedrischen Struktur $R\bar{3}m$. In c -Richtung enthält die Elementarzelle drei wurtzitähnliche Blöcke (vgl. Abbildung 23), die jeweils aus einer mit Lu^{3+} - besetzten Oktaederlage parallel der Basalfläche und $(m + 1) = 6$ Lagen Wurtzit-Struktur bestehen.

An der Oktaederlage wird die Orientierung der MO_4 -Tetraeder der benachbarten Wurtzit-Blöcke invertiert, es liegt somit eine head-to-head-Konfiguration ($\rightarrow \mid \leftarrow$) der c -Achsen vor. Demzufolge muss sich in der Wurtzit-Schicht zwischen den Oktaederlagen eine weitere, zur Basalfläche parallel verlaufende Inversionsdomänengrenzfläche mit tail-to-tail-Konfiguration ($\leftarrow \mid \rightarrow$) befinden. Ob Fe^{3+} -Kationen nahe dieser Grenzfläche segregieren oder statistisch mit einem Besetzungsfaktor ($\text{sof} = \text{Site Occupation Factor}$) $1/m+1$ in der Wurtzit-Schicht verteilt sind, ist nicht geklärt. Zur Vereinfachung wurde für das Strukturmodell eine statistische Verteilung angenommen. Die a -Gitterkonstante entspricht mit $3,24 \text{ \AA}$ der des Zinkoxids, während die c -Gitterkonstante $56,56 \text{ \AA}$ beträgt⁴⁶.

In den International Tables of Crystallography wird die Struktur in einer hexagonalen Aufstellung durch folgende kristallografische Daten beschrieben:

Trigonales Kristallsystem (hexagonale Achsen)

Raumgruppe $R\bar{3}m$ (No. 166)

Gitterparameter: $a = b = 3,24 \text{ \AA}$ $c = 56,56 \text{ \AA}$

$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Reflexionsbedingungen: $l = 3n, -h + k + l = 3n, h + k = 3n$

$\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_6$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3mc$ ⁴⁶. Die Elementarzelle enthält in c -Richtung zwei wurzitähnliche Schichten (vgl. Abbildung 23), die durch eine Oktaederlage Lu^{3+} getrennt sind. Jeder dieser Blöcke besteht aus $(m + 1) = 7$ Wurtzit-Lagen. An der Oktaederlage kehrt sich die Richtung der c -Achse um und es liegt die head-to-head-Konfiguration vor, während die Kationen in der Inversionsgrenzfläche mit tail-to-tail-Konfiguration trigonal-bipyramidal koordiniert sind. Im vorliegenden Strukturmodell wird eine statistische Verteilung der Kationen in den Wurtzit-Blöcken angenommen: $\text{sof}(\text{Fe}^{3+}) = 1/m+1$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3,24 \text{ \AA}$ und $c = 42,91 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe $P6_3mc$ kann anhand folgender kristallographischer Daten beschrieben werden:

Hexagonales Kristallsystem

Raumgruppe $P6_3mc$ (No. 194):

Gitterparameter: $a = b = 3,24$

$c = 42,91$

$\alpha = \beta = 90^\circ$

$\gamma = 120^\circ$

Reflexionsbedingungen: $l = 2n$ oder $h - k = 3n + 1$ oder $h - k = 3n + 2$.

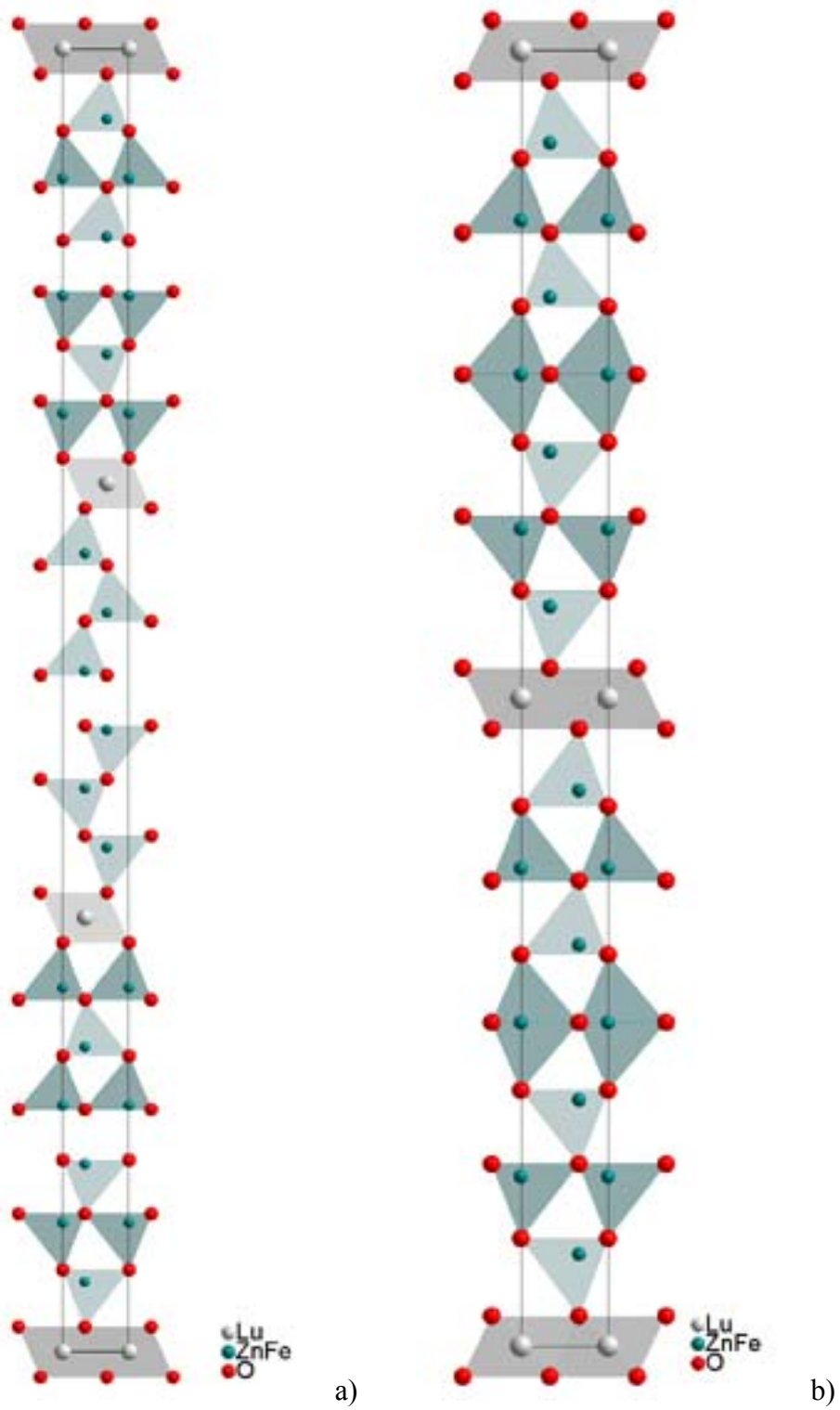


Abbildung 23: Strukturmodell von a: $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_5$ und b: $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_6$

2.3 Defektmikrostrukturen in ZnO:Fe₂O₃

Zinkoxid mit geringen Zusätzen von Fe³⁺-Ionen bildet im Zusammensetzungsbereich zwischen reinem Zinkoxid und dem Zink-Eisen-Spinell (ZnFe₂O₄) Defektstrukturen aus. Diese Defektstrukturen wurden durch Dunkelfeldabbildung und Mikrobeugung als Inversionsdomänen identifiziert.^{47,48} Die Grenzflächen dieser Domänen sind a) parallel zu den Basalebene {0001} des Zinkoxids (Basaldefekte) und b) parallel zu den {2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 5}-Pyramidalflächen (Pyramidaldefekte). Am Basaldefekt wurde die so genannte „head-to-head“-Konfiguration der ZnO₄-Tetraeder beobachtet, während an den Pyramidaldefekten die „tail-to-tail“-Konfiguration vorliegt. Die Ergebnisse der Beugungsexperimente, der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und der Elektronen-Energieverlust Spektroskopie (EELS) zeigen, dass die globale chemische Zusammensetzung der Kristalle der Eduktzusammensetzung entspricht. Die mittels „electron filtered TEM“ (EFTEM) erhaltenen Elementabbildungen (chemical maps) ergaben, dass Eisen in beiden Defektarten angereicht ist.⁴⁰ Zusätzlich wurden Periodizitäten der Basaldefekte beobachtet, die Vergleisungen im Beugungsbild verursachten, welche parallel zur <0001> Richtung verlaufen.⁴⁹

2.3.1 Entstehung von Domänenstrukturen in ZnO

Die Basaldefekte wachsen entlang der Basalfläche von Zinkoxid ({0001}). Bei weiterer Dotierung schließt sich ein pyramidales Wachstum in Richtung der positiven *c*-Achse des Zinkoxid-Wirtskristalls an. Das pyramidale Wachstum beginnt mit sehr kleinen Defektstrukturen und erweitert die Struktur solange, bis entweder die Spitze der Pyramide den nächsten Basaldefekt erreicht hat oder ein weiteres Wachstum durch ein Versiegen der Eisenquelle zum Erliegen kommt. Es bilden sich jedoch auf beide Weisen stets Domänen mit gleichschenkligen Dreiecken im Querschnitt aus. Die Pyramidalflächen erstrecken sich entlang der {2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ *l*} Kristallflächen in einem Winkel von 34° zur *c*-Fläche⁴⁹. Die Orientierung der *c*-Achse invertiert sowohl an den Basaldefekten als auch an den Pyramidaldefekten. So entsteht ein doppelter Wechsel der Orientierung der *c*-Achse. An den Basaldefekten herrscht eine head-to-head Konfiguration der ZnO Tetraeder vor und an den Pyramidaldefekten wird eine tail-to-tail Konfiguration beobachtet.

3 Spezieller Teil

Im Folgenden werden im ersten Teil eigene Untersuchungen zur Bildung der Defekte und Inversionsdomänen im Modellsystem Fe₂O₃ dotierter ZnO-Einkristalle vorgestellt. Die spezielle Synthese mit Einkristallen hat den Vorteil, dass die Einwachsrichtung festgelegt ist und für die Analyse des Ursprungs des Einwachsmechanismus bekannt ist. Dies war in den vorangegangenen Arbeiten nicht der Fall. Zur Analyse wurden orts aufgelöste massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt, während zur Vorcharakterisierung hinsichtlich Reaktionsverlauf und Diffusionsgeschwindigkeit lichtmikroskopische Methoden angewandt wurden. Die Defekte und Domänen innerhalb des ZnO Kristalls wurden mittels transmissionselektronenmikroskopischer Methoden untersucht.

Im zweiten Teil werden eigene Synthesen und die Charakterisierung eines Strukturmodells der Phase Fe₂O₃(ZnO)₁₂ vorgestellt und beschrieben. Das Strukturmodell wurde aus pulverdiffraktometrischen Daten, Elektronenbeugungsexperimenten und transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen erstellt und mit der Rietveld-Methode verfeinert.

3.1 Diffusion von Eisen(III)oxid in Zinkoxid Einkristallen

3.1.1 Vorarbeiten zu den Diffusionsexperimenten

Für die Untersuchung des Einwachsmechanismus wurden Einkristalle der Firma Crystec mit definierter Oberfläche verwendet. Die Kristallgröße beträgt $5 \times 10 \times 0,5$ mm. Die durchgeführten Voruntersuchungen ergaben, dass das bevorzugte Wachstum in den Zonenachsen vom Typ $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ und $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ erfolgt. Daher wurden entsprechende Kristallorientierungen für die Beschichtungsexperimente ausgewählt. Die Basaldefekte liegen senkrecht zu den beiden oben erwähnten Flächen und parallel zur c -Fläche ($\{0001\}$). Da die Pyramidaldefekte nur aus der $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ Zonenachse scharf abzubilden sind, wurden präparationsbedingt vorzugsweise Kristalle mit $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ Fläche, so genannten a -Flächen-Kristalle verwendet (vgl.

Abbildung 24a).

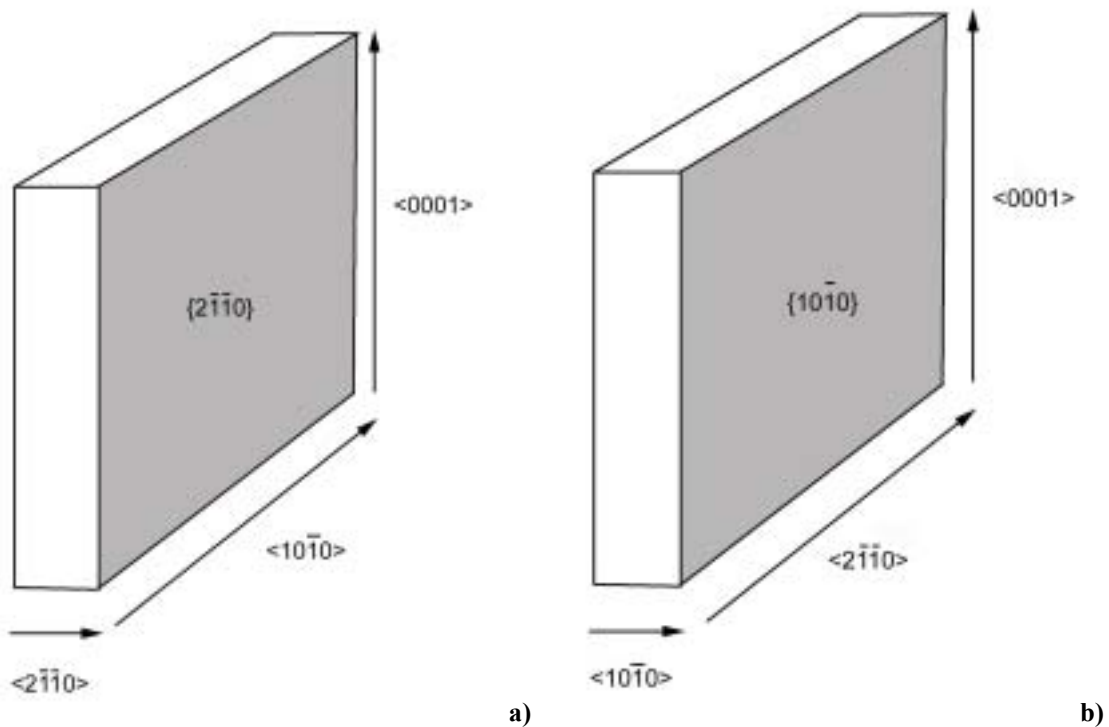
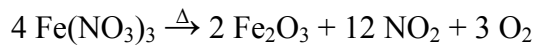


Abbildung 24: Orientierung der Einkristalle a) *a*-Flächen- und b) *m*-Flächen-Kristall. Die grau hinterlegten Flächen wurden beschichtet.

3.1.1.1 Beschichtung der Einkristalle mit Eisenoxid

Die Beschichtungen wurden durch Spincoating aufgebracht. Hierbei wurden 10 ml der Precursorlösung, bestehend aus einer 0,1 molaren ethanolischen Lösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, verwendet, die direkt nach jedem Beschichten des Einkristalls durch Erhitzen auf 200 °C entsprechend



in eine dünne, homogene Fe_2O_3 Schicht zersetzt wurde. Diese Zersetzungsreaktion ist typisch für die Nitrate der Schwermetalle⁵⁰.

Das Spincoating gliedert sich in vier Arbeitsschritte:

- Fixieren des Substrates auf dem Spinningteller.
- Benetzen des Substrates mit der Precursorlösung
- Verteilen der Precursorlösung durch Rotation
- Zersetzen der Precursorlösung bei 200 °C

Durch vorangegangene Versuche sind optimierte Parameter ermittelt worden (siehe Tabelle 7).

Precursor Konzentration	0,1 molare ethanolische $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Spinning-Zeit	30 sec
Spinning-Geschwindigkeit	5000U/min
Zersetzungstemperatur	200 °C

Tabelle 7: Parameter für das Spincoating.

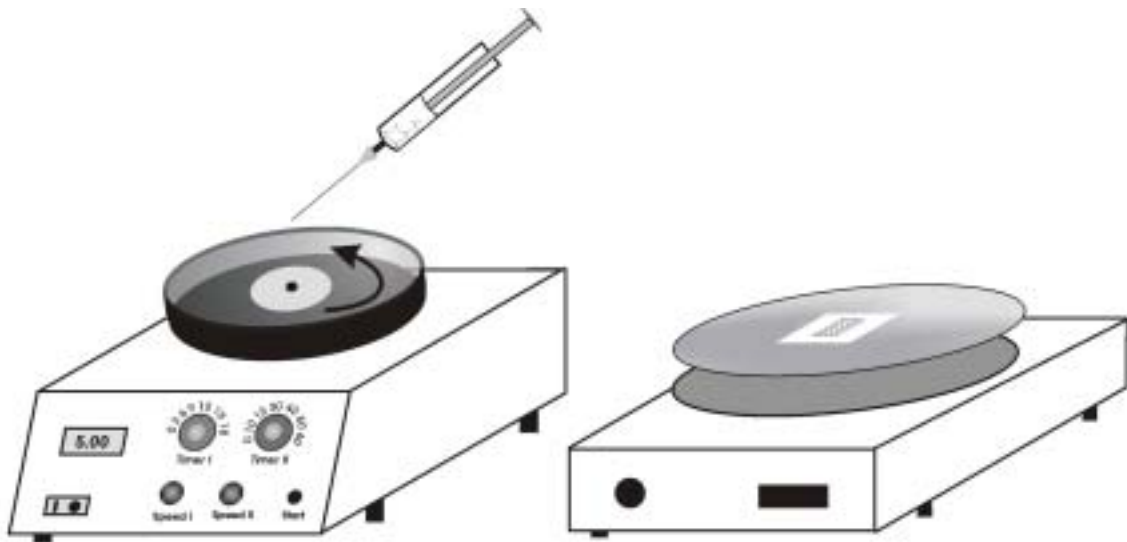


Abbildung 25: Skizze Spincoater (links) mit Heizplatte zur Zersetzung des Precursors (rechts).

Abbildung 25 zeigt den Versuchsaufbau des Beschichtungsprozesses. Zur Anwendung kamen ein Spincoater der Fa. Chemat Technology INC. KW-4A und ein Heizrührer der Fa. Janke und Kunkel IKA Labortechnik IKAMAG RH. Ein schneller zeitlicher Ablauf erlaubt es, die Zersetzung kontaminationsfrei durchzuführen und lässt keine Nebenprodukte erwarten. Für die mehrmalige Beschichtung wurde der Kristall jeweils wieder auf Raumtemperatur gebracht, um ein vorzeitiges Zersetzen oder Trocknen der Precursorlösung und damit ein ungleichmäßiges Beschichten zu vermeiden. Mit diesem Verfahren ist es möglich, das Beschichten bis zu vier Mal zu wiederholen, ohne dass durch Trocknungseffekte die Haftfestigkeit verloren geht und sich Schichten vom Kristall ablösen. Die Menge an Eisenoxid, die sich nach vierfachem Beschichten auf

dem Einkristall befindet, ist die maximale Menge, die sich als einheitlicher Film auftragen lässt. Bei einer stärkeren Belegung der Oberfläche mit Eisen(III)oxid reißt die Schicht während des Zersetzungsprozesses auf und haftet nur noch partiell am Kristall. Für die vorgenommenen Untersuchungen wurden Kristalle mit drei Beschichtungen verwendet, um sicherzustellen, dass die Eisenschicht fest mit der Probe verbunden ist.

Nach der Beschichtung wird die Probe bei 1350 °C eine definierte Zeit lang getempert. Anschließend wird die Probe in zwei Hälften zersägt und mit den beschichteten Flächen verklebt. Wichtig bei diesem Schritt ist die richtige Orientierung, so dass nach fertiggestellter Probe die Untersuchungen entlang der $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ Zonenachse erfolgen können. Bei einer Präparation in Richtung der c -Achse wären die Defekte nicht abzubilden. Abbildung 26 zeigt schematisch die Kristallorientierung und die Geometrie für die Präparation einer TEM-Probe zur Untersuchung der Kristalle in der $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ - Zonenachse.

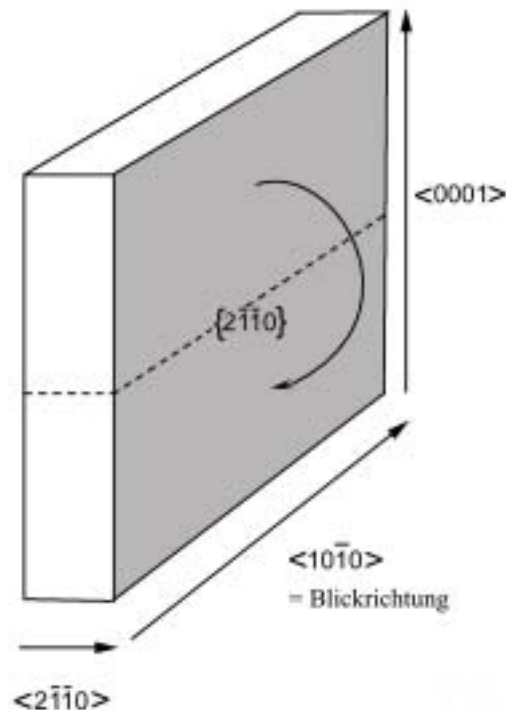


Abbildung 26: Geometrie der Probe für ein face-to-face Präparat.

3.1.1.2 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die Lichtmikroskopie erlaubt ein schnelles und zerstörungsfreies Überprüfen der Qualität der Beschichtungen und der Einwachsfronten. Für die folgenden Untersuchungen wurde ein Lichtmikroskop der Fa. Zeis, Axiotech 100 HD mit der Digitalkamera der Fa. Canon Powershot A620, verwendet.

Im Verlaufe von eigenen Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass durch übliche Vakuumfixierung auf dem Probenhalter des Spincoaters das Substrat an der Unterseite eine verstärkte partielle Beschichtung erfährt (siehe

Abbildung 27). Dies ist jedoch nicht erwünscht, da für die Untersuchungen das Eisen nur von einer Seite aus eindiffundieren soll.

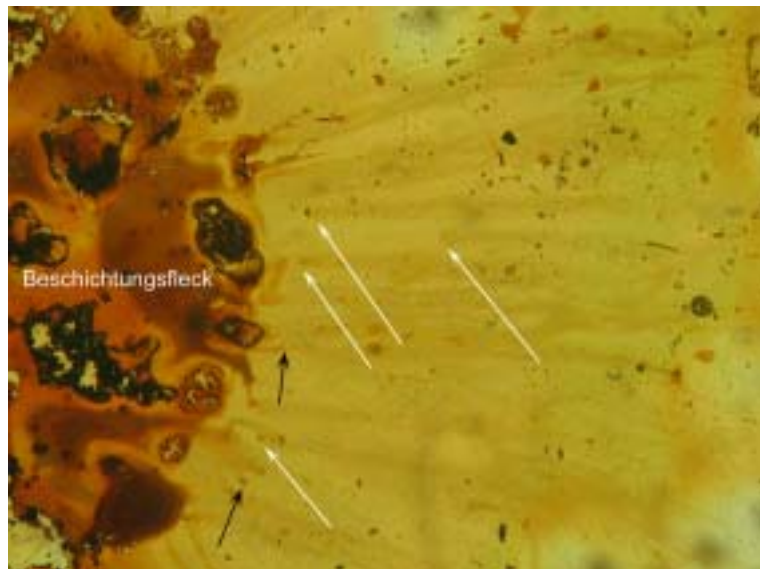


Abbildung 27: Lichtmikroskopische Aufnahme des Beschichtungsflecks auf der Rückseite nach dem Zersetzen des Precursors

Diese ungleichmäßige Beschichtung erfolgt durch den Vakuumsog unter der Probe als Fixierung. Die weißen Pfeile in

Abbildung 27 verdeutlichen, wie die Precursorlösung entgegen der Fliehkraft zum Rotationsmittelpunkt fließt. Die schwarzen Pfeile zeigen einen durch Überschuss stattfindenden Rücklauf der Lösung bis zur Trockene. Die folgenden Untersuchungen

konnten zeigen, dass die unterschiedlichen Schichtdicken einen erheblichen Einfluss auf das Diffusionsverhalten von Eisen haben.

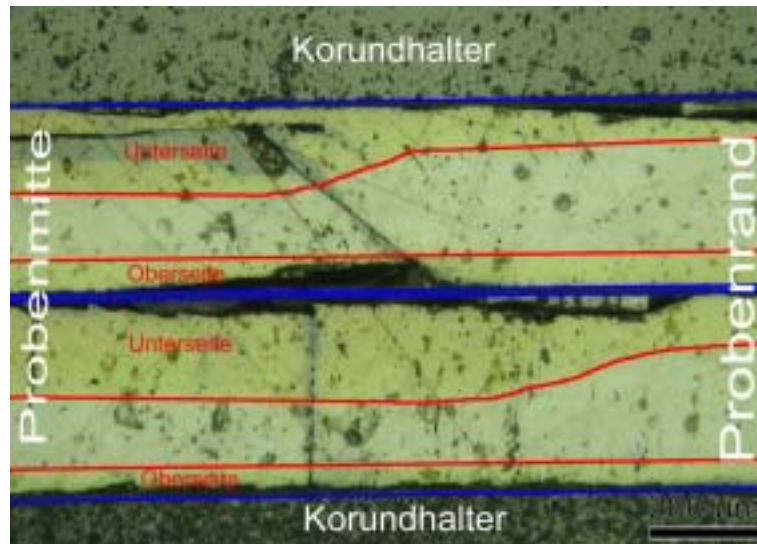


Abbildung 28: Querschnittprobe einer face-to-bottom-Probe. Auf der Unterseite ist eine vergrößerte Diffusionszone von Eisen zu erkennen. Die roten Linien markieren die Einwachsfront des Eisens, die blauen Linien die Kristalloberflächen.

Die Abbildung 28 zeigt eine Querschnittprobe, die nach dem Beschichten und Tempern face-to-bottom verklebt worden ist. Deutlich ist die ungleichmäßige Einwachsfront auf der Unterseite zu erkennen. Die Oberseite in der Abbildung 28 hingegen zeigt eine ebene Einwachsfront des Eisens. Dies zeigt deutlich den starken Einfluss, den die aufgebrauchte Menge der Eisenquelle auf die Diffusionstiefe hat.

Durch eine extreme Vergrößerung der Haftreibung auf dem Proben-Teller konnte die Fixierung der Probe auf dem Spincoater so modifiziert werden, dass die Beschichtung der Probe anschließend gleichmäßig erfolgte.



Abbildung 29: gleichmäßige Einwachsfront nach modifizierter Substratfixierung

In Abbildung 29 ist eine Querschnittprobe dargestellt, die nach dreimaligem Beschichten für 2h Stunden bei 1350 °C getempert wurde. Man kann sehr gut erkennen, dass auch hier die Unterseite mit Precursorlösung benetzt worden ist, allerdings gleichmäßig und in geringen Mengen. Der Diffusionsweg an der Unterseite ist nur noch kurz und verfälscht die Untersuchung nicht weiter. Diese Restbenetzung ist die Folge von Kapillarkräften im engen Spalt zwischen Kristall und Probenhalter. Um diese Kontamination zu vermeiden, müsste die Probe aufgeklebt werden. Der verwendete Klebstoff kann allerdings nach derzeitigem Stand nicht rückstandslos entfernt werden, ohne die Beschichtung anzugreifen. Ein thermisches Zersetzen im Sinterofen wurde nicht in Betracht gezogen, da es sich dabei um einen Eingriff in den Diffusionsprozess handeln würde.

3.1.1.3 Schichtdickenmessung mittels Focused Ion Beam-Methode (FIB)

Die Eisenquelle in Form der aufgetragenen Beschichtung darf während der Diffusion in dem Kristall nicht versiegen. Das Vermessen der Dicke der Beschichtung ist daher von Bedeutung. Hierzu wurde ein Zinkoxid Einkristall nach dem gleichen Verfahren hergestellt wie für die Diffusionsexperimente. Beschichtet wurde zweifach mit der Eisen-Precursor-Lösung, anschließend wurde die Schicht jeweils bei 200° C zersetzt.

Für diese Untersuchung wurde vom beschichteten Kristall mit einer Ionenstrahl-Anlage XB1540 FIB der Fa. ZEISS ein Querschnittspräparat angefertigt. Diese Anlage erlaubt

es, mittels eines Gallium-Ionenstrahls Probenmaterial gezielt abzutragen und gleichzeitig mit einem Elektronenstrahl die entstandene Probenfläche abzubilden.

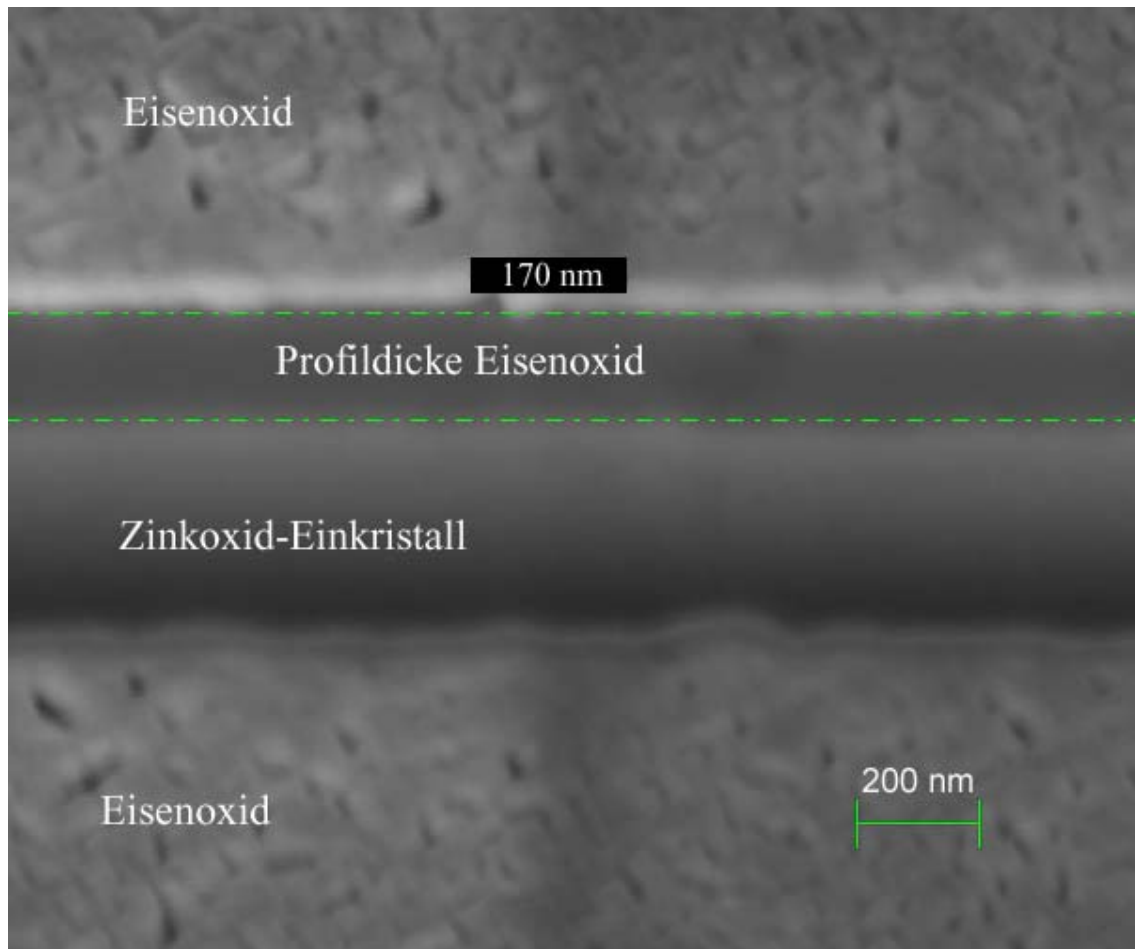


Abbildung 30: Querschnittspräparat der aufgetragenen Eisenoxid Schicht auf Zinkoxid-Einkristall nach zweimaligem Beschichten.

Abbildung 30 zeigt die Probenoberfläche mit der durch den Gallium Strahl in die Probe geschnitten Vertiefung (siehe Abbildung 31).

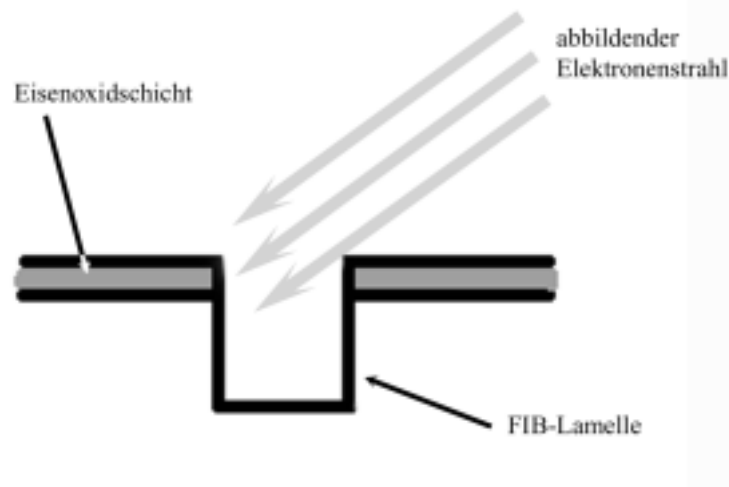


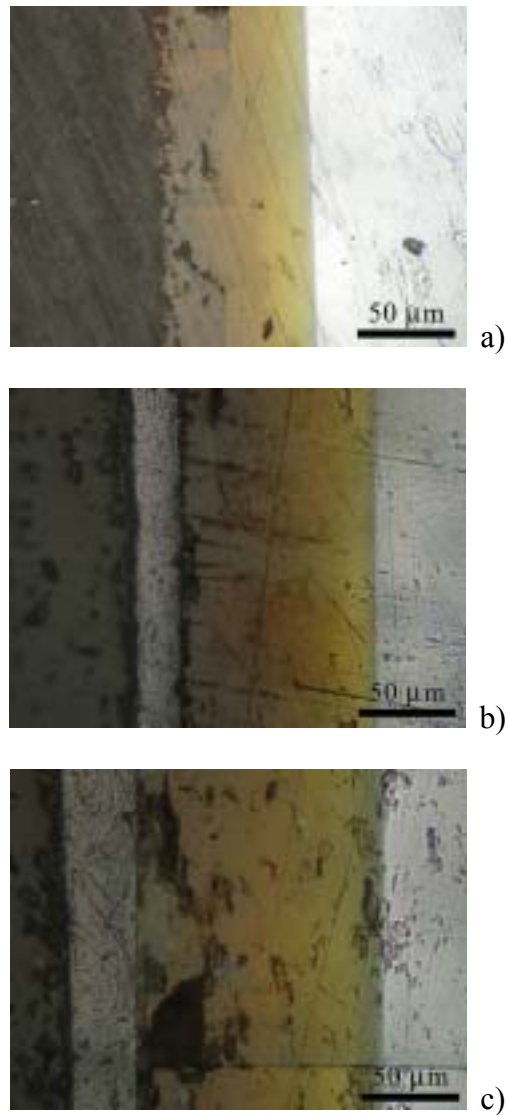
Abbildung 31: Skizze der FIB-Lamelle aus Abbildung 30 im Querschnitt.

Durch die unterschiedliche Ordnungszahl von Eisen und Zink ist die Eisenoxidschicht gut durch einen dunkleren Kontrast zu erkennen. Die Auswertesoftware berechnet aus dem Winkel des Elektronenstrahls und der Probe automatisch die Schichtdicke. Diese beträgt gleichmäßig 170 ± 10 nm.

Da die gesinterten Proben dreimalig beschichtet wurden, berechnet sich die Schichtdicke dieser Proben zu ca. 260 nm.

3.1.1.4 Messmethode und Bestimmung der Ortsauflösung der Laser-Ablation

Der große Vorteil dieser Methode ist die gute Ortsauflösung und die Möglichkeit zur Unterscheidung unterschiedlicher Isotope eines Elements. Für diese Messungen wurden eigens Präparate angefertigt. Sie wurden einseitig mit drei Schichten Eisenoxid mittels Spincoating belegt und anschließend jeweils bei 200 °C zersetzt. Die so beschichteten Einkristalle zeigen nach der Sinterzeit von 0.5h, 1h und 2h bei Reaktionsbedingungen von 1350 °C an Luft eine definierte Eisen-Einwachsfront. Diese Einkristalle wurden anschließend ohne weitere Bearbeitung in einen Korundhalter, ähnlich der Querschnittspräparation für TEM-Proben, eingebettet (vgl. Abbildung 29).



**Abbildung 32: Querschnittproben für ICP-MS Untersuchungen nach a) 0,5h b) 1h und c) 2h
Temperdauer, Lichtmikroskopie.**

Der Probenabtrag mit dem Laser erfolgte vom Probeninneren aus über den Rand der Probe bis in den Korundhalter (vgl. Abbildung 33). Die Abtragsrichtung ist demnach bezüglich der Abbildung 32 von rechts nach links.

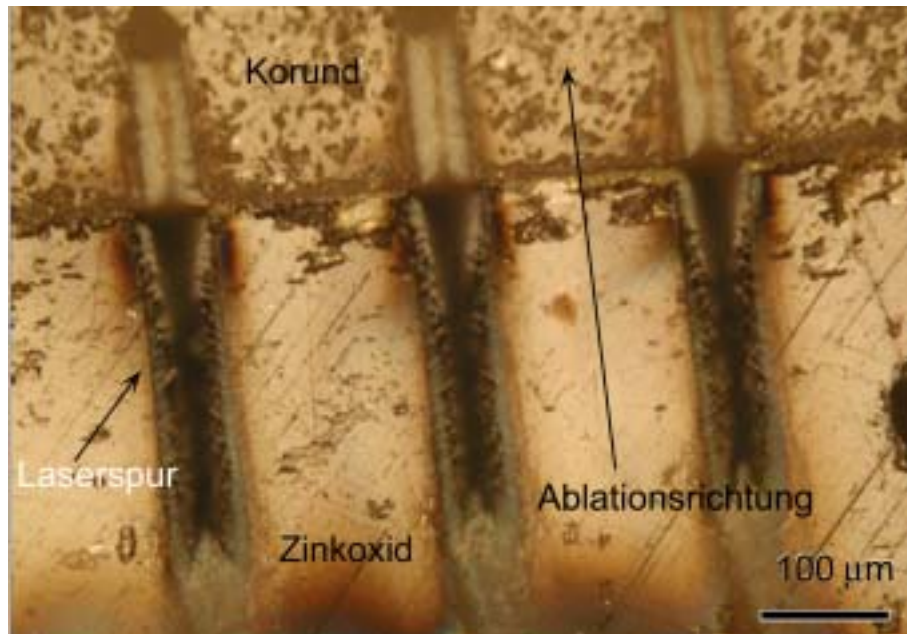


Abbildung 33: Ablationsspur durch den Laser-Beschuß, Lichtmikroskopie

Die experimentellen Daten für die Laserablation und die ICP-MS sind in Tabelle 8 angegeben.

Laser	Rep.Rate	25 Hz
	Energie pro Puls	50 μ J
	Pulsdauer	150 fs
	Wellenlänge	266 nm
	Scangeschwindigkeit	1 μ m/s
	Kratergröße	40 – 50 μ m
ICP-MS	Elan DRC-II	
	Sample Gas Flow	1 L/min He
	Nebulizer Gas Flow	0.95 L/min Ar
	Aux. Gas Flow	0.95 L/min Ar
	Plasma Gas Flow	19 L/min Ar
	ICP-Rf-Power	1300 W

Tabelle 8: Experimentelle Daten der Laser Ablation und ICP-MS

Im Graphen der Abbildung 34 sind die Zählraten des Massenspektrometers gegen die Zeit aufgetragen. Da die Scangeschwindigkeit 1 μ m/s beträgt, stellen in dieser

Auftragung die Werte der Abszisse gleichzeitig die Strecke der Ablation in Mikrometern dar. Durch die logarithmische Auftragung der Zählraten sind die einzelnen Abschnitte im Profil der Eisenkonzentration deutlicher zu erkennen.

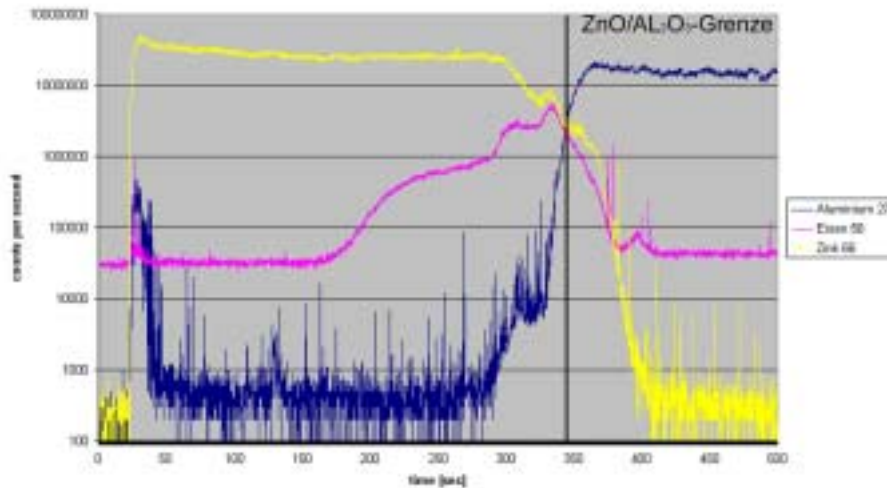


Abbildung 34: Ortsaufgelöste ICP-MS Analyse einer Probe mit einer Stunde Sinterzeit

Gemessen wurden jeweils etwa $320\mu\text{m}$ im Kristall bis zu dessen Oberfläche sowie weitere $180\mu\text{m}$ durch die Klebefuge und den Korundträger. Die Wachstumsfront des Eisens ist durch den Anstieg des Eisensignals markiert.

Es konnten alle Isotope von Zink und Eisen vermessen werden. Um den Messbereich zwischen Eisen und Zink so klein wie möglich zu halten, wurde ^{66}Zn als Zinksignal ausgewertet, und aufgrund der großen Häufigkeit ist in den Abbildungen das Signal von ^{56}Fe gewählt, (vgl. Isotopen-Tabelle, Tabelle 21). Durch zweimaliges Vermessen eines Standards der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{15}$ vor und nach der Messung am Einkristall wurde die Drift des ICP-MS-Signals bestimmt und die Ergebnisse entsprechend korrigiert.

Es wurden drei Proben vermessen, die sich in der Temperzeit unterschieden. Abbildung 34 zeigt exemplarisch den Graphen der Konzentration nach einer Stunde Temperzeit. In allen drei Messungen ist jedoch zu erkennen, dass das Signal von ^{56}Fe offenbar bei einer Zählrate von etwa 25000 beginnt. Da die Messung unter Normalatmosphäre

durchgeführt wurde, reagiert das ionisierte Argonplasma zu einem großen Anteil zu ArO^+ . Die Isotopenverteilung (vgl. Isotopen-Tabelle, Tabelle 22) zeigt hauptsächlich $^{40}\text{Argon}$ und $^{16}\text{Sauerstoff}$, die Gesamtmasse von Argon und Sauerstoff ist ebenfalls 56 u. Das für diese Messungen benutzte Quadropol-Massenspektrometer kann ArO^+ und ^{56}Fe nicht auflösen. Eine Fehlerbereinigung ist in diesem Fall nur rechnerisch möglich, indem man ein Isotop vermisst, welches keine Überlagerung aufweist und dieses dann prozentual, dem natürlichen Isotopenmuster folgend, auf das $^{56}\text{Eisen}$ Signal hochrechnet.

Die Ortsauflösung der Messmethode ist abhängig von der Fläche, die der Laserspot auf der Probe erzeugt hat. Dies ist die maximale Ortsauflösung. Unter realen Bedingungen hängt diese weiterhin von den Konzentrationen der nachzuweisenden Elemente ab. Durch die geringe Konzentration von Eisen kann der Laser in den oben gezeigten Messungen nur relativ langsam über die Probe geführt werden und verletz dadurch eine größere Probenoberfläche, was zu einer höheren Unschärfe in der lokalen Auflösung führt. In Abbildung 35 kann man gut ersehen, dass die Oberfläche erheblich geschädigt wurde. Der Kraterdurchmesser beläuft sich auf etwa $50\ \mu\text{m}$. Die lokale Messgenauigkeit kann somit nicht wesentlich besser sein als $50\ \mu\text{m}$. Um das Auflösungsvermögen der Laserablations ICP-MS zu bestimmen, wurde eine Probe vermessen, die einen scharfen Übergang zwischen der interessierenden Substanz und einer Substanz mit gleicher Härte bietet. Diese Auswahl ist nötig, um auch die unterschiedlichen Verhaltensweisen von Zinkoxid, dem Klebstoff und dem Korundhalter zu berücksichtigen.

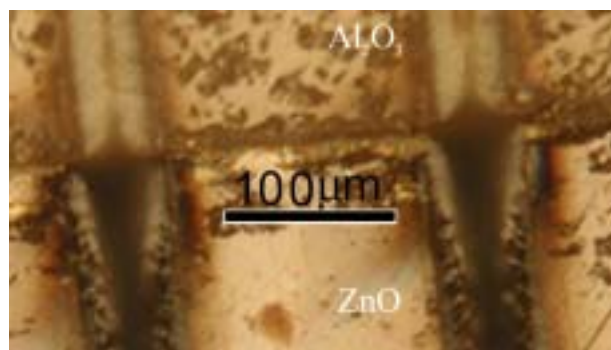


Abbildung 35: Ausschnitt der Laserspur aus Abbildung 33.

Das Präparat zur Auflösungsbestimmung besteht aus einer Querschnittsprobe bestehend aus einem Zinkoxid Einkristall und einem gesinterten Zinkoxid-Eisenoxid-Pressling mit der mittleren Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{15}$.

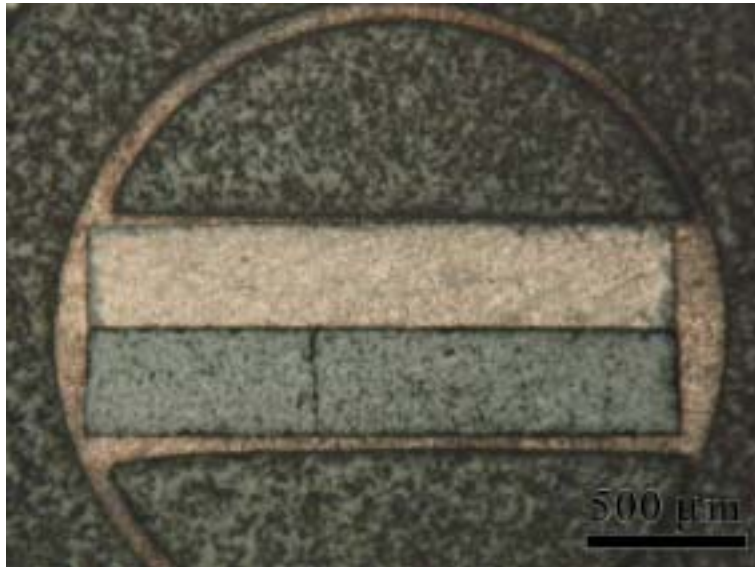
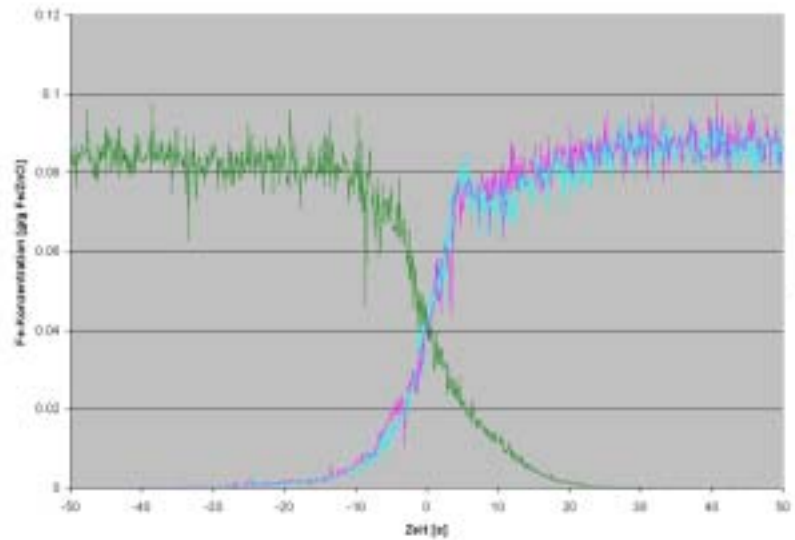


Abbildung 36: Querschnittsprobe aus reinem Zinkoxid Einkristall (oben) und $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ Pressling (unten).

Der Vorteil dieser Geometrie besteht in der extrem dünnen Klebefuge zwischen den beiden Probenstücken, die mit wenigen Mikrometern weit unterhalb der Auflösungsgrenze des Laserspots liegt.



**Abbildung 37: Ortsauflösung der ICP-MS Messung. Grün: Messrichtung Korund-Zinkoxid
Blau/Violett: Messrichtung Zinkoxid-Korund.**

In Abbildung 37 ist die Massenkonzentration Eisen in ZnO gegen die Messzeit aufgetragen. Zwei der Messungen wurden vom Zinkoxid Einkristall ausgehend zum Korundträger durchgeführt (Messung 1 und 3) und eine Kontrollmessung (Messung 2) wurde in Gegenrichtung durchgeführt. Diese Messungen zeigen deutlich, dass es keine Vorzugsrichtung beim Vermessen der Probe gibt.

Die Messungen wurden ebenfalls mit einem Mikrometer pro Sekunde Scangeschwindigkeit durchgeführt. In den Messungen 1 und 3 wurden die ersten Eisensignale bei -35 Sekunden registriert und das annähernd maximale Eisensignal liegt bei etwa 10-15 Sekunden. Daraus leitet sich eine Ortsauflösung von etwa 50 µm ab. Bei der Messung 2 ist der Beginn des Abfalls des Eisensignals bei etwa -10 Sekunden zu erkennen und das Verschwinden des Eisensignals ist etwa nach +30 Sekunden erreicht. Hieraus errechnet sich eine Ortsauflösung von 40 µm.

Das Rückrechnen des Eisengehalts auf das Verhältnis von Eisen zu Zink ergibt im Rahmen der Messgenauigkeit ein Verhältnis von 1:7,5 (vgl. Tabelle 9).

0,084 g Fe + 0,916 g ZnO $\Sigma = 1\text{g}$	
Fe = 55,85 g/mol	ZnO = 81,39 g/mol
= 0,017905 mol/g	= 0,012286 mol/g
0,017905 mol/g / 0,084 g Fe	0,012286 mol/g / 0,916 g ZnO
= $1,5040 \cdot 10^{-3}$ mol Fe	= 0,011254 mol ZnO
1	7,5

Tabelle 9: Rechnung zur Bestimmung des Verhältnisses Eisen:Zink.

Das Verhältnis 1:7,5 von Eisen zu Zink muss noch auf das Verhältnis der beiden Oxide umgerechnet werden und verdoppelt sich somit auf ein berechnetes Verhältnis von 1:15. Im Rahmen der Ablesegenauigkeit wird aus den Grafen das Verhältnis von 1:15 sehr gut wiedergefunden, entsprechend dem Kationenverhältnis im eingewogenen Standard $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{15}$.

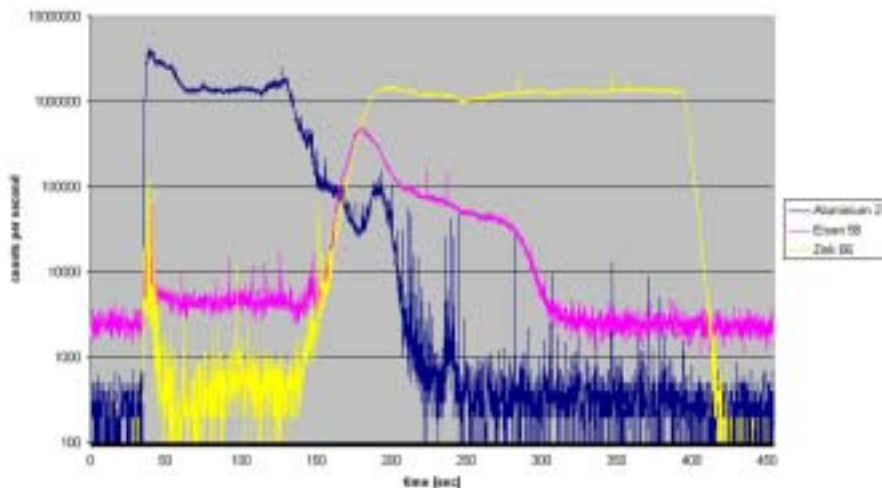


Abbildung 38: ICP-MS Signal der Probe mit 1 Stunde Sinterzeit in umgekehrter Messrichtung.

Der Graph in Abbildung 38 zeigt Zählraten einer Messung der Probe mit einer Stunde Sinterzeit (Abbildung 34), diesmal jedoch für die entgegengesetzte Scanrichtung. Man

erkennt geringe Unterschiede im Profil im Vergleich mit denen in Abbildung 34. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse zur Ortsauflösung, kann dieses Ergebnis jedoch gut interpretiert werden. Die Messung zu Abbildung 34 startet bei einem geringen Eisengehalt. Nach und nach wird ein höherer Gehalt an Eisenionen gemessen. Der Fehler durch die bereits diskutierte Unschärfe in der Ortsauflösung ist daher relativ klein. In der Messung in umgekehrter Richtung (Abbildung 38) wird mit hohem Eisengehalt begonnen, und die Ortsauflösung des Lasers bedingt, dass bei geringer werdendem Eisengehalt immer noch Bereiche der Probe mit hohem Eisengehalt mit abgetragen werden und in die Zählrate eingehen. Der Fehler, der hieraus resultiert, ist dementsprechend groß und die Signale verwischen. Vor diesem Hintergrund gibt es tatsächlich eine begünstigte Messrichtung, die hier von Zinkoxid zum Korundträger verläuft.

3.1.2 Bestimmung von Konzentrationsprofilen mittels Laser Ablation und ICP-MS

Die Tiefe des Einwachsens der Fe^{3+} -Ionen konnte im gewissen Umfang bereits mit lichtmikroskopischen Methoden verfolgt und abgeschätzt werden. Eine genauere und quantitative Messmethode bietet die orts aufgelöste Massenspektrometrie, wobei mit der Laserablation ausgewählte Probenbereiche in ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) mit angeschlossenem Massenspektrometer eingebracht werden.

Für die Ermittlung der Einwachsstrecke wurden drei Proben mit unterschiedlich langen Sinterzeiten angefertigt.

Probe	EK05	EK1	EK2
Sinterzeiten	30 min	60 min	120 min

Tabelle 10: Probenbezeichnung der Einkristalle.

Jede Probe wurde, wie in Abbildung 33 dargestellt, dreimal vermessen. Aufgrund der guten Übereinstimmung der 3 Messergebnisse ist nachfolgend stets nur eine der

Messungen dargestellt. Die grafischen Auftragungen zeigen abhängig von der Temperaturzeit der Proben unterschiedliche Charakteristiken.

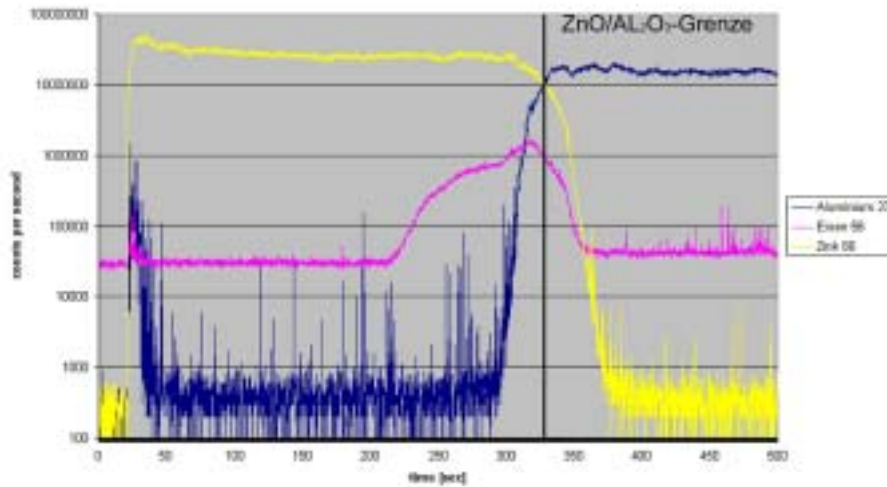


Abbildung 39: ICP-MS Zählraten-Profile der Probe EK05.

Die Abbildung 39 zeigt das Ergebnis der ICP-MS-Messung an der Einkristallprobe EK05 mit 30 Minuten Temperaturzeit. Der Verlauf der ^{66}Zn und ^{27}Al Signale weist einen geringen Untergrund auf. Die Abnahme des Zink Signals ist gleichbedeutend mit dem Ende des Kristalls. Im gleichen Maße steigt das Aluminium Signal an. Dieses Signal stammt aus dem Korundhalter und ist somit als 100% Signal zu werten. Da die Messgeschwindigkeit $1\mu\text{m}$ pro Sekunde beträgt, sind die Werte der Messzeit gleichbedeutend mit dem Weg des Laserstrahls auf der Probe. Die Kristalloberfläche ist somit nach 330 Sekunden Messzeit gleich $330\mu\text{m}$ erreicht. Nach $212\mu\text{m}$ beginnt das Eisensignal. Daher berechnet sich die Einwachstiefe auf $118\mu\text{m}$.

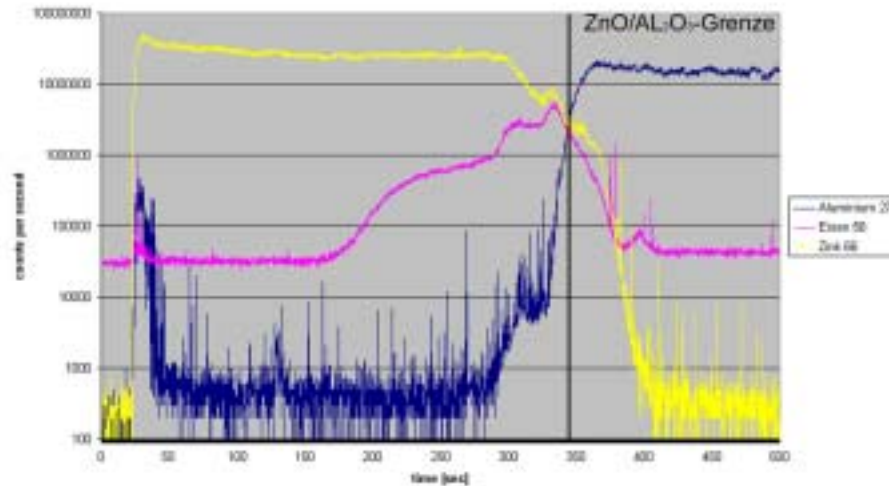


Abbildung 40: ICP-MS Zählraten-Profile einer Probe mit 1,0 h Sinterzeit.

Eine detailliertere Charakteristik der Diffusion zeigt der Graph der Probe EK1 mit einer Stunde Temperzeit. Liest man den Graphen in Abbildung 40 von links nach rechts, so ist zu Beginn der Messung nur das Zinksignal und das Trägergassignal von ArO^+ vorhanden. Bei etwa 175 μm kommt ein langsam ansteigendes Eisensignal hinzu, das dann etwa 100 μm lang annähernd konstant bleibt. Aus den Zählraten-Verhältnissen von Zink und Eisen kann die relative Zusammensetzung berechnet werden.

Ein weiterer Anstieg ist bei 280 μm Gesamtlänge zu erkennen. Bei etwa 340 μm befindet sich ein Maximum nach welchem dann die Signale von Eisen und Zink auf Null abfallen, während das Aluminiumsignal steil ansteigt und dann konstant ist. Dieser Bereich ist besonders interessant, da hier die Oberfläche des Kristalls erreicht ist. Das sehr schmale Maximum des Eisensignals deutet auf einen erhöhten Eisengehalt auf der Oberfläche bzw. in oberflächennahem Gebiet hin. Dies kann entweder ein intermediär gebildeter Zink-Eisen-Spinell sein oder aber auch Reste der aufgetragenen Eisenoxidschicht auf der Oberfläche. Da aber hier bei genauer Betrachtung die Signale von Zink und Eisen annähernd gleich hoch sind, liegt die Vermutung nahe, dass hier ein wenn auch sehr schmaler Saum an Spinell vorliegt.

Nach einer weiteren Sinterzeitverlängerung auf 2h sind die charakteristischen Kurvenverläufe in Probe EK2 schwächer geworden (Abbildung 41).

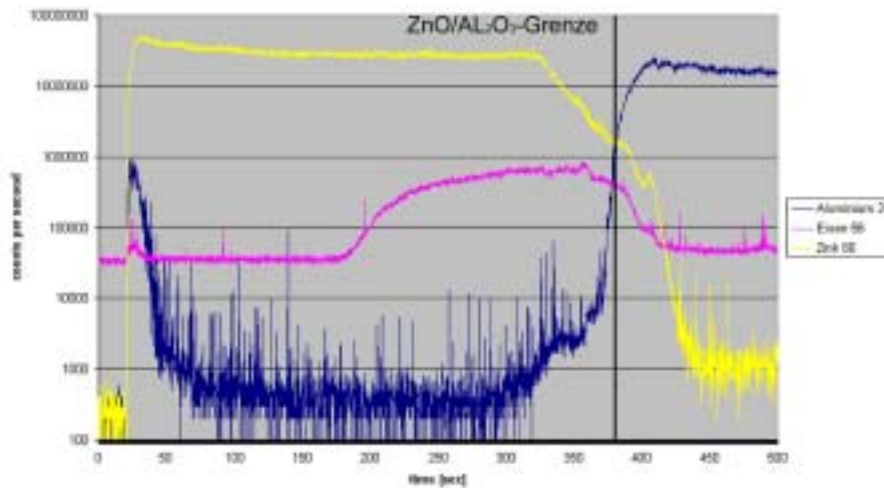


Abbildung 41: ICP-MS Zählraten-Profil einer Probe mit 2,0 h Sinterzeit.

Diese Messung verdeutlicht, dass die durch die Beschichtungen aufgebrauchte Eisenquelle nach 2h Sinterzeit aufgebraucht ist. Wie bereits in der Diskussion der Eisenverteilung von Probe EK1 beschrieben, ist auch in dieser Probe ein kleines Maximum der Eisensignale bei 350 µm zu erkennen. Die Zinkkurve zeigt nur noch einen kleinen Sattelpunkt. Das legt die Vermutung nahe, dass es sich um den Zink-Eisen-Spinell handelt, da dieser sich „metastabil“ bildet und bei einem sich einstellenden Maximum wieder auflöst. Der konstante Wert des Eisensignals zwischen 220 µm und 350 µm zeigt, wie schon zu Abbildung 40 beschrieben, die maximale Menge an Eisenionen, die durch den Zinkoxid-Einkristall diffundiert.

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Messungen an allen drei Proben zeigen die Abbildung 42, Abbildung 43 und Abbildung 44. Daraus ersichtlich sind die Einwachstiefen und die ortsbezogenen Eisenkonzentrationen. In dieser Auftragung wird zudem die gute Übereinstimmung der drei Messungen an ein und derselben Probe ersichtlich.

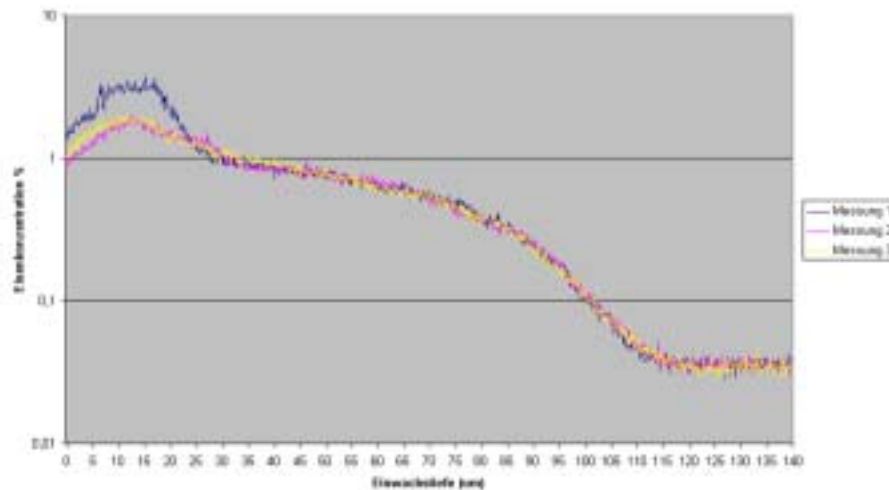


Abbildung 42: Verlauf der Eisenkonzentration in Probe EK05.

Abbildung 42 zeigt den Diffusionsverlauf als Abhängigkeit der Konzentration von der Einwachtiefe. Für die quantitative Auswertung beträgt das ^{66}Zn signal per Definition 100%. Dies entspricht einer Zählrate von 26×10^6 . Die prozentuale ^{56}Fe Eisenkonzentration berechnet sich demnach über die Zuordnung der Zählrate zu Anteilen an der Stoffmenge.

$$26 \times 10^4 \text{ counts} = 1\%$$

Die Eisencounts dividiert durch die Anzahl Counts pro Prozent ergibt die Eisenkonzentration in %.

Die Quantifizierung zeigt demnach eine Eisenionenkonzentration in mol Eisen pro 100 mol Zink. Da die Messungen nur auf bestimmten Isotopenverhältnissen beruhen, sind die einzelnen Isotopenverhältnisse noch zu berücksichtigen (Isotopenbereinigung). Durch die Isotopenverteilung der beiden Elemente ist das ^{56}Fe Eisensignal 3,3 mal häufiger als das ^{66}Zn signal und muss daher umgerechnet werden (siehe Isotopentabelle, Tabelle 21). Ebenso ist zu beachten, dass das Kationenverhältnis im $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ 2:1 ist.

Daraus folgt die Zusammensetzung von 0,75 % Eisen und 99,25 % Zink im Löslichkeitsbereich des Zinkoxid Einkristalls.

0,75 % Eisen entspricht einer Menge von 0,38 % eingewachsenem Fe_2O_3 und liefert somit eine Zusammensetzung von:

$$\frac{100\text{gZnO}}{0,38\text{gFe}_2\text{O}_3} = 263.$$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 263 \times (\text{ZnO})$ für die Probe EK05 bei einer Menge von 0,75% Eisenionen im Bereich von 45 μm bis 85 μm . Die Menge an Eisen, die gleichzeitig eindiffundiert, ist über einen weiten Bereich hinweg recht konstant. In dieser Auftragung ist die maximale Diffusionslänge einfach zu bestimmen. Diese wurde bei der Probe EK05 in dieser Auftragung auf 118 μm bestimmt.

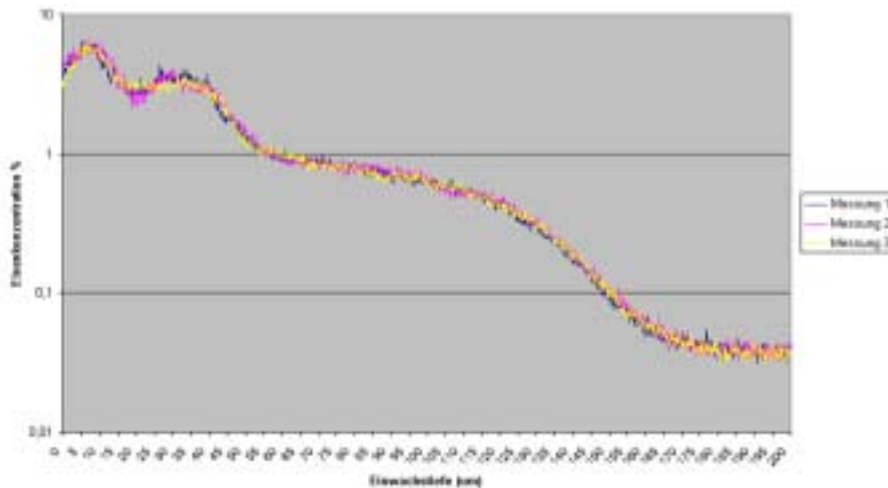


Abbildung 43: Verlauf der Eisenkonzentration in Probe EK1.

In Abbildung 43 ist die Eisenverteilung in der Probe EK1 aufgetragen. Trotz des höheren Anfangsgehaltes an Eisen, welches auch aus der Abbildung 40 ersichtlich ist, bleibt hier die Konzentration an Eisen, die diffundiert, gleich. Die Zusammensetzung wurde wie auch in der Probe EK05 bestimmt. Bei einer relativen Menge von 0,75 % Eisenionen im Diffusionsbereich berechnet sich die Zusammensetzung mit $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 263 \times (\text{ZnO})$. Die maximale Einwachtiefe ist in dieser Probe 185 μm .

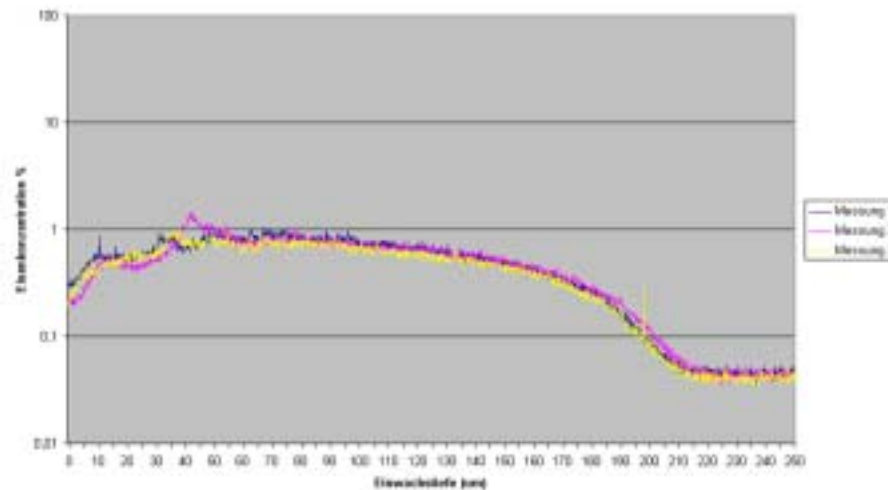


Abbildung 44: Verlauf der Eisenkonzentration in Probe EK2.

Wie weiter oben festgestellt wurde, versiegt in der Probe EK2 die Eisenquelle. Dies ist in der Auftragung in Abbildung 44 erkennbar, da die durchschnittliche Eisenkonzentration in der Diffusionszone mit 0,63 % signifikant geringer ausfällt als in den beiden Kristallen EK05 und EK1. Die Gesamtmenge an Eisen ist in allen drei Proben vergleichbar, da das Integral der Konzentrationskurven etwa gleich groß ist. Die maximale Einwächstiefe von 220 µm ist verhältnismäßig gering, was damit erklärt werden kann, dass der Konzentrationsgradient durch das Versiegen der Quelle kleiner wird. Die nominelle Zusammensetzung der Probenstelle in der Probe EK2 beträgt demnach $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 312 \cdot (\text{ZnO})$.

Ein Parameter, der in dieser Betrachtung nicht außer Acht gelassen werden darf, ist die Dicke der Klebefuge. Diese sind aus den Graphen direkt ersichtlich. Man kann im Vergleich der drei unterschiedlichen Proben erkennen, dass der Schnittpunkt des Zinksignals mit dem Aluminiumsignal bei unterschiedlichen Zählraten liegt. Die Lage des Schnittpunktes ist abhängig von der Dicke der Klebefuge.



Abbildung 45: lichtmikroskopische Aufnahme der Diffusionszone und der Klebefugen bei den Proben: a) EK05, b) EK1 und c) EK2.

Wie aus Abbildung 45 ersichtlich, ist die Klebefuge der Probe EK05 äußerst dünn. Davon ausgehend kann der Schnittpunkt zwischen Zink- und Aluminiumsignal in Abbildung 39 als tatsächliche Position der Grenzfläche gelten. Diese liegt bei einer Zählrate von etwa 6,3 Mio. Vergleicht man diesen Wert mit denen in den beiden anderen Kristallen stellt man fest, dass die Schnittpunkte jeweils bei kleineren Zählraten liegen. Korreliert man nun den Abstand zwischen Zinksignal und Aluminiumsignal bei einer Zählrate von 6,3 Mio. Zählern, so kann man abschätzen, dass die Fugendicke von der Probe EK05 über EK1 bis hin zu EK2 zunimmt. Aus den lichtmikroskopischen Bildern konnte die Fugendicke vermessen werden. Sie ist in der Probe EK1 = 23 µm und in der Probe EK2 = 32,5 µm. Weiterhin ist auch aus der Abnahme des Zinksignals ersichtlich, dass die Klebefugen unterschiedlich sein müssen, da das Signal in der Probe EK05 recht steil abfällt, aber in den beiden anderen Proben jeweils kleinere Steigungen aufweist. Die beiden gemessenen Werte beeinflussen die Messungen nicht weiter, da der Laserspot eine Verbreiterung des Signals von 50 µm produziert.

Aus den Vergleichen mit den entsprechenden lichtmikroskopischen Aufnahmen wird deutlich, dass sich die optische Einwachsfront (vgl. Abbildung 32 a – c) weniger weit im Kristall befindet, als die durch die Massenspektrometrie gemessenen Werte zeigen (vgl. Tabelle 11). Dies ist selbst dann noch messbar, wenn man von der Einwachsfront die Halbe Breite des Laserspots abzieht und somit im Zentrum des Lasers ist. Die Verfärbung tritt also erst bei einer bestimmten Menge an eindiffundierten Eisenionen auf.

Probennummer	EK05	EK1	EK2
Einwachstiefe in μm Lichtmikroskopische Messung	73	100	123
Einwachstiefe in μm Laser-ICP-MS Messung	118	185	220
Durchschnittliche Diffusionsgeschwindigkeit in $\mu\text{m/s}$ bezüglich der Lasermessung	0,065	0,051	0,031

Tabelle 11: Diffusionstiefe gemessen am Lichtmikroskop, mit ICP-MS und berechnete Diffusionsgeschwindigkeit.

3.1.3 TEM Untersuchungen der Defekte

Nach einer standardisierten Querschnittspräparation der Kristalle EK05, EK1 und EK2, konnten im Transmissionselektronenmikroskop die Veränderungen der Mikrostruktur im Zinkoxid-Einkristall beobachtet werden.

Die Positionen 1 bis 3 in der Abbildung 46 kennzeichnen die aus den ICP-MS Messungen untersuchten Bereiche der Probe EK1. Diese Probe wurde aufgrund der gut unterscheidbaren Bereiche des Fe/Zn Verhältnisses für die Untersuchung ausgewählt.

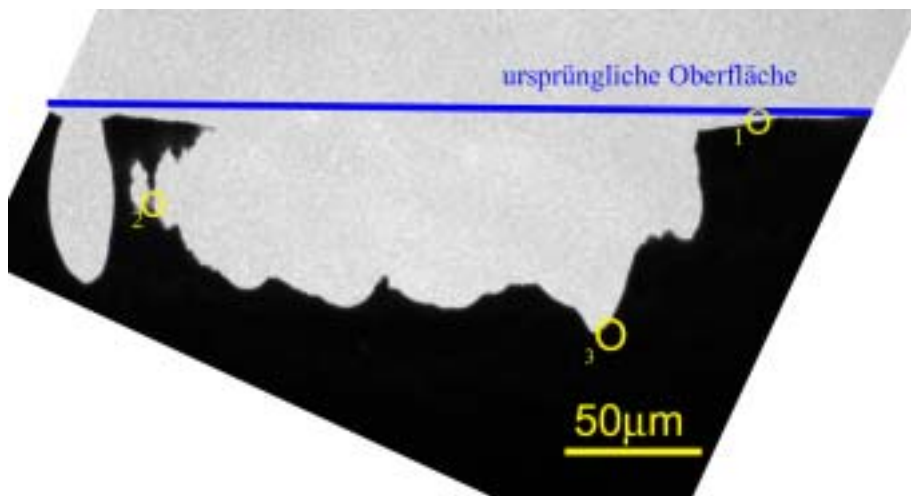


Abbildung 46: TEM-Übersichtsaufnahme der Probe EK1.

Abbildung 46 zeigt eine Übersichtsaufnahme, in der die Lage der Oberfläche des Kristalls mit einer Linie kenntlich gemacht ist. Die Detailaufnahmen in den folgenden Abbildungen stammen von den markierten Positionen 1-3.

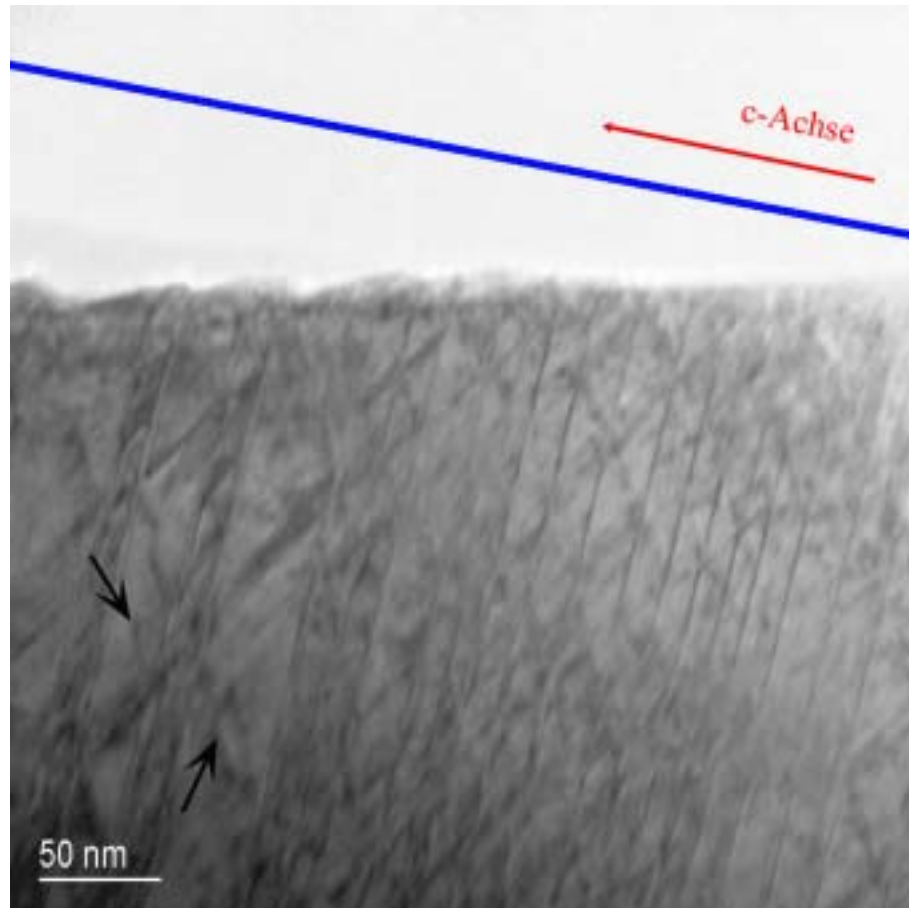


Abbildung 47: TEM-Hellfeldbild an Position 1 aus Abbildung 46, unmittelbar an der Kristalloberfläche.

In Abbildung 47 ist der oberflächennahe Bereich des Einkristalls abgebildet. Gut zu erkennen sind die dicht vorliegenden aber wenig regelmäßig verteilten Basal- und Pyramidaldefekte, die eine gemittelte Zusammensetzung von etwa $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{36}$ haben. Die Richtung der positiven c -Achse ist gekennzeichnet (vgl. roter Pfeil). Die meisten Pyramidaldefekte nehmen den gesamten Raum zwischen zwei Basaldefekten ein. Die schwarzen Pfeile in Abbildung 47 markieren solche Pyramidaldefekte, die eindeutig die Richtung der polaren c -Achse festlegen.

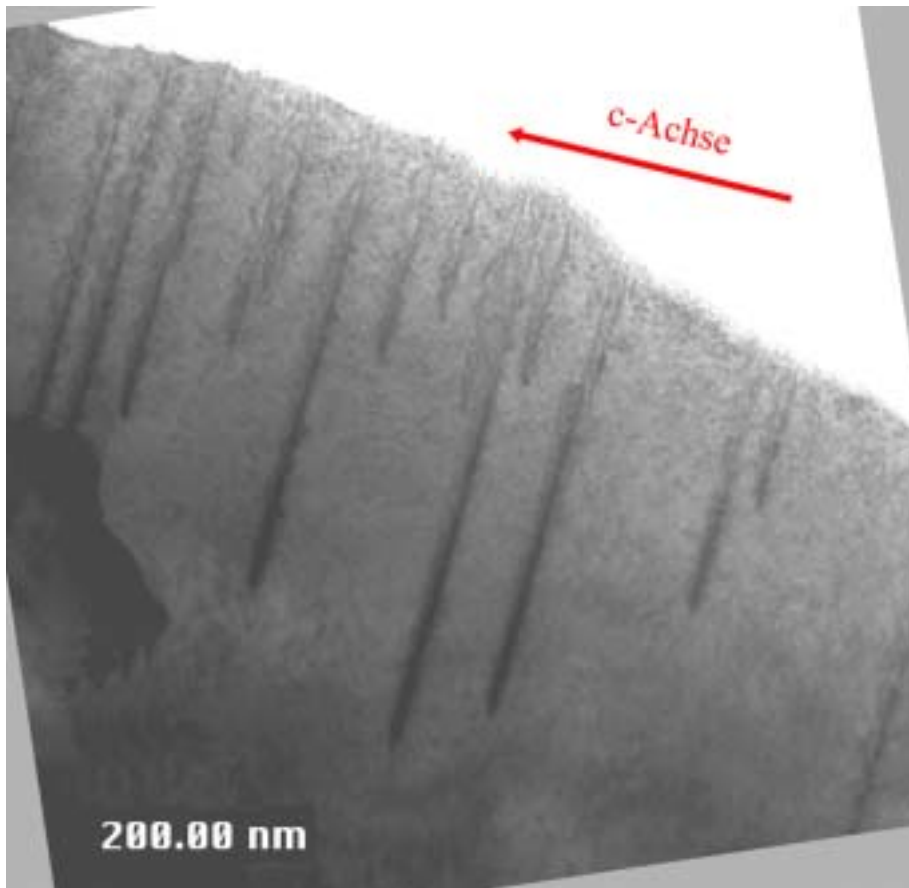


Abbildung 48: TEM-Hellfeldbild an Position 2 aus Abbildung 46, unmittelbar an der Oberfläche

Die an der Position 2 aufgenommene TEM-Abbildung (Abbildung 48) zeigt deutlich die Richtung der positiven c -Achse. Durch die geringe Defektdichte und die nicht so stark ausgebildeten Pyramidaldefekte sind die Spitzen der dreiecksförmigen Defekte gut zu erkennen, da hier die Pyramidaldefekte noch nicht bis zum nächsten Basaldefekt gewachsen sind. Das Defektwachstum findet nur in Kombination von Basal- und Pyramidaldefekt statt. Einige Defekte enden in dieser Tiefe im Zinkoxid-Kristall. Die geringe Anzahl der Defekte ist in der Tiefe von $35\ \mu\text{m}$, in der sich die Defekte befinden, aufgrund der ICP-MS-Messung zu erwarten. Ein Vergleich mit den Einwachstiefenmessungen aus Kapitel 3.1.2 deckt diese Beobachtung. Ein Vergleich mit Abbildung 43 zeigt eine beginnende Verringerung der Eisenkonzentration im Bereich von $35\text{-}40\ \mu\text{m}$

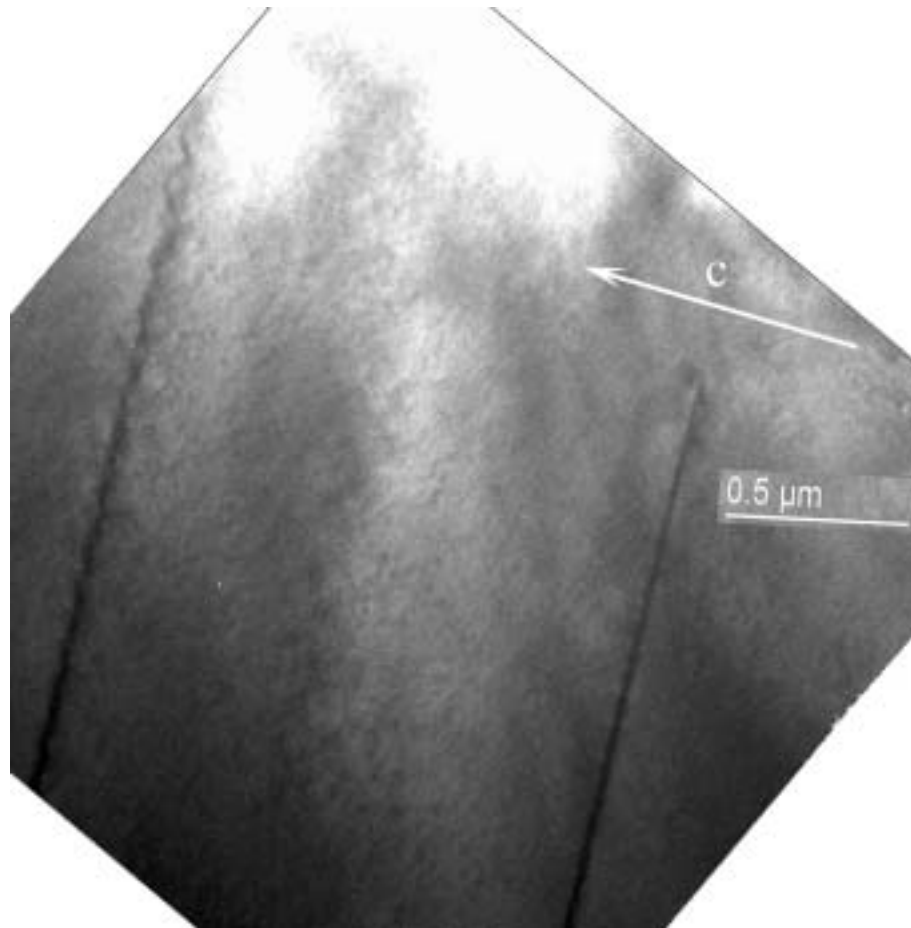


Abbildung 49: TEM-Hellfeldbild an Position 3 aus Abbildung 46, in einer Tiefe von 80μm

Die Abbildung 49 ist im Abstand von 80μm von der Oberfläche entstanden. Es sind nur noch vereinzelt Defekte zu sehen. Einzelne Defekte, wie sie in den Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellt sind, werden verstärkt im Bereich von 80 μm gefunden.

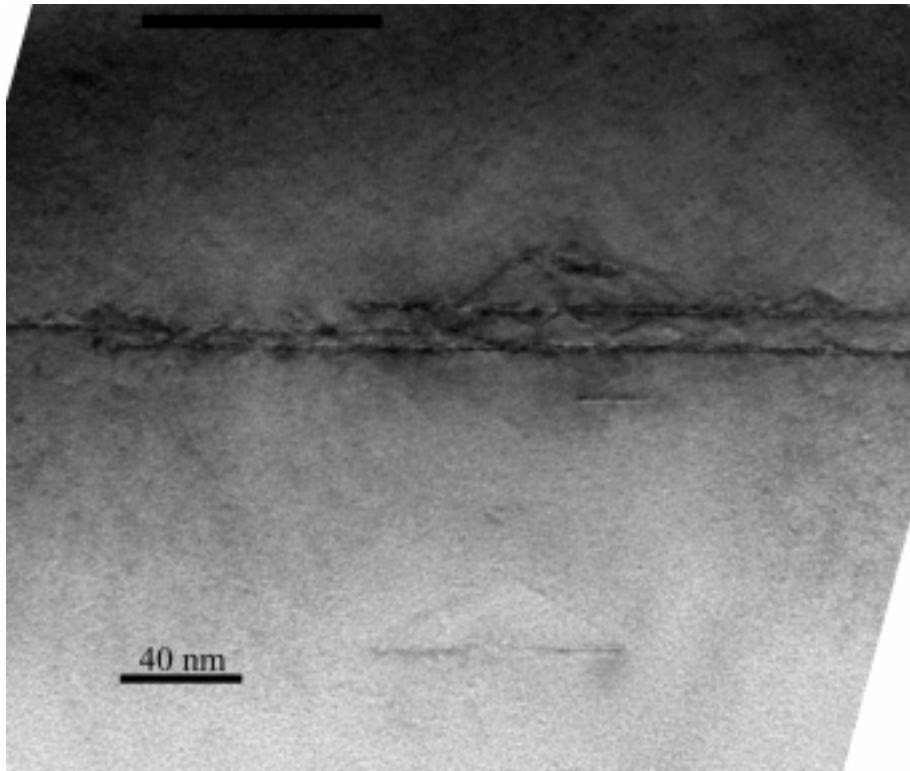


Abbildung 50: Vereinzelte Defekte ohne direkten Kontakt zur Oberfläche.

Je tiefer im Kristall Defekte gefunden werden, desto mehr sind dies sogenannte Einzeldefekte, wie in Abbildung 50 zu sehen. Kombinationen von Einzeldefekten und durchlaufenden Defekten sind eher selten, und die Anzahl an durchlaufenden Defekten mit Pyramidaldefekten nimmt stark ab.

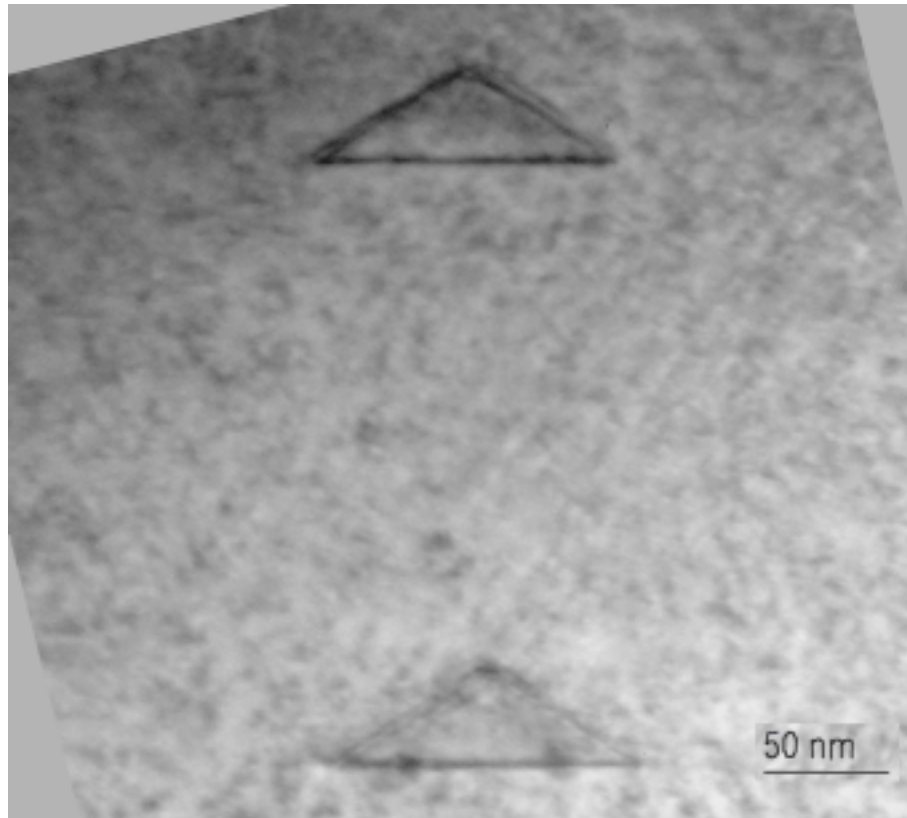


Abbildung 51: Vereinzelte dreiecksförmige Inversionsdomänen, bestehend aus einem Basaldefekt und zwei Pyramidaldefekten.

Dicht benachbarte einzelne Defekte bzw. Inversionsdomänen, wie in Abbildung 51 zu sehen, sind eher sehr selten. Diese kommen in der Regel weit isoliert voneinander vor.

3.1.4 Quantitative Analyse des Eisengehaltes

Die chemische Zusammensetzung von Grenzflächen kann im TEM mit Hilfe der Variable-Beam-Diameter-Technik (VBD) bestimmt werden. Die Methode wurde ursprünglich für die EDX-Spektroskopie entwickelt.^{51,52,53} In dieser Arbeit wurde sie in Kombination mit EELS angewandt. Dabei werden Serien von EEL-Spektren mit variierenden Strahldurchmessern aufgenommen. Mit dieser Methode wurde der Gehalt an Eisen in den Basaldefekten einzelner Domänen-Grenzflächen ermittelt. Dazu wurde ein Elektronenstrahl mit nahezu kreisrundem Querschnitt auf die Grenzfläche in „edge-on“ Orientierung zentriert.

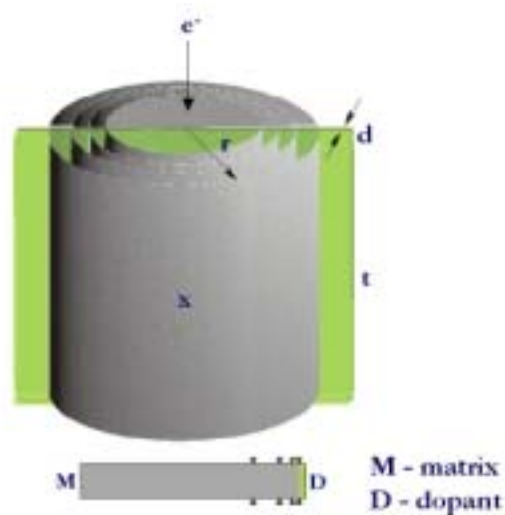


Abbildung 52: Schematische Darstellung der VBD-Technik

Diese Methode kann angewendet werden, solange im umgebenden Kristall deutlich weniger Eisenionen sind als im Defekt. Dann ist eine lineare Abhängigkeit zwischen dem gemessenen scheinbaren Konzentrationsverhältnisses von c_{Zn}/c_{Fe} innerhalb der Probenregion und dem Strahldurchmesser r entsprechend

$$\frac{c_{Zn}}{c_{Fe}} = \frac{\pi}{2d} r - 1$$

gegeben, wobei d die effektive laterale Ausdehnung der durch Eisenionen besetzten Plätze in der Grenzfläche ist und $d \ll r$ ist.

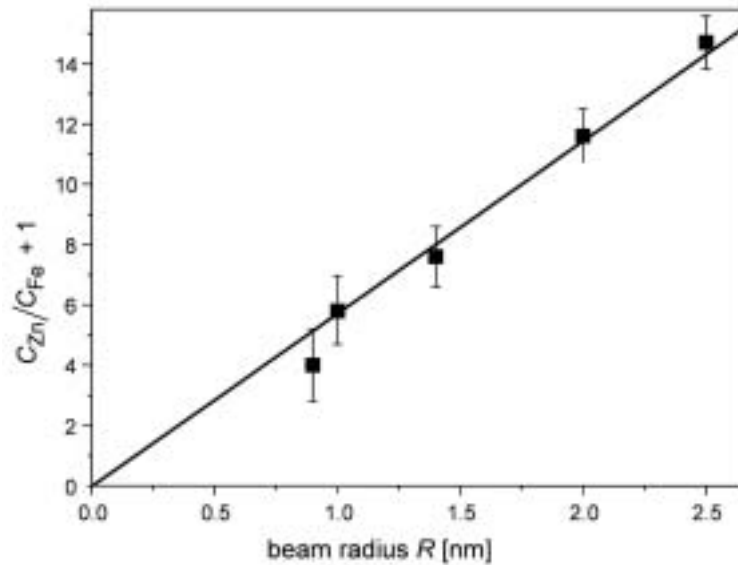


Abbildung 53: Verhältnisse der Konzentration von C_{Zn}/C_{Fe} resultierend aus einer Serie von EEL-Spektren, die mit der VBD-Technik aufgenommen wurden. Die Steigung des linearen Fits ergibt die Besetzung mit einer Monolage Eisen.

Die gemessenen Konzentrationsverhältnisse von $(c_{Zn}/c_{Fe}+1)$ sind in Abbildung 53 gegen den Radius des Strahls aufgetragen. Die Messwerte können durch eine Ursprungsgerade der Steigung $\frac{\pi}{2d} = 5,8nm^{-1}$ angepasst werden. Daraus resultiert eine Grenzflächendicke von $d = 0,27 \pm 0,03nm$. Dieser Wert entspricht recht genau der „Dicke“ einer dichtest gepackten Zinklage in Zinkoxid, mit dem Netzebenenabstand von $d_{0002}=c/2=0,26$ nm. Daher befindet sich in der Basal-IDB einen volle Monolage dicht gepackter Eisenionen. Da in den EELS Messungen wesentlich kleinere Probenbereiche vermessen werden können als in der EDX, ist die EELS Analyse weniger empfindlich gegenüber Eisengehalten aus dem umliegenden Zinkoxid. Im Zinkoxid mit Eisendotierungen im Bereich von 0,5 mol% Fe_2O_3 ist das Eisen hauptsächlich in den Inversionsdomänengrenzen konzentriert.

Die Löslichkeit der Fe^{3+} -ionen in den invertierten Domänen ebenso wie in den nicht betroffenen Kristallbereichen ist sehr klein. Die EELS Punkt-Analysen mit einem Elektronenstrahldurchmesser von ca. 5 nm wurden in defektfreien Bereichen zwischen den Domänengrenzen durchgeführt, um die Eisengehalte innerhalb einzelner Domänen

zu ermitteln. Für die quantitative Analyse wurden Probenbereiche mit einem t/λ Verhältnis $<0,5$ genutzt, wobei λ die mittlere freie Weglänge für einen inelastischen Streuprozess der Primärelektronen ist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 als Konzentration der Eisenionen in at% eingetragen.

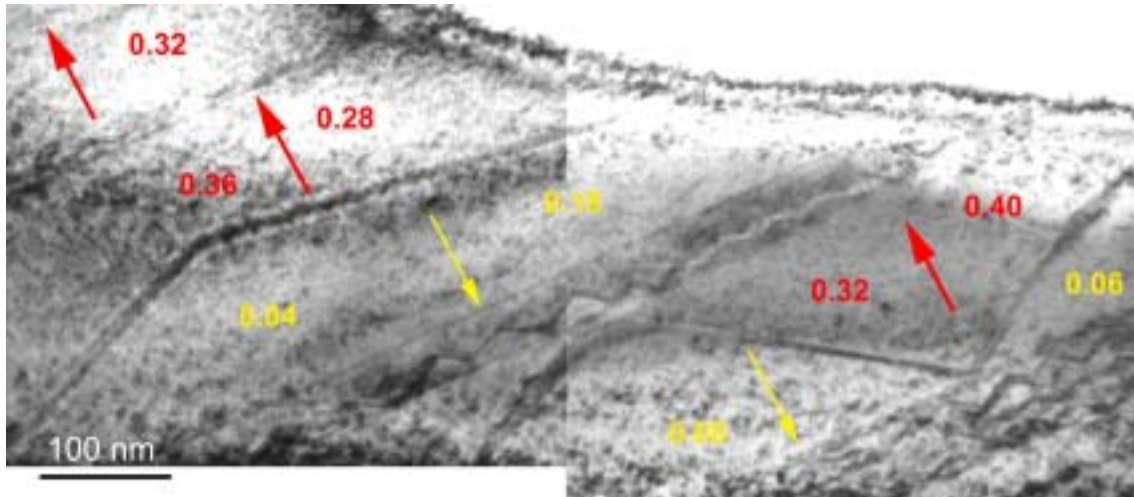


Abbildung 54: TEM-Hellfeld Abbildung eines gesinterten Materials mit 0,5 mol% Fe_2O_3 Eisengehalt (1200 °C/24h). Die relative Eisenkonzentration in at% der Metallionen wurde an verschiedenen Stellen durch EELS Punkt-Analysen bestimmt.

Um größere Domänen zu erhalten, wurde dieses Material lediglich bei 1200 °C im Vergleich zu 1350° C für 24h gesintert. Die geringere Sintertemperatur bedingt eine langsamere Reaktion, da ZnO bei diesen Temperaturen weit weniger mobil ist. Weiterhin kann man die Reaktionszeit für solche Proben von 1-2h auf 24h erhöhen, um eine bessere Ausbildung der Defekte zu erhalten. Aus Abbildung 54 wird ersichtlich, dass einige Domänenmikrostrukturen nur kleine und enge zickzackförmige Pyramidaldefekte aufweisen. Die Pyramidaldefekte entstehen auf den Basaldefekten und wachsen entlang der positiven c-Achse und markieren somit die Richtung und Polarität der ursprünglichen c-Achse des Zinkoxid-Kristalls (hier dargestellt als rote Pfeile). Durch Mikrobeugung konnte nachgewiesen werden, dass sich die Polarität der c-Achse innerhalb der Dreiecke umkehrt (vgl. gelbe Pfeile). Die Ergebnisse der EELS Analysen zeigen, dass die Kristallregionen, die von den Pyramidaldefekten noch nicht überwachsen wurden, eine erheblich höhere Eisenkonzentration (0,25-0,4 at% Fe)

aufweisen als die invertierten Domänen, die durch Separation und Wachstum der pyramidal-IDB's (0,04-0,18 at% Fe) entstanden sind.

Dies bedeutet, dass der größte Teil des Eisens ursprünglich im Zinkoxid-Kristall vorlag und dass die Pyramidaldefekte während ihrer Entstehung die Eisenionen aus dem Zinkkristall einbauen.

3.1.5 Diskussion und Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden mit Eisenoxid beschichtete Zinkoxideinkristalle hinsichtlich der Eisenverteilung, Einwachsgeschwindigkeit und des Einwachsmechanismus untersucht.

Die Proben wurden mittels Spincoating und anschließendem Sintern bei 1350 °C für 0,5h, 1h und 2h hergestellt. Die Proben wurden mit jeweils der gleichen Menge Eisenoxid hergestellt und für die entsprechenden Untersuchungsmethoden präpariert.

Zur Untersuchung der Eisenverteilung wurden die Proben lichtmikroskopisch voruntersucht und anschließend orts aufgelöst massenspektroskopisch und mit dem TEM charakterisiert. Die Untersuchung zur Eisenverteilung hat gezeigt, dass zu einer deutlichen Verfärbung des Zinkoxideinkristalls zwischen 0,1 und 0,3 % Eisenionen in Zinkoxid gelöst sein müssen. Die Menge Fe^{3+} , die im Zinkoxid maximal gelöst sein kann, wurde mit ca. 0,75 % Eisenionen bestimmt.

Aus den Diffusionsprofilen konnten deutlich einzelne Abschnitte den verschiedenen Mechanismen zugeordnet werden. Eine Sonderstellung nimmt dabei lediglich die Probe mit der zweistündigen Sinterzeit ein. In den Proben mit Sinterzeiten von 30 und 60 Minuten beginnt jedes Einwachsprofil, ausgehend vom Inneren des Zinkoxid Einkristalls, mit einem Anstieg des Eisengehalts auf ein Niveau, welches den maximalen Eisenfluss darstellt. In den Bereichen näher der Oberfläche steigt der Eisengehalt nochmals an und bleibt auch auf diesem Niveau zunächst konstant. In diesem Abschnitt konnte, durch die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen eine große Anzahl an Defekten nachgewiesen werden, die eine hohe Eisenkonzentration beinhalten. Das gemessene maximale Verhältnis Zn/Fe beträgt 4,6 : 1, daher wird die Annahme eines oberflächennahen Zink-Eisen-Spinells verworfen. Damit kann dieses maximale Verhältnis dem verbliebenen Rest aus der Oberflächenbeschichtung zugeordnet werden. Im Transmissionselektronenmikroskop

konnte das jedoch nicht nachgewiesen werden, da es sich nicht um eine gleichmäßig homogene Belegung von Fe_2O_3 handeln muss und die mittels TEM analysierten Probenbereiche nicht repräsentativ für die komplette Oberfläche sind. Mit der Laserablation wird die Oberfläche auf einer Länge von 50 μm vermessen, während im Transmissionselektronenmikroskop präparationsbedingt lediglich wenige Mikrometer zur Verfügung stehen.

Der Eisengehalt im Zinkoxidkristall ohne Defektbildung konnte in allen drei ZnO-Kristallen ermittelt werden und lag bei durchschnittlich 0,75 at% Eisen. Ein etwas kleinerer Wert ergab die Messung der 2h Probe und zeigt, dass in dieser Probe der Eisenvorrat vor Versuchsende erschöpft war. Sowohl im Massenspektrum als auch im Transmissionselektronenmikroskop konnten die drei Reaktionsschritte erkannt und zugeordnet werden. Zunächst lösen sich Eisenionen im Zinkoxid und wandern in den Einkristall. Ab einer bestimmten Menge gelöster Eisenionen bilden sich zusätzlich Defekte. Die Abläufe der Diffusion und des Defektwachstums sind sehr schnell, da man in der Probe EK05 bereits das Defektwachstum in Form der zweiten Erhöhung im Eisenprofil erkennen kann. Das Reaktionsgleichgewicht bleibt bestehen, solange Eisenionen nachgeliefert werden. Es bildet sich vorübergehend ein fließendes Gleichgewicht aus, in dem die Charakteristik mit Löslichkeitsbereich, Defektbereich und Oberflächenbereich weiter in den Kristall hinein wächst, die Form des Eisenkonzentrationsprofils aber weitgehend erhalten bleibt.

Dieses Gleichgewicht ändert sich jedoch, sobald der Eisenvorrat aufgebraucht ist. Danach findet nur noch eine Gleichverteilung der Eisenionen in den Einkristall hinein statt. Die Frage, ob sich die Defekte bei hinreichender Verdünnung wieder auflösen, konnte in diesem Zusammenhang und an dieser Stelle noch nicht geklärt werden. Aus den Voruntersuchungen bezüglich des Beschichtungsflecks konnte allerdings schon gezeigt werden, dass die Einwachsgeschwindigkeit ganz wesentlich von der verfügbaren Menge der Quelle an der Oberfläche abhängt. Das Eisen aus dem Beschichtungsfleck konnte bei derselben Reaktionszeit gut drei mal so weit eindiffundieren wie das Eisen aus der Oberflächenschicht.

Die Quantifizierung der Eisenverteilungen in direkter Umgebung der dreiecksförmigen Domänen wurde mittels EELS durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich innerhalb der Domänen etwa eine Zehnerpotenz weniger Eisenionen befindet als im umgebenen Zinkoxidkristall. Auf Grund dieses Ergebnisses können die Einzeldefekte

als Segregationsprodukte interpretiert werden. Das Defekt auslösende Ereignis konnte allerdings nicht genau festgelegt werden. Mögliche Orte der Keimbildung der Segregation können Punktdefekte, Stapelfehler oder Versetzungen im Zinkoxideinkristall sein. Es tritt während der Abkühlphase eine Übersättigung auf, die durch die Ausbildung der Defekte abgebaut wird.

3.2 Neue Verbindungen im System ZnO-Fe₂O₃

3.2.1 Einleitung

In der Literatur wird über Systeme mit quasibinären- bzw. quasiternären Verbindungen wie beispielsweise In₂O₃(ZnO)_m oder Lu_xFe_{2-x}O₄(ZnO)_m berichtet, die gleiche strukturelle Merkmale aufweisen und als homologe Phasen bezeichnet werden. Die Phasen sind vom Typ ABO₃(ZnO)_m mit A = Lu, In, Fe und B = In, Ga, Fe, Al ($m = 3-20$). Für $m < 7$ treten lediglich planare Inversionsgrenzflächen auf, die parallel zur {0001}-Ebene des Wurtzits verlaufen. Für einige Phasen mit $m < 9$ liegen Strukturdaten aus Einkristalluntersuchungen vor⁵⁴. Diese teilen sich abhängig von m in zwei Strukturtypen: für gerade m ($m = 2n$) eine hexagonale Struktur mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ und für ungerade m ($m = 2n + 1$) eine rhomboedrische Struktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$.⁴⁰⁻⁴⁶. Ab Zusammensetzungen mit $m \geq 9$ falten sich die Inversionsgrenzflächen auf und bilden Inversionsdomänen, die in eine $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ Richtung ausgedehnt sind und im Querschnitt dreiecksförmig erscheinen. Domänen zwischen den basalen Inversionsgrenzflächen.

In den Verbindungen des Typs ABO₃(ZnO)_m besetzen die A³⁺-Ionen Oktaederlücken und B³⁺-Ionen tetragonal-bipyramidale Lücken bzw. Tetraederlücken. Das System, das in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird, besteht aus Fe₂O₃ und ZnO. Somit sind sowohl die Positionen der Oktaederlücken und ein Teil der Tetraederlücken mit Eisen(III)-Ionen besetzt. Seit den 90er Jahren wurden wenige Arbeiten veröffentlicht, in denen Phasen im Gebiet Fe₂O₃ (ZnO)_m mit $m \leq 15$ ^{32, 35, 49,55} beschrieben wurden. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden bislang lediglich an einer Phase mit $m=15$ durchgeführt³².

In Materialien mit verschiedenen „Zusammensetzungen“ der Art Fe₂O₃(ZnO)_m wurden die Inversionsdomänengrenzflächen charakterisiert⁴⁹. In Tabelle 12 sind die bisher dargestellten Materialien und deren Zusammensetzungen (m) aufgelistet.

$m =$	Fe ₂ O ₃ – Gehalt [mol %]
200	0,5
100	1
39	2,5
19	5,2
15	6,6
8	12,5

Tabelle 12: Zusammensetzungen der untersuchten Materialien im System ZnO-Fe₂O₃ ⁴⁹.

In allen bislang untersuchten Materialien konnte keine gleichmäßige Verteilung der Basaldefekte dokumentiert werden. In Probengemischen mit Eisenoxidgehalten von 12,5 mol%, wurden bereits erste Spinellkristalle nachgewiesen. In diesem Kapitel wird dargelegt werden, bei welchen Einwaagen von Eisenoxid und Zinkoxid sich neue Phasen bilden, ohne in den Bereich der Spinellbildung zu gelangen (siehe Abbildung 55).

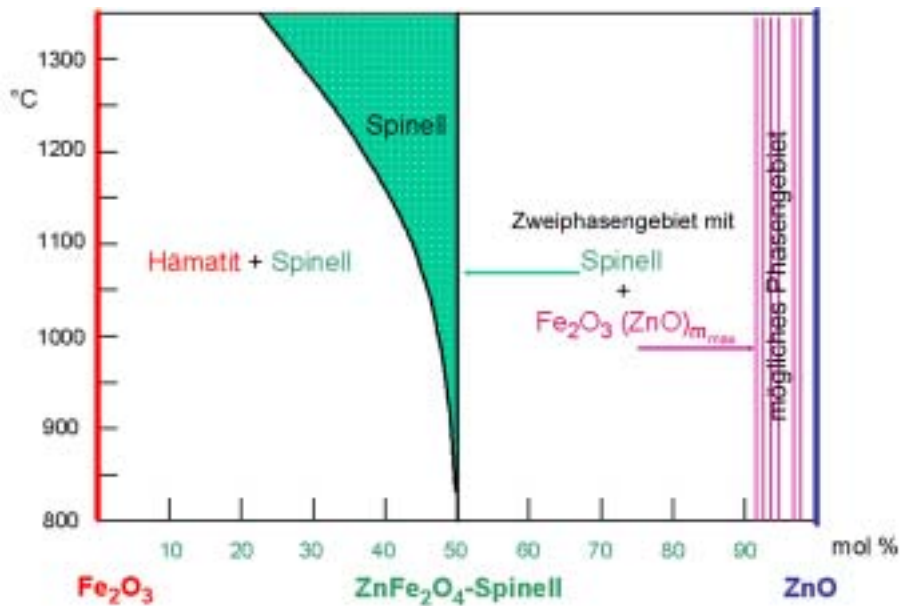


Abbildung 55: Zustandsdiagramm Fe₂O₃ und ZnO mit dem Zweiphasengebiet zwischen dem Zink-Eisen-Spinell und der homologen Verbindung Fe₂O₃(ZnO)_{m_max}.

In Abbildung 55 ist das Zustandsdiagramm von Fe₂O₃ und ZnO dargestellt. Von Interesse ist hier die Bestimmung der homologen Phase mit der maximalen Menge an Eisen, die in diesen Phasen eingebaut werden kann und somit das Zweiphasengebiet auf der ZnO reichen Seite abgrenzt. Darauf aufbauend wird ein Strukturmodell der Verbindung mit der Grenzzusammensetzung am Zweiphasengebiet zum Spinell vorgestellt.

Im Kapitel 3.2.2 soll gezeigt werden, dass im System ZnO-Fe₂O₃ diese neuen Verbindungen mit den bekannten Strukturmerkmalen der oben genannten Verbindungen dargestellt werden können. Mittels Röntgendiffraktometrie, elektronenmikroskopischen Methoden und EDX-Analysen werden die chemische Zusammensetzung und die Struktur der neuen Verbindungen bestimmt. Mittels VBD-EELS wurde nachgewiesen, dass die basale Inversionsgrenzfläche in Eisen dotiertem Zinkoxid aus einer Lage kantenverknüpfter FeO₆-Oktaeder besteht (siehe Kapitel 3.1.4).

In eigenen Voruntersuchungen konnte bereits eine recht gleichmäßige Verteilung der Domänen nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 56).

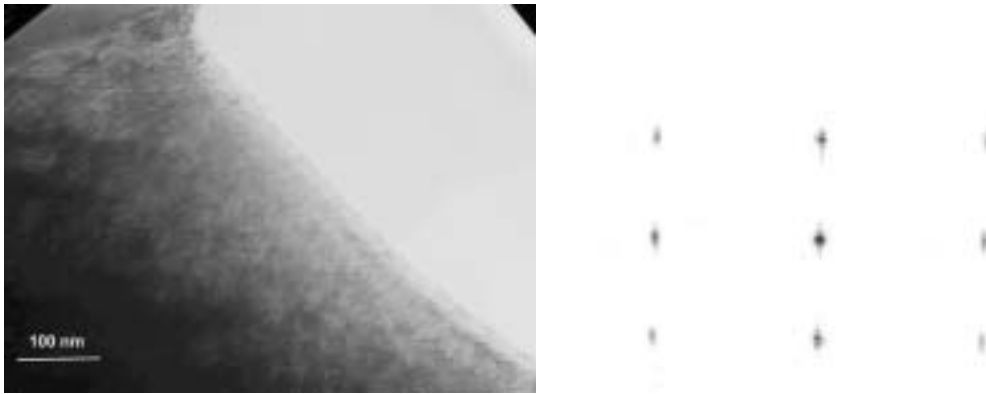


Abbildung 56: Hellfeldabbildung eines Kristalls aus einer Probe mit der Einwaagen von Fe_2O_3 zu ZnO 1:4 mit dazugehörigem Beugungsbild.

In Produkten aus Einwaagen von Fe_2O_3 zu ZnO wie 1:4 wurden in Pulveraufnahmen noch erhebliche Mengen Spinell gefunden. Folglich muss die Zielzusammensetzung weniger Fe_2O_3 und mehr Zinkoxid enthalten.

Die Verbindungen mit der maximalen Eisen(III)-Ionenkonzentration im Zweiphasengebiet zwischen reinem Zinkoxid und dem bekannten Spinell soll experimentell ermittelt werden. Es sollen neue Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ hergestellt und deren Grenzzusammensetzung (m) und Struktur aufgeklärt werden. Aus den Arbeiten von F. Wolf⁴⁹ sind Aufnahmen bekannt, in denen die Koexistenz von Spinell und Eisenoxid dotiertem Zinkoxid in einem Kristall nachgewiesen wird. Dieses Material soll reproduziert und charakterisiert werden.

3.2.2 Synthese der Proben

Bei dem Versuch, Eisen(III) dotierte Zinkoxid Kristalle mit Spinell-domänen analog der Proben von F. Wolf zu reproduzieren, wurde festgestellt, dass Eisenoxid dotierte Zinkoxidkristalle mit Spinell-domänen nicht reproduziert werden können. Die auf diesem Weg hergestellten Proben enthielten Spinellkristalle und Kristalle mit einer einheitlichen Abfolge von Basaldefekten (siehe Abbildung 57).

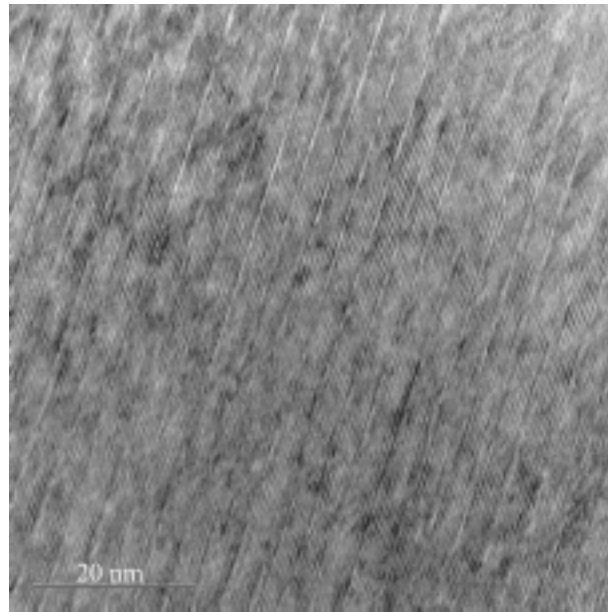


Abbildung 57: TEM-Übersichtsbild einer Verbindung aus einer Eduktzusammensetzung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{ZnO}$

Die Zusammensetzung des in Abbildung 57 dargestellten Kristalls ist somit im gewählten Temperaturbereich von 1350° C im Gleichgewicht mit dem Spinell ZnFe_2O_4 . Die Abbildungen dieser neuen Phase zeigen starke Verspannungen des Kristallgitters, so dass keine Möglichkeit zur HRTEM gegeben war. Dies stellte ein grundsätzliches und unerwartetes Problem dar. Da sich bei diesen Synthesen sowohl die neue Phase als auch der Spinell gebildet hatte, stellt sich die Frage nach der Stabilität des Spinells im Gleichgewicht mit der neuen Phase.

Um dieser Frage nachzugehen, wurden folgende Experimente durchgeführt. Es wurde zunächst eine Eduktmischung von ZnFe_2O_4 und ZnO im Verhältnis von 1:14 hergestellt und vor dem Sintern mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Diese Eduktmischung wurde anschließend zu Pellets gepresst und 24h bei 1350° C gesintert und pulverröntgenographisch untersucht. Anschließend wurde die Probe für weitere 120h bei 1350° C gesintert und wiederum pulverröntgenographisch untersucht. In Abbildung 58 sind alle drei Röntgendiffraktogramme wiedergegeben.

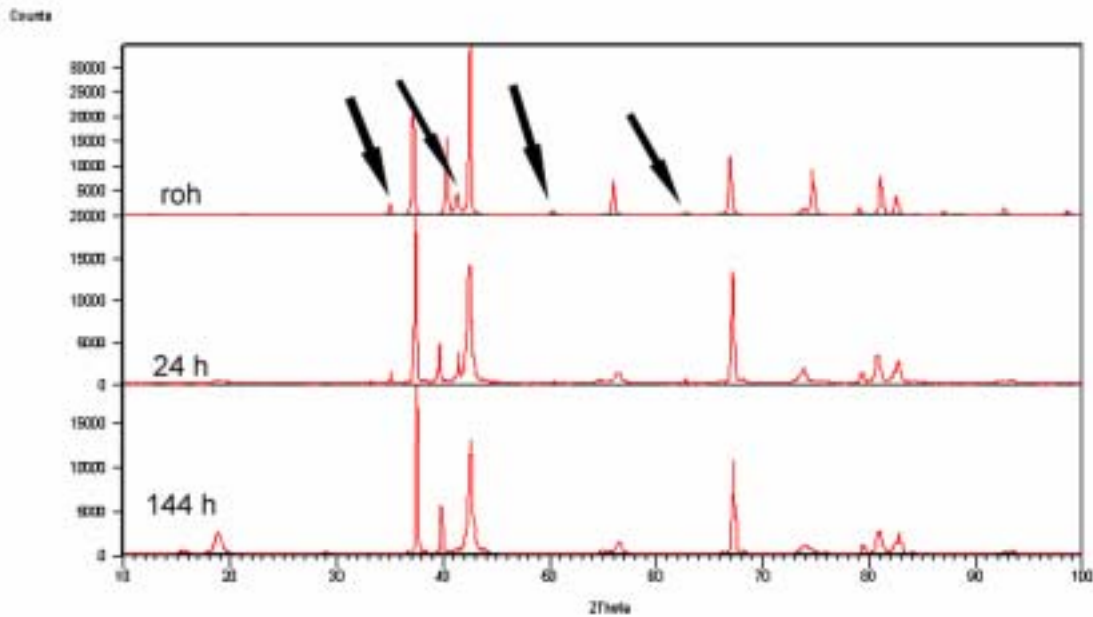
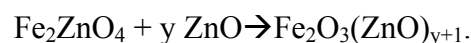


Abbildung 58: Pulverdiffraktogramme der Eduktmischung $\text{Fe}_2\text{ZnO}_4 + 14 \text{ZnO}$ (oben). Gesinterte Probe nach einer Temperzeit von 24h (mitte) und nach 144h (ZnSp03) (unten). Pfeile markieren Spinellreflexe

In Abbildung 58 wird das Verschwinden des Spinells ZnFe_2O_4 aus dem Eduktgemisch bei längeren Reaktionszeiten klar ersichtlich (schwarze Pfeile in Abbildung 58 markieren die intensivitätsstärksten Spinellreflexe). Die Gesamtreaktion kann durch folgende allgemeine Gleichung beschrieben werden:



Weiterhin ist gut zu erkennen, dass bei den 2Θ -Werten der Linien von ZnO ebenfalls Linien beobachtet werden, allerdings mit einer signifikanten Veränderung in der Halbwertsbreite und Intensität. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich nicht mehr um die Struktur des Zinkoxids handelt, allerdings zeigen die nahezu unveränderten 2Θ -Werte auch die nahe Verwandtschaft dieser neuen Phase mit der Wurtzitstruktur von Zinkoxid.

Bemerkenswert ist an dieser Stelle auch das Auftreten von Zusatzreflexen bei $15,6^\circ$ und $18,8^\circ$ 2Θ . Solche Reflexe sind bereits an anderen homologen Kristallsystemen beobachtet worden.⁵⁶ Nach der Braggschen Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

berechnen sich diese Netzebenenabstände zu $d= 6,6 \text{ \AA}$ und $5,5 \text{ \AA}$.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Spinellphase in diesem ZnO reichen Zusammensetzungsbereich lediglich metastabil bezüglich der Bildung homologer Phasen vom Typ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ist. Dies eröffnet somit einen zweiten Syntheseweg über die Edukte Spinell und Zinkoxid.

In Tabelle 13 werden die synthetisierten Proben und deren Zusammensetzungen vorgestellt.

Molverhältnisse Spinell zu Zinkoxid in der Einwaage	Summenformeln (hypothetische *)	Probenbezeichnung
1:3	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4^*$	DL1
1:9	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{10}^*$	DL4
1:11	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$	DL2 + m12Sp
1:14	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{15}$	ZnSp03

Tabelle 13: Zusammensetzungen der synthetisierten Proben

Eine grafische Auftragung der Zusammensetzungen der Eduktgemische in einem Zustandsdiagramm ist in Abbildung 59 dargestellt.

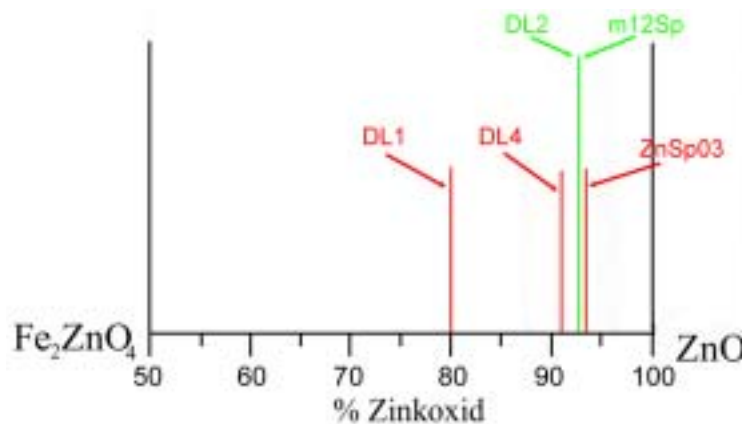


Abbildung 59: Zustandsdiagramm von Spinell bis Zinkoxid mit eingetragenen Eduktgemischen.

Grün: Zusammensetzung $m=12$

Die roten Markierungen stellen von links nach rechts folgende Gesamt-Zusammensetzungen von Eduktgemischen dar: $m=4$, $m=10$ und $m=15$. Die grüne Markierung stellt als Ergebnis die Zusammensetzung aus den Experimenten zur Spinellstabilität die Zielverbindung mit $m=12$ dar.

Die Proben wurden mittels klassischer Festkörpersynthese hergestellt. Als Edukte wurden ZnO (99,999%) und Fe₂O₃ (99,999%) der Firma Aldrich Chem. Co. verwendet. Aus diesen Edukten wurde zunächst der Spinell durch Hochtemperaturfestkörpersynthese hergestellt und mittels röntgenografischer Methoden auf Phasenreinheit überprüft. Die Herstellungsbedingungen sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Verhältnis Zinkoxid/ Eisen(III)-oxid	1:1
Behältnis	Korundglühkasten mit Platindeckel
Temperatur	1350 °C
Sinterzeit	24 h
Probenform	Pellet (Ø 13mm, 300mg)

Tabelle 14: Herstellungsbedingungen des Zink-Eisen-Spinell

Abbildung 58 zeigt das Diffraktogramm des Spinells, das zur Kontrolle der Reinheit angefertigt wurde. Alle Reflexe sind durch Vergleich mit der PDF-card P221012 eindeutig dem Spinell zuzuordnen. Damit konnte der Spinell für weitere Synthesen verwendet werden.

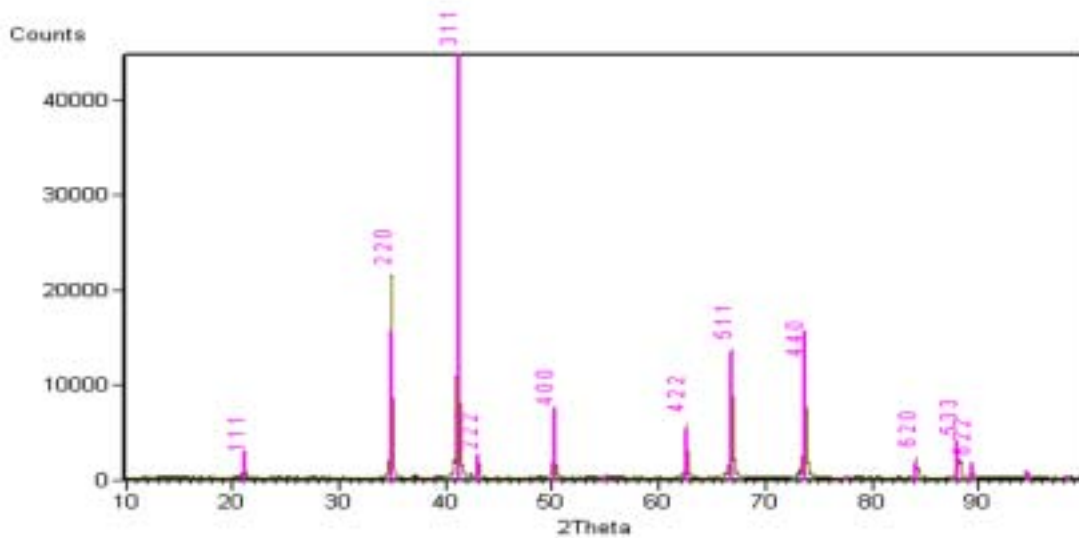
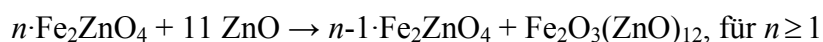


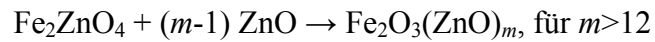
Abbildung 60: Röntgendiffraktogramm des Spinell Eduktes, Indizierung in der Raumgruppe Fd3m, kubisches Kristallsystem mit $a=8,4411 \text{ \AA}$

Für die Darstellung der Phasen wurden die eingewogenen Edukte, Zinkoxid und Zink-Eisen-Spinell, in einem Achatbecher mit Aceton aufgeschlämmt und 15 Minuten in einer Kugelmühle „Pulverisette“ der Fa. Fritsch mit Achatkugeln verrieben. Aceton wurde anschließend bei 40 °C entfernt und die Mischung bei 75 °C mehrere Stunden getrocknet.

Das Pulver wurde mit einer Presse zu Pellets verpresst. Jedes Pellet hatte eine Masse von 220mg ($\pm 20 \text{ mg}$) und einen Durchmesser von 13mm. Die Reaktion fand in einer verschweißten Platinampulle bei 1350 °C über eine Dauer von 7 Tagen statt. Für das Zweiphasengebiet zwischen Zink-Eisen-Spinell und der homologen Phase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ gilt:



Für Zusammensetzungen die sich im Zustandsdiagramm recht des oben beschriebenen Zweiphasengebietes befinden gilt die einfachere Gleichung:



Die Reaktionsprodukte wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie einer Vorcharakterisierung hinsichtlich Kristallgröße und -form unterzogen. Für die Röntgenpulverdiffraktometrie wurden Teile der Pellets im Achatmörser fein zerrieben und vermessen. Alle TEM- Untersuchungen wurden an ionengedünnten Vollproben durchgeführt.

3.2.2.1 Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie und Pulverdiffraktometrie

Die hergestellten Proben unterschieden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (Tabelle 13) und ihrer Morphologie, wie nachfolgende rasterelektronenmikroskopischen Bilder zeigen.

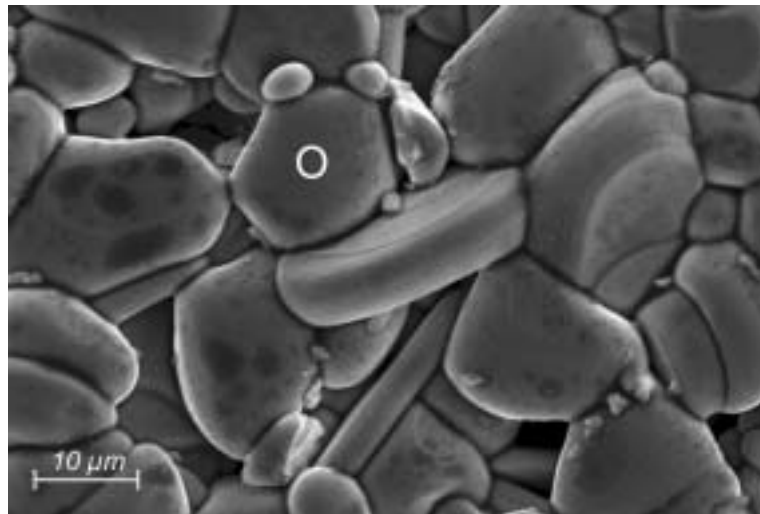


Abbildung 61: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe DL1 (Fe_2O_3 :ZnO wie 1:4)

Abbildung 61 zeigt die Probe DL1 (Fe_2O_3 :ZnO wie 1:4), mit einem Kationenverhältnis von 1:2 (Eisen:Zink) ist die Eduktzusammensetzung weit im Zweiphasengebiet zwischen Spinell und Zinkoxid. Hexagonale flächige Strukturen, wie sie typisch für

Zinkoxid und auch für dotiertes Zinkoxid sind, wurden nicht beobachtet. Hingegen konnte ein schichtartiger Aufbau der Kristalle beobachtet werden.

EDX Untersuchungen, z.B. an der markierten Probenstelle in Abbildung 61, ergaben Spektren wie sie Abbildung 78 im Anhang dargestellt sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die EDX-Spektren im Anhang abgebildet, und im Text werden lediglich die Auswertungen tabellarisch aufgeführt.

<i>Element Linie</i>	<i>Netto Impulse</i>	<i>Netto Fehler</i>	<i>K-Verhältnis</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom- % Fehler</i>	<i>Oxid-Verhältnis</i>
<i>Fe K</i>	85075	+/- 523	0.29	6.75	+/- 0.04	1.085
<i>Zn K</i>	26445	+/- 266	0.13	3.11	+/- 0.03	1

Tabelle 15: Ergebnis der Quantifizierung eines EDX-Spektrums an einem Kristall der Probe DL1 (Fe₂O₃:ZnO wie 1:4)

Die Auswertung des EDX-Spektrums des ausgewählten Probenvolumens (siehe Abbildung 61) ergibt ein Verhältnis Eisen:Zink von 2:1. Dieses Verhältnis entspricht der des Zink-Eisen-Spinells.

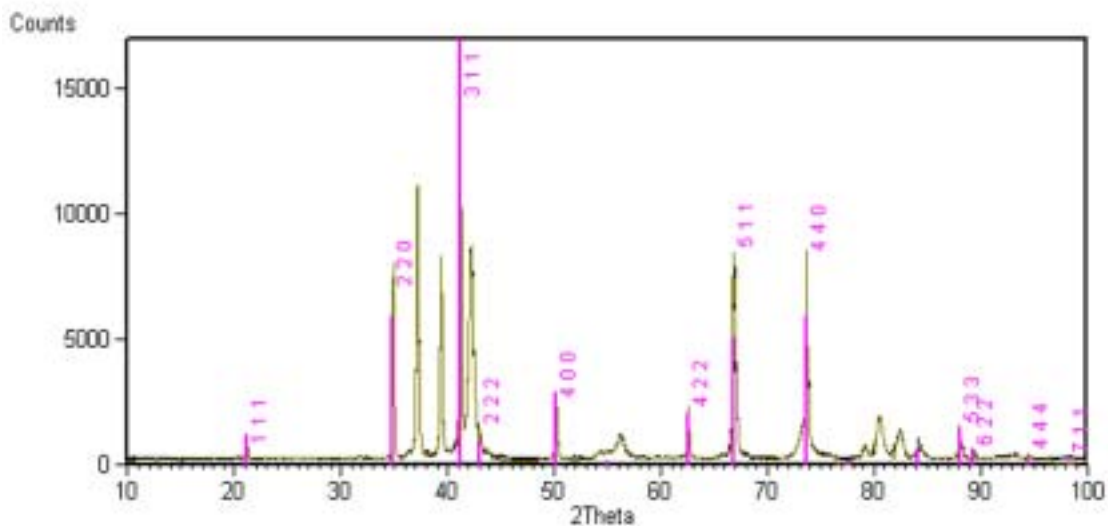


Abbildung 62: Pulverröntgendiffraktogramm der Probe DL1(Fe₂O₃:ZnO wie 1:4), Spinell-Reflexe mit roten Balken markiert

Das Röntgendiffraktogramm aus Abbildung 61 gibt deutlich den hohen Gehalt an Spinell wieder. Weiterhin sind neben dem Zink-Eisen-Spinell auch die Reflexe zu erkennen, die von der neuen Phase herrühren und mit den Zinkoxidreflexen verwandt sind. Allerdings sind die Intensitäten und die Reflexbreiten etwas verändert. Dies weist auf die Bildung einer neuen Verbindung hin, die eine dem Zinkoxid verwandte Kristallstruktur haben muss.

Für die Probe DL2 (Abbildung 63) wurde Fe_2O_3 und ZnO im Verhältnis von 1:12 eingewogen. In der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 63 ist klar eine kantigere Struktur der einzelnen Kristalle zu erkennen. Strukturen mit Rundungen, die auf eine spinellreiche Zusammensetzung der Probe schließen ließen, werden nicht beobachtet (vgl. Abbildung 61). Einige Kristalle weisen Winkel von 120° auf, die auch an Zinkoxidkristallen beobachtet werden.

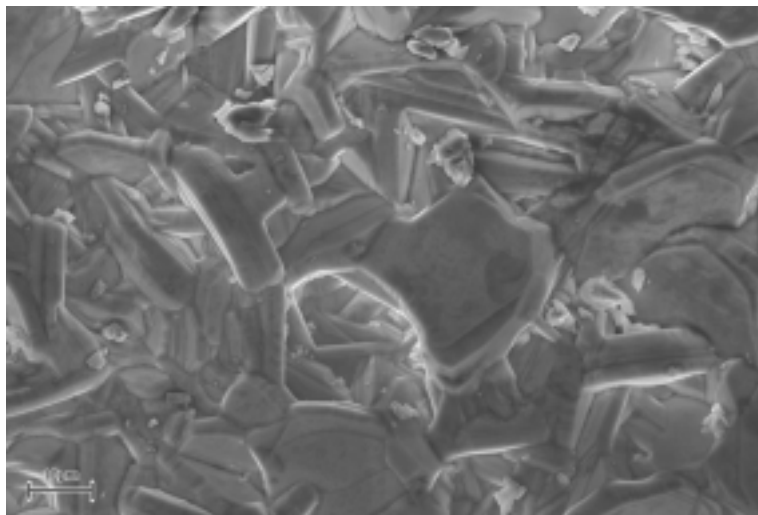


Abbildung 63: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe DL2 (Fe_2O_3 : ZnO wie 1:12)

Das Ergebnis der EDX-Messung der Probe DL2 (Fe_2O_3 : ZnO 1:12) (vgl.

Tabelle 16) zeigt eine Zusammensetzung, die auch im Rahmen der Messungengenauigkeit der Einwaage nicht entspricht. Hierzu sollten genauere Untersuchungen Aufschluss geben.

<i>Element Linie</i>	<i>Massen%</i>	<i>Massen% Sigma</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom- % Fehler</i>	<i>Oxid-Verhältnis</i>
Fe K	10.57	0.24	6.72	+/- 0.03	1
Zn K	62.72	0.46	34.05	+/- 0.05	10,13

Tabelle 16: Kationengehalt aus der Quantifizierung eines EDX-Spektrums an einem Kristall der Probe DL2 (Fe₂O₃:ZnO wie 1:12).

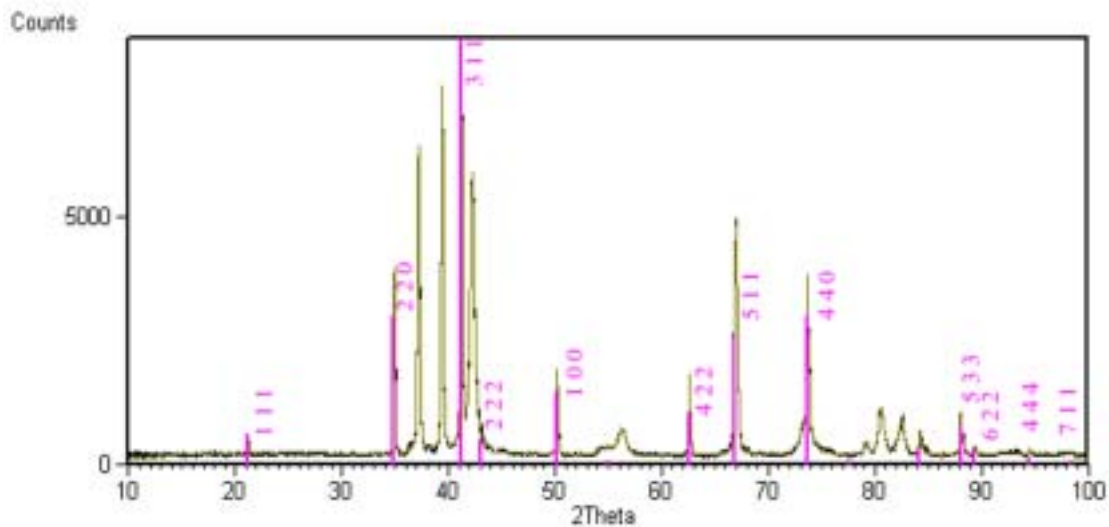


Abbildung 64: Pulverdiffraktogramm der Probe DL2 (Fe₂O₃:ZnO wie 1:12)

Das Pulverdiffraktogramm aus Abbildung 64 zeigt für diese Probe noch geringe Mengen an Spinell, die nicht reagiert haben. Auch in dieser Probe werden Verschiebungen und Reflexverbreiterungen festgestellt, die auf eine Reaktionsphase mit dem ZnO hindeuten.

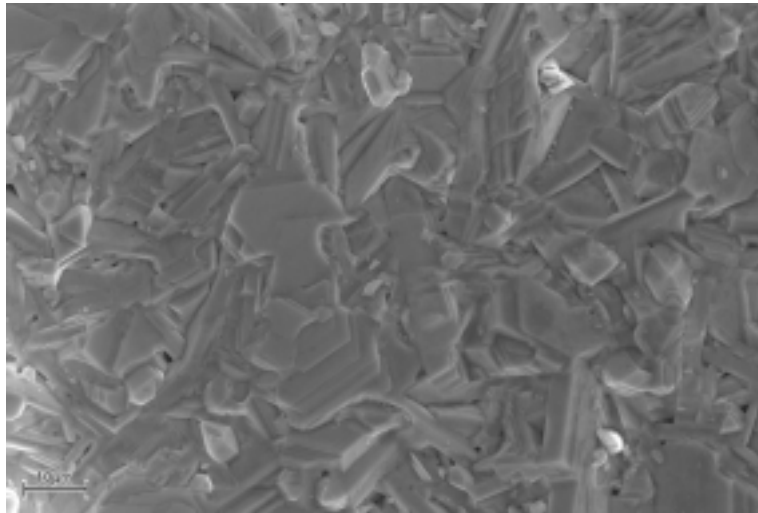


Abbildung 65: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe DL4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ wie 1:10)

Abbildung 65 zeigt eine typische Aufnahme der Probe DL4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ wie 1:10). Das Erscheinungsbild ist sehr ähnlich der von Probe DL2 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ wie 1:12). Auch hier erkennt man viele Kristalle in der vom Zinkoxid her bekannten typischen hexagonalen geschichteten Struktur.

<i>Element Linie</i>	<i>Netto Impulse</i>	<i>Netto Fehler</i>	<i>K-Verhältnis</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom- % Fehler</i>	<i>Oxid- Verhältnis</i>
<i>Fe K</i>	32188	+/- 393	0.08	1.72	+/- 0.02	1
<i>Zn K</i>	100347	+/- 645	0.39	7.67	+/- 0.05	8,918

Tabelle 17: Kationengehalt aus der Quantifizierung eines EDX-Spektrums an einem Kristall der Probe DL4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ wie 1:10)

Die EDX-Analyse zeigt hier eine durchschnittliche Zusammensetzung der Oxide $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ von 1:9. Dieses Verhältnis entspricht innerhalb der Fehler dem eingewogenen Molverhältnis von $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ wie 1:10.

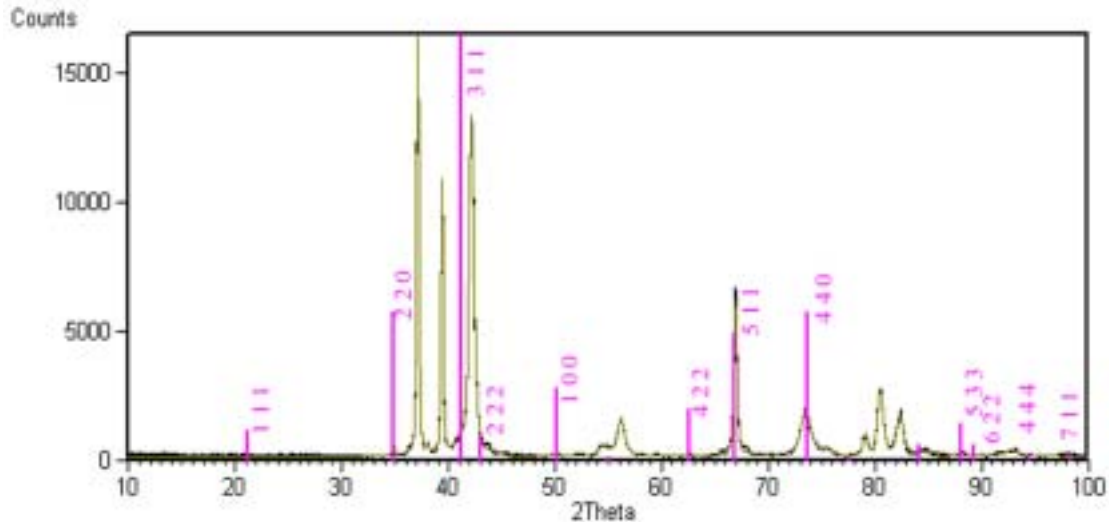


Abbildung 66: Pulverdiffraktogramm der Probe DL4 (Fe₂O₃:ZnO wie 1:10)

Das Pulverdiffraktogramm aus Abbildung 66 zeigt im Gegensatz zu den anderen Proben keine Reflexe mehr, die dem Spinell zuzuordnen sind. Die sonst sehr intensiven (111)-Reflexe bei 21° 2 Θ , (220) bei 35° 2 Θ und (400) bei 50° 2 Θ sind in diesem Diffraktogramm nicht mehr vorhanden. Dies spricht für eine vollständige Reaktion des Zink-Eisen-Spinells mit dem Zinkoxid.

Die Probe m12Sp (Fe₂O₃:ZnO 1:12) hat nominell die gleiche Zusammensetzung wie die Probe DL2. Bei der Herstellung wurde allerdings das Volumen der Platinampulle minimiert, da die TEM-Untersuchungen der Probe DL2 zeigten, dass die Verbindungen nicht phasenrein sondern Phasoiden sind und daher nicht den Erwartungen entsprachen. Im Vergleich der Proben DL2 und m12Sp zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen nur geringfügige Unterschiede im Aussehen der einzelnen Kristalle. Während in der Abbildung 63 (DL2) noch volumigere Kristalle zu sehen sind, ist in der Abbildung 67 (m12Sp) ein verstärktes Plattenwachstum zu beobachten. Auch sind die Kristalle scharfkantiger als die in der Probe DL2.

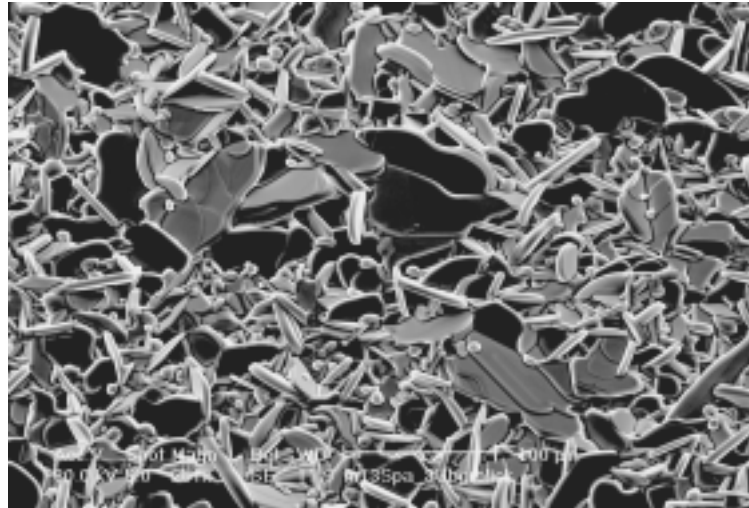


Abbildung 67: REM-Übersichtsaufnahme der Probe m12Sp ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ wie 1:12)

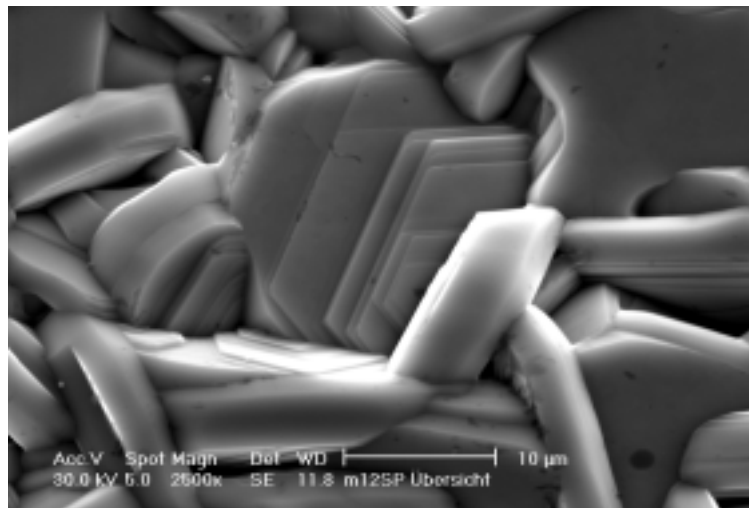


Abbildung 68: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe m12Sp ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ wie 1:12)

Abbildung 68 zeigt wiederum deutlich die hexagonalen Facetten, die von Zinkoxid bereits bekannt sind. Obwohl die Zusammensetzung der Proben DL2 und m12Sp gleich sind, ist es zu einer leicht unterschiedlichen Ausprägung in Bezug auf Volumen- zu Flächenwachstum der Kristalle gekommen. Diese wird noch im Transmissionselektronenmikroskop genauer untersucht werden.

<i>Element Linie</i>	<i>Netto Impulse</i>	<i>Netto Fehler</i>	<i>K-Verhältnis</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom- % Fehler</i>	<i>Oxid- Verhältnis</i>
<i>Fe K</i>	36048	+/- 435	0.07	1.38	+/- 0.02	1
<i>Zn K</i>	147200	+/- 804	0.41	8.05	+/- 0.04	11,67

Tabelle 18: Ergebnisse aus der Quantifizierung eines EDX-Spektrums an einem Kristall der Probe m12Sp (Fe₂O₃:ZnO wie 1:12)

Das Ergebnis der EDX-Analyse (Tabelle 18) zeigt, dass die Zusammensetzung des Kristalls mit $m=12$ charakterisiert werden kann. Dies entspricht dem eingewogenen Molverhältnis der Edukte in sehr guter Näherung.

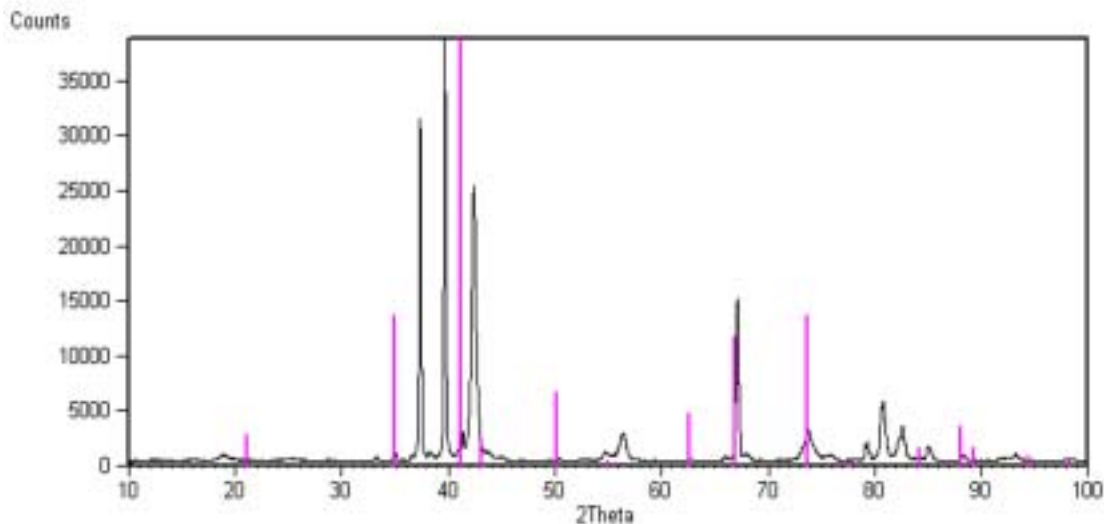


Abbildung 69: Pulverdiffraktogramm der Probe m12Sp (Fe₂O₃:ZnO wie 1:12)

Während in der Probe DL2 noch nachweisbare Mengen Zink-Eisen-Spinell vorhanden sind, kann in der Probe m12Sp kein Spinell mehr nachgewiesen werden. Dafür enthält das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 69 bei 19° 2 Θ einen zusätzlichen Reflex, der allerdings erheblich kleiner und breiter ausfällt als der gleiche Reflex, den die Probe ZnSp03 im Pulverdiffraktogramm in Abbildung 58 zeigt. Dieses und das Fehlen von Spinell weisen auf einen höheren Gehalt an ZnO im Vergleich zu Probe DL2 hin.

3.2.3 Phasoiden im System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Im Folgenden werden die homologen Verbindungen vom Typ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ mittels Elektronenbeugung und hochauflösender TEM hinsichtlich ihrer strukturellen Ausbildung näher untersucht. Von Kristallen in der Probe DL4 konnten Aufnahmen und Beugungsbilder, wie in Abbildung 70 dargestellt, angefertigt werden. Das hochaufgelöste Hellfeldbild des „Kristalls“ ist entlang der Zonenachse $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{ZnO}}$ aufgenommen. In dieser Zonenachse können die pyramidalen IDBs scharf abgebildet werden. Tatsächlich erscheinen in dieser Abbildung nur schwache Kontraste der Domänen. Nach genauerer Untersuchung der Hellfeldabbildung und Vermessung der Abstände der IDBs parallel zur Basalebene stellt sich heraus, dass die Kontraste der Domänen nur dort zu erkennen sind, wo die Wurtzitschichten 14 Kationenlagen enthalten. Dies ist in Abbildung 70 durch die Wurtzitschichten mit einer grünen zusätzlichen Lage gekennzeichnet.

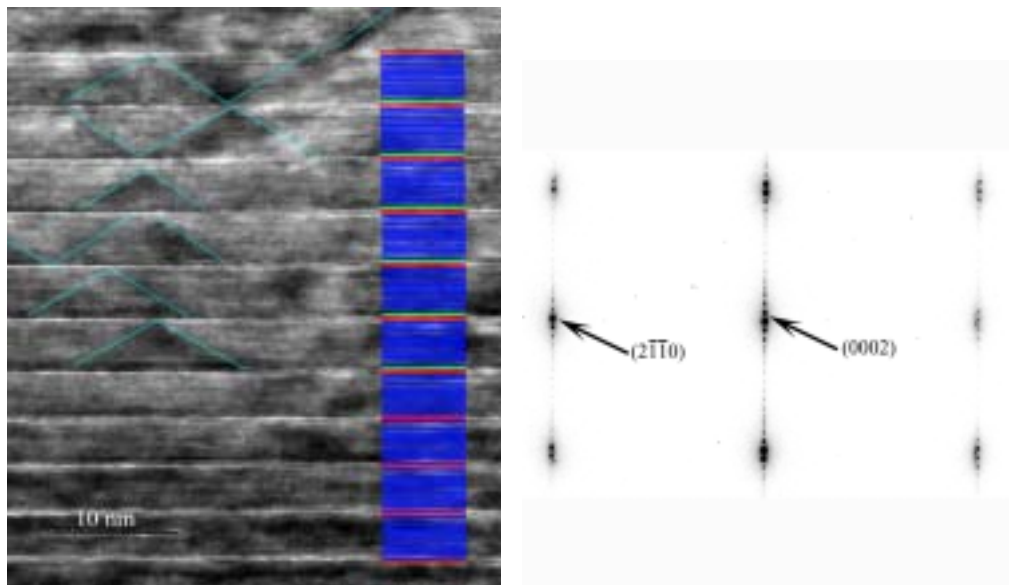


Abbildung 70: hochaufgelöstes Hellfeldbild der Probe DL4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ 1:10) hellblau dargestellt beginnende Auffaltung der pyramidalen IDB. Links die entsprechender Beugungsaufnahme in der $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ Zonenachse

Diese Beobachtung zeigt, dass die Pyramidaldefekte nur in homologen Verbindungen mit einer Zusammensetzung $m \geq 13$ gebildet werden. Deutliche Kontraste von

Inversionsdomänen werden ab einer Zusammensetzung von $m=15$ beobachtet. Damit ist die Phase mit $m=12$ für die hier gewählten Reaktionsbedingungen von 1350° C und 7 Tagen Sinterzeit die einzige, die ohne pyramidale IDBs gebildet wird.

Die etwas unterschiedlichen Schichtdicken der Wurtzit-Blöcke, wie sie in Abbildung 70 zu beobachten sind, sind ein typisches Merkmal der homologen Verbindungen vom Typ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m=12$. Demnach bestehen die Bereiche der Verbindung nicht aus einem definierten Kristall mit einer strukturellen und chemisch einheitlichen Einheitszelle, sondern aus einer Anordnung eng verwandter Phasen, womit diese Strukturen als Phasoiden bezeichnet werden können. Hier weisen die Phasoiden mit $m \pm 1$ eine geringe Variation der Anzahl der Kationenlagen in den Wurtzitschichten auf. Die Phasoiden unterscheiden sich daher lediglich in Richtung der c -Achse, d.h. durch die Länge des Gitterparameters c . Dies wird deutlich beim Vergleich des Beugungsbildes des „Kristalls“ in Abbildung 71 mit berechneten Beugungsbildern für die Phasen mit $m=12$ und $m=13$, die mit dem Programmpaket EMS⁵⁷ erstellt wurden. Deutlich wird hier die scheinbare Verschiebung der Beugungspunkte entlang der c^* -Achse, so dass in Richtung der c^* -Achse zusätzliche Reflexe zu erkennen sind. Der c -Gitterparameter der Elementarzelle ist bei der Phase mit $m=13$ um $1/13$ länger als bei der Phase mit $m=12$, was im reziproken Raum bedeutet, dass die Entfernung zwischen zwei Beugungspunkten um $1/13$ kürzer sind. Falls ein Phasoid mit noch weiteren unterschiedlich breiten Wurtzitschichten vorliegt, würden sich die Beugungspunkte nicht mehr auflösen lassen, und es wäre nur noch eine durchlaufende Linie, eine so genannte Vergleisung bzw. Streak zu beobachten.

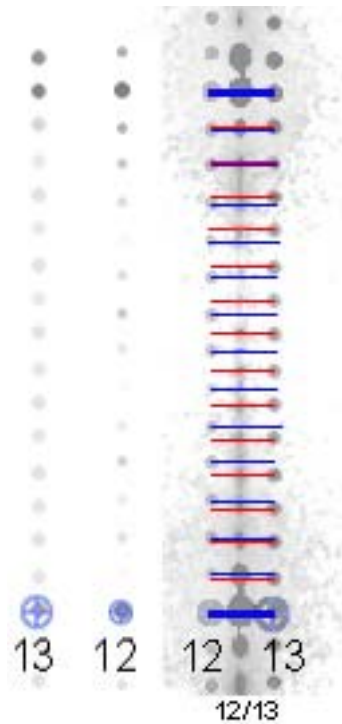


Abbildung 71: Vergleich von den Beugungsmustern der simulierten Phasen $m=13$ (links) und $m=12$ (rechts) auf die Beugungsaufnahmen der Abbildung 70 in der Zonenachse $[10\bar{1}0]$.

Als Beispiel für bereits ausgeprägte Domänenbildung zeigt die Hellfeldaufnahme in Abbildung 72 deutliche dreiecksförmige Domänen. Sowohl die Abstandsmessung der Basaldefekte, als auch das Auszählen der Wurtzitlagen ergibt eine Zusammensetzung von $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{16}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{17}$. Dieser Kristallbereich mit sehr guter Ausbildung der Dreiecksdomänen, wie sie in Probe DL4 (Abbildung 70) noch nicht erreicht ist, stellt ebenfalls einen Phasoid dar.

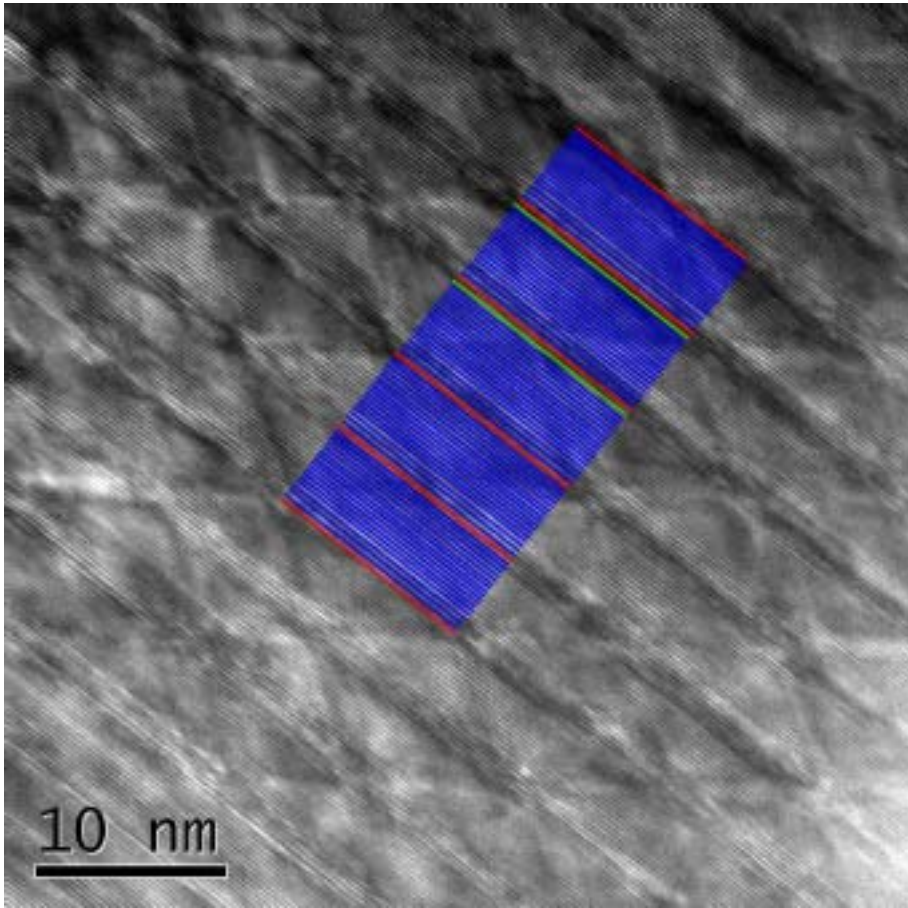


Abbildung 72: Hellfeld-Netzebeneaufnahme der Verbindung aus Versuch Spinellstabilität (Kapitel 3.2.2, ZnSp03) entlang $[10\bar{1}0]$, 1350 °C, 144h

3.2.4 Strukturuntersuchungen an der Phase Fe₂O₃(ZnO)₁₂

Aus den Untersuchungen der Probe DL1 (Fe₂O₃:ZnO wie 1:4) zur Analyse des Zustandsdiagramms konnten bereits gleichmäßig verteilte Inversionsdomänen in der homologen Verbindung nachgewiesen werden (Abbildung 57). Ein Kristall mit einer Zusammensetzung von $m < 12$ in der gesamten Probe nicht gefunden werden konnte. In genaueren Untersuchungen dieser Probe konnte die Struktur der neuen Phase (Abbildung 73) genauer bestimmt werden. Die zweite Phase im Produkt ist natürlicherweise die Spinellphase.

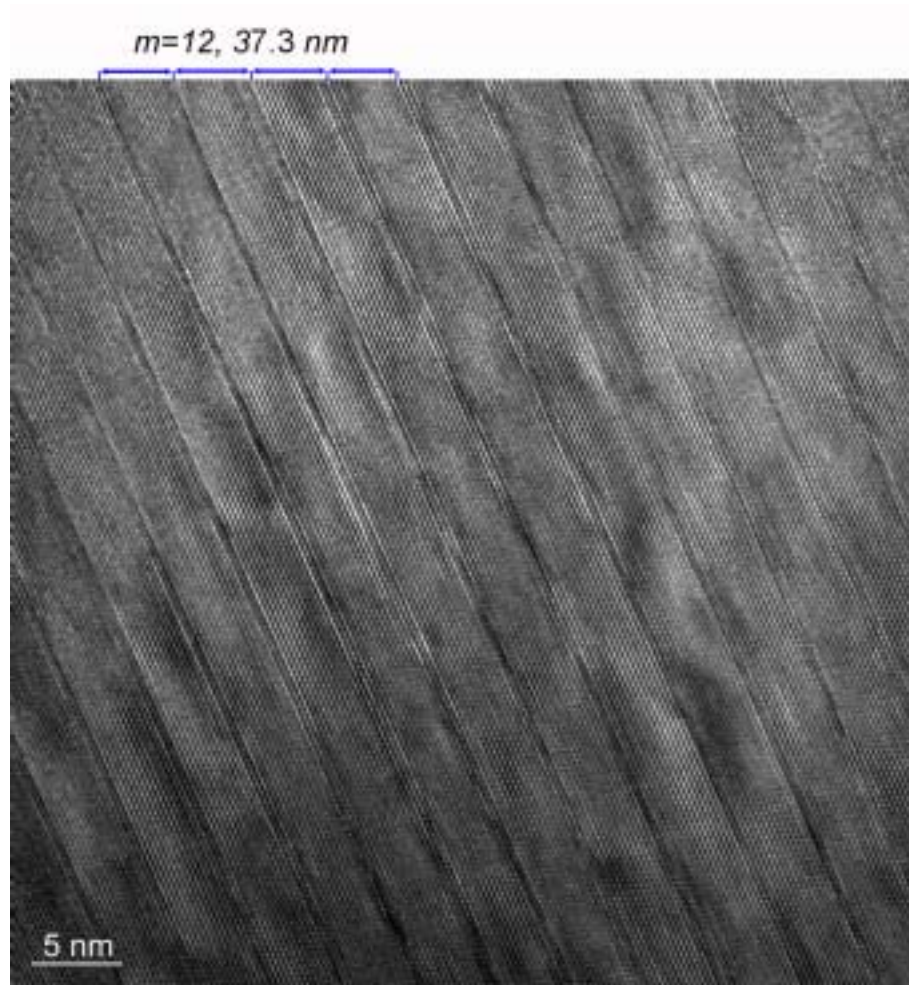


Abbildung 73: Hellfeldabbildung der Probe DL1 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ wie 1:4), Kristall der neuen Phase, entlang $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$, 1350 °C, 7d

Im Folgenden wird die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ ausführlich vorgestellt. Hier konnte die Verfeinerung eines Strukturvorschlages an Röntgenpulverdaten durchgeführt werden. Wie aus Abbildung 73 zu erkennen ist, findet in der Phase mit dieser Zusammensetzung die Bildung der Pyramidaldefekte nicht statt.

3.2.4.1 TEM-Charakterisierung der Phase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ vorwiegend aus hexagonalen Plättchen bestehen.

Röntgenographische Messungen am Pulver bestätigen die Annahme, dass sich eine dem Zinkoxid ähnliche Phase gebildet hat (vgl. Abbildung 66).

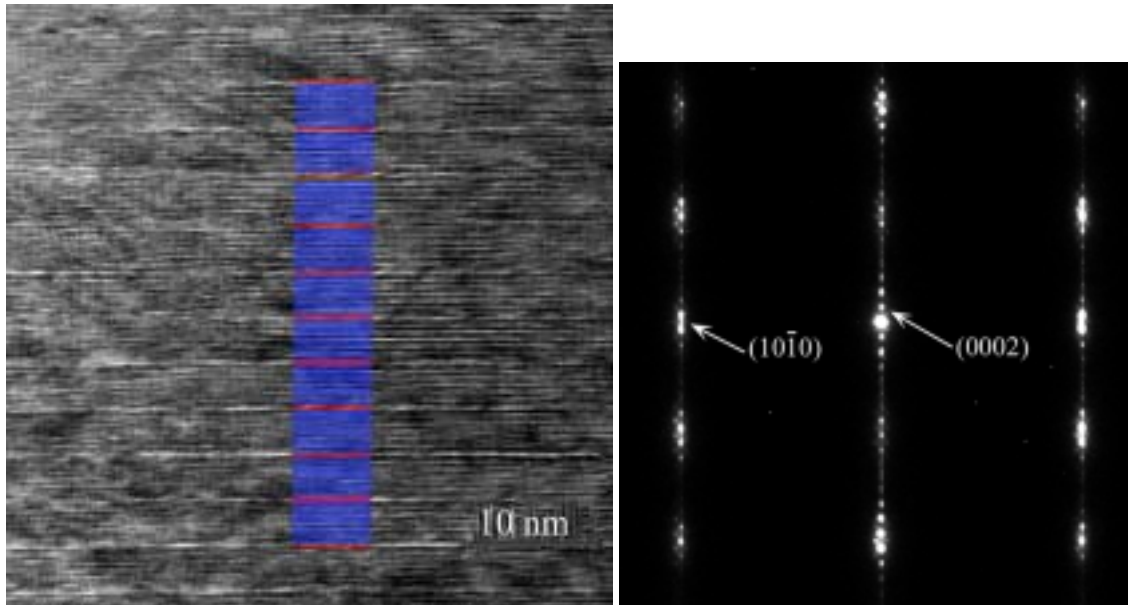


Abbildung 74: Hellfeld-Netzebenenaufnahme und Beugungsbild eines Kristalls aus der Probe DL1 (Fe₂O₃:ZnO wie 1:4) mit der Verbindung (Fe₂O₃(ZnO)₁₂) entlang $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$, 1350 °C, 7d

In Abbildung 74 ist die Netzebenenabbildung der Phase Fe₂O₃(ZnO)₁₂ entlang der Hauptzonenachse $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ und das dazugehörige Beugungsbild dargestellt. Die Auswertung des Beugungsbildes ergab die Gitterparameter $a = 3,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $c = 78,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$. In den hochaufgelösten Gitterabbildungen werden Atome mit größeren Ordnungszahlen wegen ihres großen Streupotentials mit höherem Kontrast abgebildet. Die leichten Sauerstoffatome liefern neben den schweren Atomen in der Regel keinen Bildkontrast. In der Netzebenenabbildung entlang der $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{ZnO}}$ -Zonenachse sind exemplarisch die Inversionsdomänengrenzflächen rot und die dazwischen liegenden Zn²⁺-Lagen blau markiert. Über den gesamten Kristall beobachtet man eine regelmäßige Anordnung äquidistanter, wurztähnlicher Schichten. Zwischen den IDBs befinden sich $m+1=13$ Kationenlagen.



Abbildung 75: Vergleich eines berechneten Beugungsbildes (links), und einem Ausschnitt aus dem Beugungsbild in Abbildung 74 (rechts).

3.2.4.2 Verfeinerung des Strukturvorschlages aus Röntgenpulverdaten

Die TEM- und EDX-Untersuchungen bestätigen die Existenz einer Phase der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ ($m=12$). Zudem werden Strukturmerkmale der Phasen vom Typ $\text{ABO}_3(\text{ZnO})_m$ beobachtet. Da sich im Verlaufe der Untersuchungen gezeigt hat, dass die Verbindung nicht phasenrein darzustellen ist, wurde für die Strukturverfeinerung die Probe DL1 herangezogen. Diese enthält im Gegensatz zu den übrigen Proben keine Phasoiden, sondern lediglich die Phase mit $m=12$ und einen Anteil an Zink-Eisen-Spinell. Da der Zink-Eisen-Spinell sehr gut bekannt ist, kann eine Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms beider Phasen durchgeführt werden.

In der Phase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ liegen zwischen den basalen Grenzflächen $m+1=13$ Kationenlagen. Für gerade m wurde die Raumgruppe $P6_3/mmc$ ⁵⁵ vorgeschlagen. Ein entsprechendes Strukturmodell mit den aus der Elektronenbeugung ermittelten Gitterparametern zur Verfeinerung der Röntgendaten wurde aufgestellt. Die Oktaederlagen bestehen aus einer Monolage kantenverknüpfter FeO_6 -Oktaeder. Die Tetraederlücken der Wurtzitschichten werden gemischtvalent besetzt. Der

Besetzungsfaktor (*sof*) ist hier $Zn^{2+}=m/(m+1)$ und $Fe^{3+}=1/(m+1)$. Da sich in dieser Struktur, wie gezeigt, keine Pyramidaldefekte ausbilden, wird eine statistische Verteilung der Eisenionen im Wurtzitblock angenommen. Abbildung 76 zeigt das gemessene und indizierte Pulverdiffraktogramm mit dem resultierenden Profil der Rietveldverfeinerung.

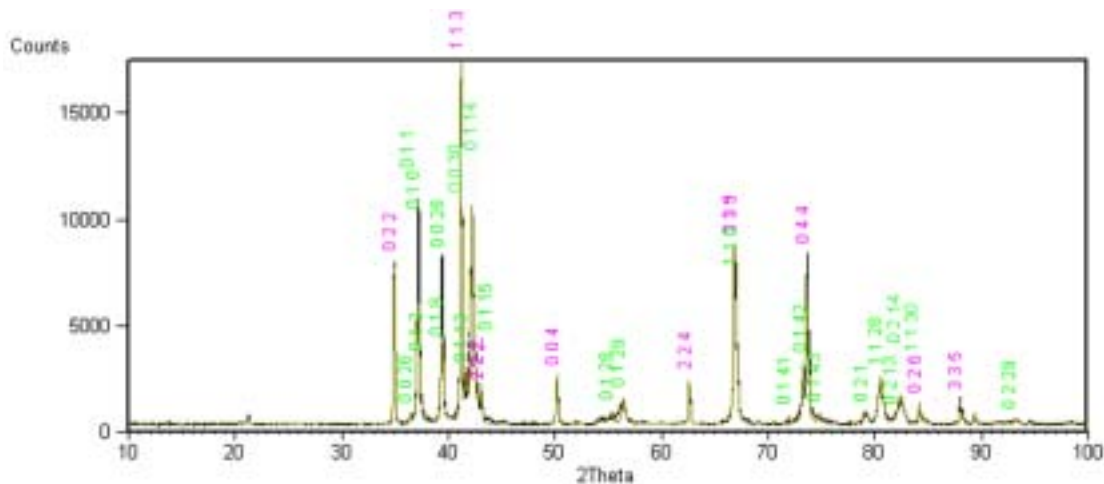


Abbildung 76: Indiziertes Pulverdiffraktogramm der Probe DL1 (schwarz) und mittels Rietveld Methode angepasstes Diffraktogramm (grün). Die Indizes gehören zu: Zink-Eisen-Spinell (rot); indizierte Phase $m=12$ (grün).

Bis auf wenige Ausnahmen werden alle Reflexe der Phase $Fe_2O_3(ZnO)_{12}$ und dem Spinell zugeordnet. Allerdings können nicht alle Reflexe gut an das experimentelle Diffraktogramm angepasst werden. Dies wird durch den Wert für den Gütefaktor *GOF* (goodness of fit) wiedergegeben, der das gewichtete Verhältnis zwischen experimentellem und berechnetem Profil und damit ein Maß für die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm darstellt. Bei optimaler Übereinstimmung sollte dieser Wert gegen Eins konvergieren, hier liegt der Wert bei 29,6. Ein weiterer Gütefaktor ist der R_{Bragg} -Wert, der die Übereinstimmung zwischen den Intensitäten des gemessenen Diffraktogramms und den Intensitäten des zugeordneten Modells wiedergibt. Dieser Wert sollte bei optimaler Übereinstimmung gegen Null konvergieren. Übereinstimmungen mit Werten $R_{Bragg} \leq 5\%$ sind sehr gut. Dieser Wert wird für die Phase $Fe_2O_3(ZnO)_{12}$ mit 12,94 % nicht erreicht. Der R_{Bragg} Wert für die Spinellphase liegt bei 5,57 %. Das zeigt zumindest die hohe Güte der

gesamten Verfeinerung. Das Ergebnis zeigt auch, dass das Eisen innerhalb der Phase nur mit geringem Gehalt eingebaut ist und dadurch keine signifikanten Röntgenreflexe liefert. Daher sind im Bereich zwischen $10^\circ 2\Theta$ und $30^\circ 2\Theta$ die Reflexe so schwach, dass sie sich aus dem Untergrund nicht herausheben und nur in den berechneten Diffraktogrammen zu erkennen sind. Zudem beträgt der Anteil der Phase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ in Probe DL1 lediglich 50%.

In Tabelle 19 sind die wichtigsten Daten und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung zusammengefasst.

	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$	Fe_2ZnO_4
Profil-Anpassung	Pseudo Voigt	
Verfeinerte Parameter	21	
Gitterparameter Rietveldverfeinerung	$a = 3,2462(1) \text{ \AA}$ $c = 74,362(4) \text{ \AA}$	$a = 8,4428(3)$
Gitterparameter Elektronenbeugung	$a = 3,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 78,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$	
R(Profil)	14,539 %	
R (Profil gewichtet)	20,559 %	
R (Bragg)	12,94 %	5,57 %
GOF	29,60	

Tabelle 19: Übersicht der wichtigsten Daten der Rietveld-Verfeinerung.

In

Tabelle 20 sind die Atomparameter des Strukturmodells der Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ mit den verfeinerten Atompositionen angegeben (hkl , 2Θ -Wert, berechnete und gemessene Intensitäten siehe Anhang Tabelle 23).

Atom	Wyck.	sof	x	y	z
Fe0	2a	1	0	0	0
Fe1	2c	0.077	1/3	2/3	1/4
Zn1	2c	0.923	1/3	2/3	1/4
Fe4	4f	0.077	1/3	2/3	0.1105(2)
Zn4	4f	0.923	1/3	2/3	0.1105(2)
Fe5	4e	0.077	0	0	0.0715(3)
Zn5	4e	0.923	0	0	0.0715(3)
Fe6	4f	0.077	1/3	2/3	0.0355(2)
Zn6	4f	0.923	1/3	2/3	0.0355(2)
O1	2b	1	0	0	1/4
O4	4e	1	0	0	0.11810
O5	4f	1	1/3	2/3	0.08240
O6	4e	1	0	0	0.04670
O0	4f	1	1/3	2/3	0.01099
Fe3	4e	0.077	0	0	0.1455(3)
Zn3	4e	0.92	0	0	0.1455(3)
O3	4f	1	1/3	2/3	0.15376
Fe2	4f	0.077	1/3	2/3	0.1779(2)
Zn2	4f	0.923	1/3	2/3	0.1779(2)
O2	4e	1	0	0	0.19077
Fe8	4e	0.077	0	0	0.2154(3)
Zn8	4e	0.923	0	0	0.2154(3)
O8	4f	1	1/3	2/3	0.22650

Tabelle 20: verfeinerte Atompositionen der Verbindung Fe₂O₃(ZnO)₁₂. Ohne Verfeinerung: z-Lagen der Sauerstoffatome und alle *sof*-Werte.

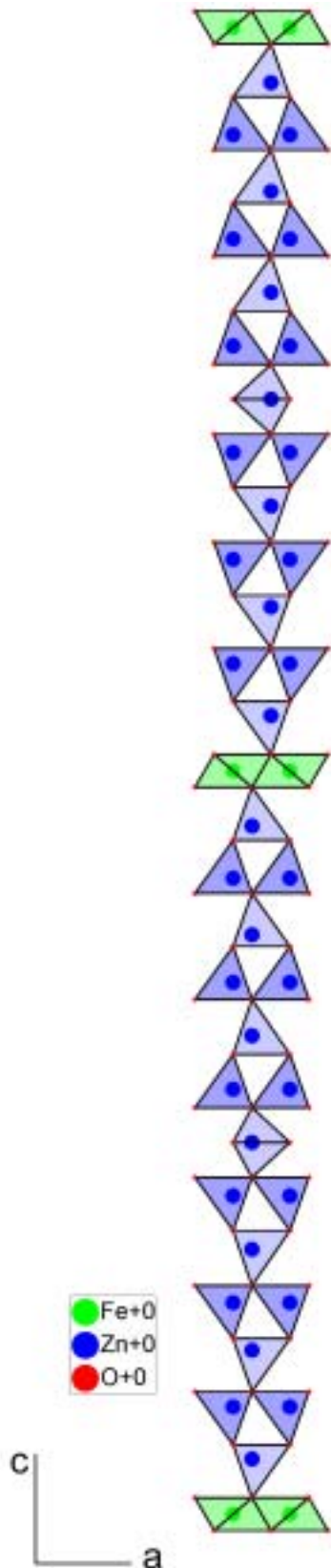


Abbildung 77: verfeinertes Strukturmodell der Phase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$

Das Strukturmodell der Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ ist in Abbildung 77 dargestellt. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Elementarzelle enthält in c -Richtung zwei wurzitzähnliche-Blöcke, die jeweils durch Lagen aus FeO_6 -Oktaedern getrennt sind. Jeder dieser Wurtzit-Blöcke besteht aus $m + 1 = 13$ Kationen-Lagen. An der Oktaederlage kehrt sich die Richtung der c -Achse um und es liegt die head-to-head-Konfiguration vor, während die Kationen in der Inversionsgrenzfläche in der Mitte der Wurtzit-Blöcke mit tail-to-tail-Konfiguration trigonal-bipyramidal koordiniert sind. Im vorliegenden Strukturmodell wird eine statistische Verteilung der Kationen in den Wurtzit-Blöcken angenommen: $\text{sof}(\text{Fe}^{3+}) = 1/m+1$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3,24 \text{ \AA}$ und $c = 74,36 \text{ \AA}$. Die Oktaeder der Inversionsgrenzflächen sind in Richtung der c -Achse gestaucht, da somit die Fe-O Bindungslänge im Oktaeder indem sonst recht großen ZnO-Gitter (große O-O Abstände) auf die in Eisenoxiden üblichen Fe-O Bindungslängen verkleinert werden. Ähnliches wurde auch in der Dissertation von E.Pesch⁵⁶ beobachtet.

Die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ konnte hergestellt und ihre Struktur bestimmt werden. Allerdings ist es nicht gelungen die Verbindung einphasig herzustellen. Für Fe_2O_3 -reichere Einwaagen entstand stets noch der Zink-Eisen-Spinell oder bei ZnO-reicheren Ansätzen die verwandten Phasoiden mit der Zusammensetzung $m=13 \pm 1$.

3.2.5 Diskussion und Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde die bislang nicht bekannte Phase Fe₂O₃(ZnO)₁₂ im Zustandsdiagramm des Systems Zinkoxid und Eisen(III)oxid beobachtet und beschrieben. Weiterhin wurde die Stabilität des Zink-Eisen-Spinells bezüglich dieser Phase untersucht.

Die Strukturuntersuchungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie, TEM- und EDX-Untersuchungen durchgeführt. Für die gesuchte Zielverbindung konnte eine anschließende Rietveldverfeinerung der Röntgendaten durchgeführt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen im quasibinären System Fe₂O₃ – ZnO strukturell den bereits bekannten Verbindungen vom Typ ABO₃(ZnO)_m mit A = In, Lu, Fe und B = In, Ga, Fe, Al entsprechen.

Es wurde nachgewiesen, dass bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen keine weitere Phase im Zusammensetzungsbereich $m < 12$ existiert, und dass Fe₂O₃(ZnO)₁₂ das Endglied homologer Verbindungen mit einem maximalen Gehalt an Eisen-(III)-Ionen darstellt, und damit im Gleichgewicht mit dem Zink-Eisen-Spinell an der Mischungslücke vorliegt.

Es wird angenommen, dass die Syntheseveruche zum Erhalt einphasiger Systeme mit der Zusammensetzung Fe₂O₃(ZnO)_m wegen der Flüchtigkeit von Zinkoxid und aus thermodynamischen Gründen nicht zum Erfolg führten. Diese Bildung von Phasoiden kann folgenden Gründen zugeschrieben werden:

- i) Die Unterschiede der Bildungsenthalpien benachbarter Phasen bezüglich m sind mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr klein, da auch die Strukturen und die chemische Zusammensetzungen sehr ähnlich sind. Es werden daher keine ausgeprägten Minima in der Energielandschaft zu erwarten sein. Außerdem erfordert die Bildung eines einphasigen Produktes ein hoch genaues Einwiegen des Edukts und die Berücksichtigung von Verlusten bei der Synthese, insbesondere von Zinkoxid.
- ii) Die Synthese erfolgte bei hohen Temperaturen, und der Entropieterm in der Gibbschen freien Enthalpie kann daher nicht vernachlässigt werden. Ein in allen Körnern vorliegendes Gemisch aus unterschiedlichen dicken Wurtzit-Schichten besitzt eine höhere Konfigurationsentropie als phasenreine

Kristalle die getrennt voneinander vorliegen. Daher ist die Bildung von Phasoiden aus entropischen Gründen bevorzugt und kaum zu vermeiden, und so konnten nur Phasoide mit einer Zusammensetzung von $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{m \pm 1}$ hergestellt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Auffaltung der Inversionsdomänengrenzflächen in Pyramidalebene in der Phase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ nicht auftritt. Erst in Phasen mit $m > 13$ konnte diese Auffaltungen deutlich beobachtet werden. Dies kann so interpretiert werden, dass die Auffaltung der zweiten Inversionsgrenzfläche erst ab einem ausreichenden Raumangebot innerhalb des Wurtzit-Blocks möglich wird; bei größerem m wird diese Auffaltung stets beobachtet.

Durch Vergleich mit verwandten strukturell bekannten Phasen wurde ein Modell der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ aufgestellt. Verbesserte Synthesen der neuen Phase konnten den vorhandenen Anteil an Zink-Eisen-Spinell, der als Eisenquelle verwendet wurde, so weit reduzieren, dass ein Strukturmodell aufgestellt und mittels Röntgendiffraktometrie und Rietveldverfeinerung möglich wurde. Die Gitterparameter wurden zu $a = 3,24 \text{ \AA}$ und $c = 74,36 \text{ \AA}$ bestimmt.

Auch die Elektronenbeugung zeigt durch den Vergleich eines simulierten Beugungsbildes mit einem experimentellen Elektronenbeugungsbild eine sehr gute Konformität des Modells mit der Phase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$.

Ein allgemeines Problem bei der röntgenographischen Analyse von Eisenoxid dotiertem Zinkoxid liegt im geringen Gehalt an Eisen in $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ und des Vorliegens von Phasoiden. Dies liefert im Pulverdiffraktogramm keine signifikanten Zusatzreflexe für 2θ -Werte bis 20° . Das Auftreten von Phasoiden trägt dazu bei, dass Verfeinerungen aus Röntgenbeugungsdaten prinzipiell nicht möglich sind. Proben mit größerem m zeigten für diese Art von Schichtstrukturen Zusatzreflexe bei $15^\circ 2\theta$ und $19^\circ 2\theta$, die von den Domänengrenzen parallel zu Pyramidalebene herrühren.

Auch das beobachtete Verhalten von Zink-Eisen-Spinell in Gegenwart von Zinkoxid ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Die Ergebnisse der Experimente haben gezeigt, dass der Spinell zum Teil oder vollständig mit Zusätzen von Zinkoxid die Phasen $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ oder verwandte Phasoide bildet. Es wurde zwar in Festkörperreaktionen beobachtet, dass sich bei der Reaktion von Eisen(III)oxid mit Zinkoxid zunächst der Spinell kinetisch kontrolliert bildet, da die Kristallstruktur des

Spinells einfacher aufgebaut ist als die der homologen Phasen. Nach längerer Sinterdauer allerdings setzt sich der Spinell mit dem Überschuss an Zinkoxid in die hier diskutierten homologen Phasen um.

Für die Verbindung Fe₂O₃(ZnO)₁₂ sind in der Literatur bisher nur Daten aus Pulverdiffratogrammen bekannt³⁵. Nakamura *et.al.* berichteten 1990 unter anderem über diese Phase und veröffentlichten die Gitterparameter mit $a = 3,243 \text{ \AA}$ und $c = 74,25 \text{ \AA}$. Dies deckt sich recht gut mit den Ergebnissen in dieser Arbeit. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an dieser Verbindung sind aus der Literatur nicht bekannt.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Diffusion von Fe_2O_3 in Zinkoxid-Einkristalle durchgeführt und der Bildungsmechanismus von Domänenstruktur untersucht. Es wurde eine Verbindung im Zusammensetzungsbereich zwischen dem Zink-Eisen-Spinell und Zinkoxid synthetisiert, die den höchstmöglichen Anteil an Eisen beinhaltet. Die Phase wurde hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Struktur charakterisiert.

i) Für die Diffusionsuntersuchungen wurden die Zinkoxid-Einkristalle mit einer Eisen(III)-Precursorlösung beschichtet und anschließend zu Fe_2O_3 zersetzt. Die Beschichtung der Einkristalle wurde mittels einer modifizierten Spincoating-Technik hergestellt. Nach dem Diffusionsprozess wurden die Proben mittels Laser Ablation abgetragen und in einem induktiv gekoppeltem Plasma ionisiert und anschließender Massenspektrometrie (ICP-MS) auf ihre Zusammensetzung und im weiteren Verlauf mit einem Transmissionselektronenmikroskop ortsaufgelöst strukturell untersucht. Die Diffusionsphasen konnten der Domänenbildung und der Löslichkeitsgrenze zugeordnet und deren Größe bestimmt werden. Abhängig von der Sinterzeit konnte eine Differenzierung des Einwachsprofils gezeigt werden. Die Diffusionszone kann optisch durch eine Verfärbung des Zinkoxids erkannt werden. Das Konzentrationsprofil entspricht nicht einem exponentiellen Abfall von der Quelle, wie es bei Diffusion über Leerstellenmechanismen zu erwarten wäre. Im Verlaufe der Reaktion löst sich zunächst eine Menge von etwa 0,75 at% Eisen(III) im Zinkoxidgitter und bildet eine solid solution. Bei weiterer Zugabe von Fe^{3+} wird die Löslichkeitsgrenze überschritten und es bilden sich Defektstrukturen aus. Zuerst bilden sich die Grenzflächen der Domänen parallel zu den Basalebene(n) (Basaldefekte) des Zinkoxid. Bei weiterer Zugabe von Eisen³⁺ falten sich diese Inversionsdomänengrenzflächen (IDB) zwischen den Basaldefekten auf und bilden Pyramidaldefekte parallel zu den $\{2\bar{1}\bar{1}5\}$ -Pyramidalflächen. Um für die TEM-Untersuchungen beide Grenzflächen scharf abbilden zu können muss die Probe entlang der $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Zonenachse einorientiert sein. Die beiden Grenzflächen bilden in dieser Zonenachse dreiecksförmige Domänen. Durch

ortsaufgelöster Elektronenenergieverlust Spektroskopie konnten die Besetzungsgrade der Grenzflächen mit Eisen(III)-Ionen bestimmt werden.

Durch die hohe Ortsauflösung der TEM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Eisengehalt und die Anzahl der dreiecksförmigen Domänen in den untersuchten Probenstellen mit zunehmender Diffusionstiefe abnahm. In den Bereichen, in denen das Defektwachstum zum Erliegen kam, konnten noch vereinzelt isolierte Domänen beobachtet werden, die im Querschnitt betrachtet nur von einer Fläche parallel zur Basalebene und Flächen Pyramidaldefekte eine Dreiecksdomäne gebildet haben. Aus Voruntersuchungen ist bekannt, dass sich innerhalb der dreiecksförmigen Domänen ein geringerer Eisengehalt befindet als im umgebenden Zinkoxidkristall. Diese Entsättigung führt zu dem Schluss, dass der Bildungsmechanismus auf eine Segregation zurückzuführen ist.

Die MS Untersuchung der Probe mit der längsten Sinterzeit (2h) ergab, dass die aufgebrachte Menge an Eisenoxid (Eisenquelle) für die gesamte Reaktionsdauer nicht ausgereicht hat und daher nicht genügend Eisen(III)-Ionen in den Kristall diffundieren konnte. Die Eisen(III)-Quelle auf der Kristalloberfläche wurde im Laufe der Reaktion aufgebraucht.

ii) Es konnte gezeigt werden, dass von den homologen Phasen $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ bei einer Reaktionstemperatur von 1350°C und einer Sinterzeit von 7 Tagen die Phase mit dem höchsten Anteil an Eisen ist. Dies gelang in einem Produkt, welches als Gemenge aus Resten des Spinelledukts und der Phase mit $m=12$ vorlag. Außer der Verbindung mit $m=12$ konnte keine Verbindung phasenrein hergestellt werden. Es liegen jedoch thermodynamisch stabile und kristallähnliche Phasoiden vor, die aus Bereichen benachbarter homologer Phasen mit einer Variation von $m \pm 1$ bestehen. Dazu konnten an der Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie, TEM- und EDX-Untersuchungen durchgeführt werden. Mit einer Rietveld-Verfeinerung konnte ein Strukturvorschlag dieser Phase anhand von Röntgenpulverdaten verfeinert und der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ zugeordnet werden. Die Gitterparameter der Zelle sind $a=3,24\text{ \AA}$ und $c=74,36\text{ \AA}$.

In c -Richtung besteht die Einheitszelle aus zwei Blöcken mit dreizehn Wurtzitlagen, die durch eine IDB kantenverknüpfter FeO_6 -Oktaeder getrennt sind. An der Oktaederlage liegen die ZnO_4 -Tetraeder der Wurtzit-Schichten in head-to-head-Konfiguration vor. In

der Mitte der Wurtzitblöcke befindet sich je eine weitere IDB, an der die ZnO_4 -Tetraeder in einer tail-to-tail-Konfiguration vorliegen. Die Kationen in dieser Lage sind trigonal-bipyramidal koordiniert. In den dreizehn Schichten des Wurtzit-Blok ist eine Lage Eisen(III)-ionen statistisch verteilt.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Phase $m=12$ die einzige ist, in welcher die Inversionsdomänengrenze im Wurtzit-Block eben vorliegen, d.h. die ohne Auffaltung, die zu den dreiecksförmigen Inversionsdomänen führt, auskommt. Letztere bilden sich erst in Phasoiden mit $m > 12$. Gut ausgebildete Dreiecksdomänen werden in Probenbereichen mit einer Zusammensetzung von $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{16-17}$ beobachtet.

5 Anhang

5.1 Isotopentabellen

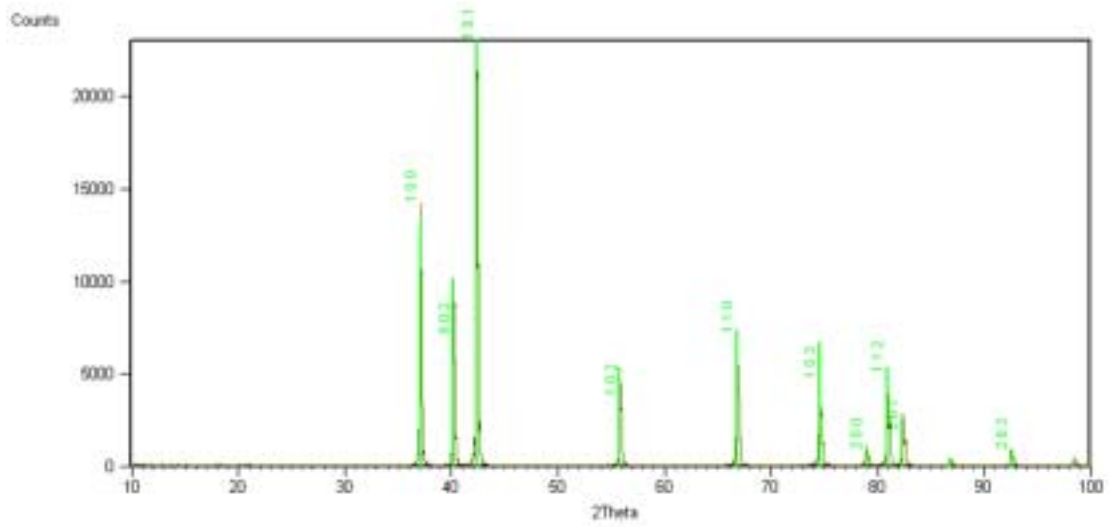
Element	Radioisotope	Häufigkeit (%)	relative Atommasse (u)	Isotopenfehler
Zink	64	48,6	65,409	
	66	27,9		
	67	4,1		
	68	18,8		
	70	0,6		
Eisen	54	5,8	55,845	
	56	91,72		ArO ⁺ = 55,95 u
	57	2,2		
	58	0,28		

Tabelle 21: Isotopenverteilung für die Laserablations ICP-MS Messungen

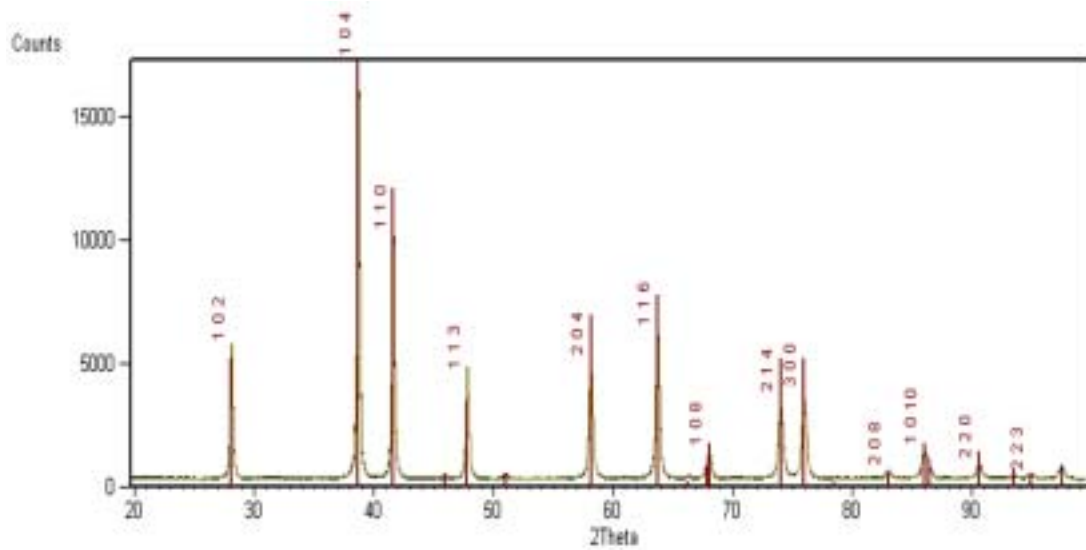
Element	Radioisotope	Häufigkeit (%)	relative Atommasse (u)	Isotopenfehler
Argon	36	0,336	Ar40+O16= 56 max: Ar40+O18=58	
	38	0,063		
	40	99,6		
Sauerstoff	16	99,762	min: Ar36+O16=52	
	17	0,038		
	18	0,2		

Tabelle 22: Isotopenverteilung ICP-MS Plasma

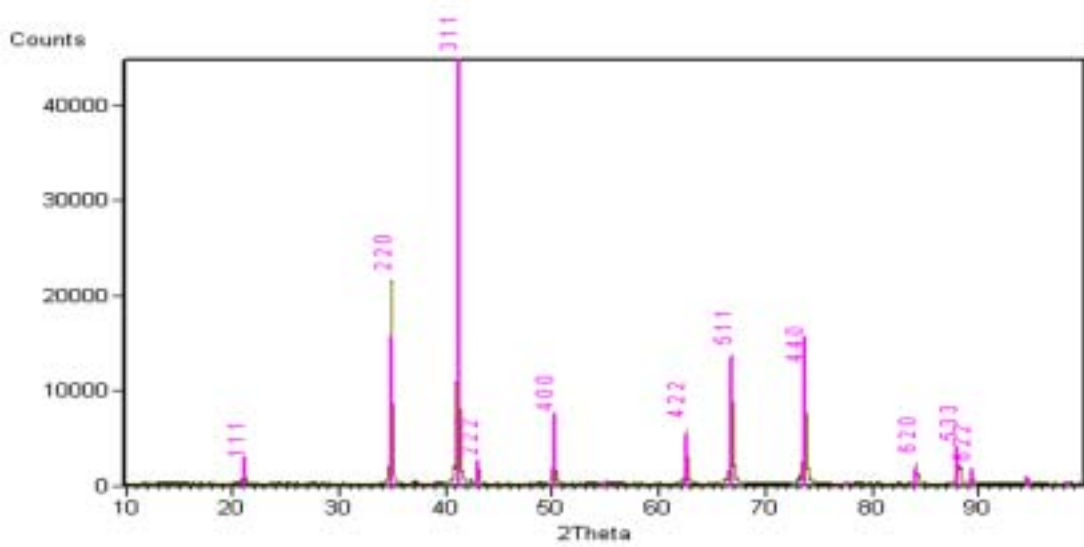
5.2 Röntgendiffraktogramme der Edukte und Produkte



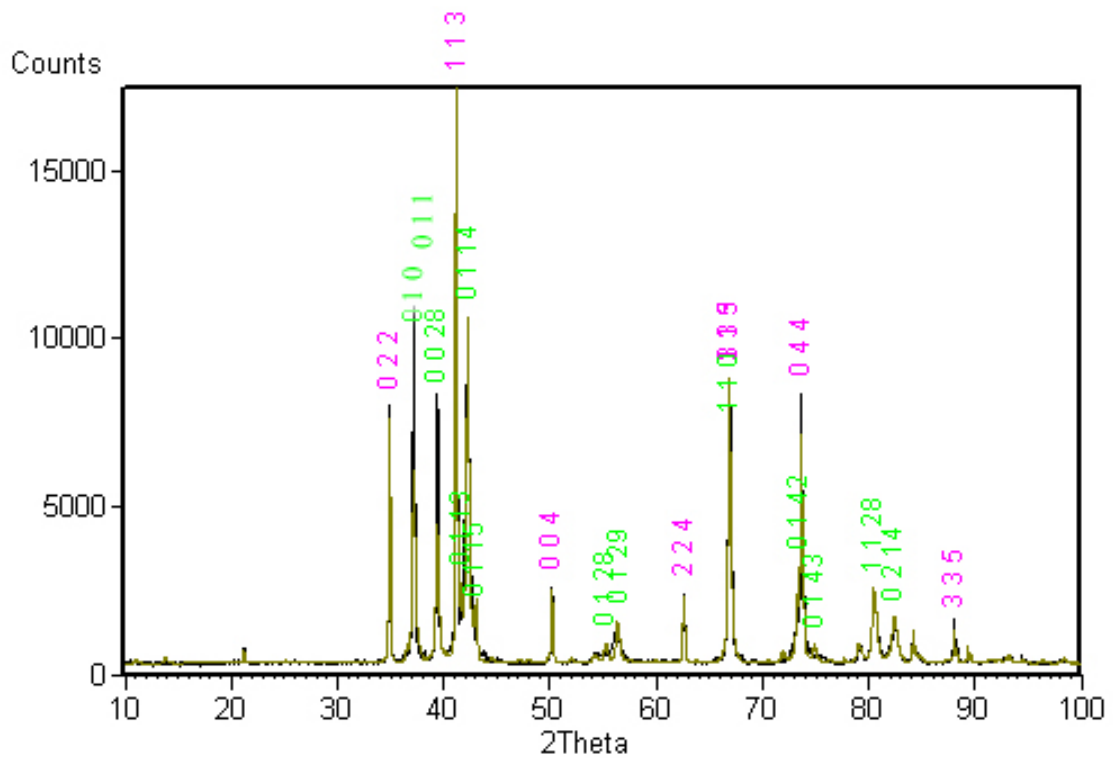
Diffraktogramm 1: Zinkoxid (Edukt)



Diffraktogramm 2: Eisen(III)oxid (Edukt)



Diffraktogramm 3: Edukt und Zwischenprodukt Zink-Eisen-Spinell



Diffraktogramm 4: Röntgenpulverdiffraktogramm (Probe DL1, (Fe₂O₃:ZnO 1:4)); grün: indizierte Phase m = 12

5.3 EDX-Spektren der Produkte aus Kapitel 3.2

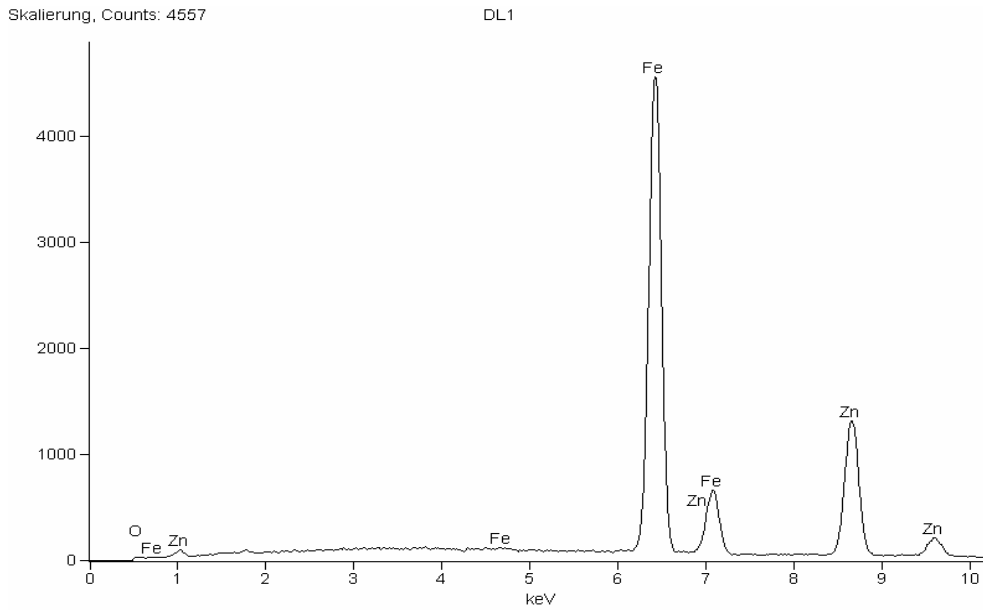


Abbildung 78: EDX-Spektrum der Probe DL1 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ 1:4).

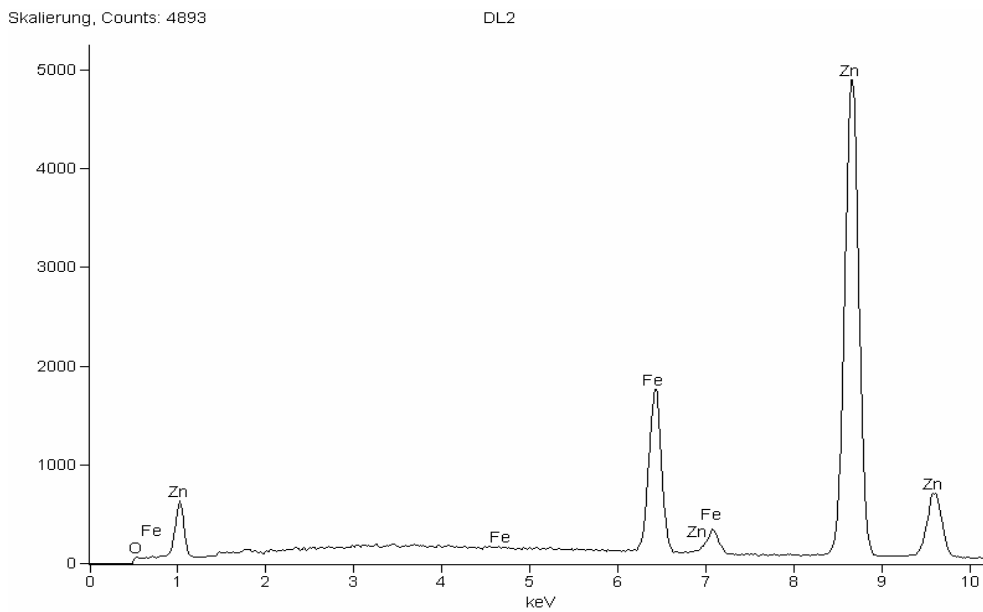


Abbildung 79: EDX-Spektrum der Probe DL2 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ 1:12)

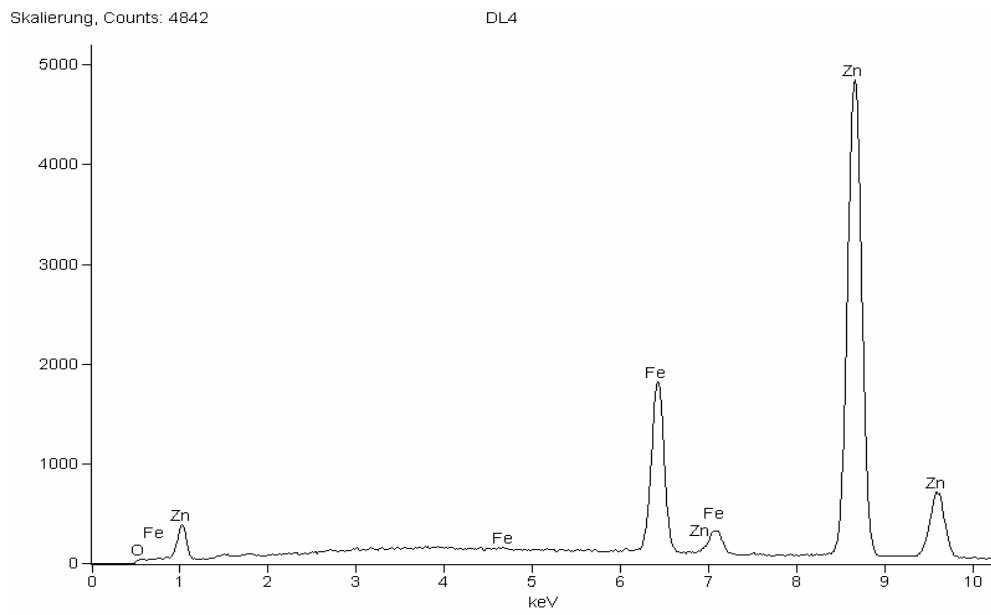


Abbildung 80: EDX-Spektrum der Probe DL4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ 1:10)

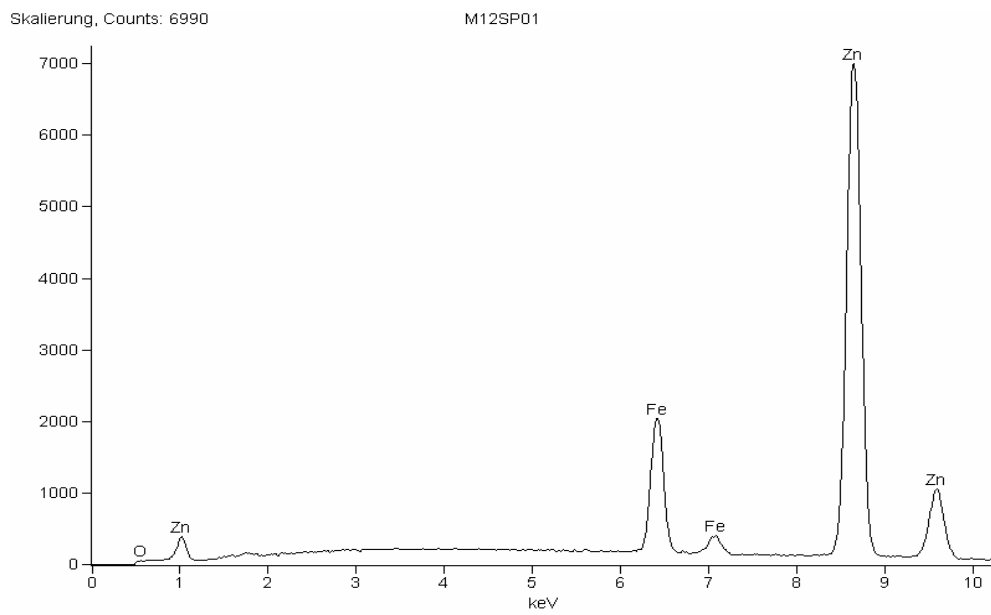


Abbildung 81: EDX-Spektrum der Probe m12Sp ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ 1:12)

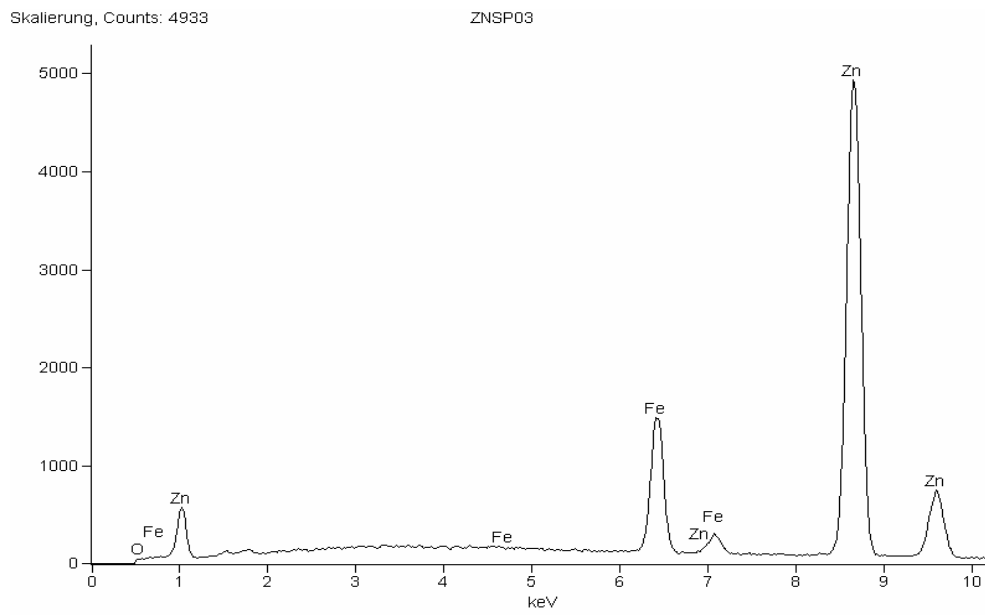


Abbildung 82: EDX-Spektrum der Probe ZnSp03 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ 1:14)

5.4 Parameter der Rietveldverfeinerung von $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ ($m=12$) und Spinell Fe_2ZnO_4 zu Kapitel 3.2.3.2

Measurement parameters

Scan-range, stepwidth (2Theta)/ ° 10.000 - 100.000, 0.030

Total measuring time/ h

Radiation Co $K\alpha$

Global parameters

Number of phases 2

Number of variables 21

Zero point 0.016(2)

Profile fit Pseudo-Voigt

Background refined

Structure and profile data

Formula sum $\text{Fe}_{1,99} \text{Zn}_{24,00} \text{O}_{30,00}$

Formula mass/ g/mol 2271.02

Density (calculated)/ g/cm³ 5.56

F(000) 1063.32

Spacegroup (Nr.) P 63/m m c (194)

Lattice parameters

a/ pm 324.62(1)

b/ pm 324.62(1)

c/ pm 7436.2(4)

α / ° 90

β / ° 90

γ / ° 120

V/ 10⁶ pm³ 678.630

Formula units per cell

Coefficients for peak FWHM

U 0

V 0.01499

W 0.0043(3)

Anhang

Preferred orientation	100
Preferred orientation parameter	1.04(1)
Asymmetry parameter	-0.3400
Peak shape	
parameter 1	2.22(2)
parameter 2	0
parameter 3	0
R (profile)/ %	14.539
R (weighted profile)/ %	20.559
R (Bragg)/ %	12.946
GOF	29.609
d-statistic	0.310

Indizes, 2Theta Werte, berechnete und beobachtete relative Intensitäten

h	k	l	2Theta	D-Value	Icalc	Iobs
0	0	26	36.449	2.860	34	32
0	1	0	37.104	2.811	128	173
0	1	1	37.132	2.809	388	522
0	1	3	37.351	2.793	37	41
0	1	9	39.276	2.661	31	42
0	0	28	39.364	2.656	338	466
0	1	13	41.528	2.523	187	170
0	1	14	42.198	2.485	855	1000
0	0	30	42.305	2.479	40	46
0	1	15	42.909	2.445	85	79
0	1	27	54.085	1.967	21	22
0	1	28	55.203	1.931	57	54
0	1	29	56.346	1.895	130	141
0	1	37	66.335	1.635	23	21
1	1	0	66.882	1.623	414	413
0	1	41	71.874	1.524	41	32
0	1	42	73.316	1.498	318	282
0	1	43	74.782	1.473	62	57
0	2	1	79.055	1.405	46	43
1	1	28	80.459	1.385	277	273
0	2	13	81.879	1.365	29	31
0	2	14	82.331	1.359	149	137
1	1	30	82.404	1.358	34	32
0	0	56	84.690	1.328	29	30
0	2	29	93.049	1.233	32	31

Tabelle 23: Indizes, 2 θ Werte und Intensitäten

6 Abbildungen

Abbildung 1: Ableitung der Braggschen Beugungsbedingungen.....	7
Abbildung 2: Bragg-Brentano-Geometrie.....	9
Abbildung 3: TEM-Methoden.....	11
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.	14
Abbildung 5: Schritte der Probenpräparation.....	16
Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Dimplers.	17
Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Ionenätzanlage.	18
Abbildung 8: Schematische Darstellung STEM.	19
Abbildung 9: Schematische Darstellung des Multislice-Verfahrens.	21
Abbildung 10: Zusammenhang zwischen Intensität I und der Objektwelle ψ_0 in der Fourieroptik. Links für eine perfekte Linse, rechts die Situation im Mikroskop mit realer CTF.	23
Abbildung 11: PCTF des CM300 UT FEG für die Defokuswerte:.....	26
Abbildung 12: EEL-Spektrum einer Probe $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$	28
Abbildung 13: Energieniveauschemata.....	29
Abbildung 14: Signalverarbeitung EDX-System.....	30
Abbildung 15: Verfahrensschritte der "face-to-face"-Querschnittspräparation.	31
Abbildung 16: Sägen, Dimpeln und Ionenätzen	33
Abbildung 17: Wechselwirkungsvolumen der REM.	34
Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.	36
Abbildung 19: Skizze einer FIB-Präparation.....	37
Abbildung 20: Zinkoxid-Strukturmodell mit $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen. Blickrichtung ist annähernd $[2\bar{1}\bar{1}0]$	40
Abbildung 21: Zinkoxid Tetraeder mit: a) "up" und b) "down" Konfiguration.....	41
Abbildung 22: Kristall bestehend aus den Kristalldomänen A und B (a). Stapelfehler mit Verschiebungsvektor \vec{R} (b), Inversionsdomäne zwischen den Kristalldomänen A und B (c).....	43
Abbildung 23: Strukturmodell von a: $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_5$ und b: $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_6$	46
Abbildung 24: Orientierung der Einkristalle a) a -Flächen- und b) m -Flächen-Kristall. Die grau hinterlegten Flächen wurden beschichtet.....	50
Abbildung 25: Skizze Spincoater (links) mit Heizplatte zur Zersetzung des Precursors (rechts).	51
Abbildung 26: Geometrie der Probe für ein face-to-face Präparat.	52
Abbildung 27: Lichtmikroskopische Aufnahme des Beschichtungsflecks auf der Rückseite nach dem Zersetzen des Precursors	53

Abbildung 28: Querschnittprobe einer face-to-bottom-Probe. Auf der Unterseite ist eine vergrößerte Diffusionszone von Eisen zu erkennen. Die roten Linien markieren die Einwachsfront des Eisens, die blauen Linien die Kristalloberflächen.	54
Abbildung 29: gleichmäßige Einwachsfront nach modifizierter Substratfixierung	55
Abbildung 30: Querschnittspräparat der aufgetragenen Eisenoxid Schicht auf Zinkoxid-Einkristall nach zweimaligem Beschichten.	56
Abbildung 31: Skizze der FIB-Lamelle aus Abbildung 30 im Querschnitt.	57
Abbildung 32: Querschnittproben für ICP-MS Untersuchungen nach a) 0,5h b) 1h und c) 2h Temperdauer, Lichtmikroskopie.	58
Abbildung 33: Ablationsspur durch den Laser-Beschuß, Lichtmikroskopie	59
Abbildung 34: Ortsaufgelöste ICP-MS Analyse einer Probe mit einer Stunde Sinterzeit	60
Abbildung 35: Ausschnitt der Laserspurs aus Abbildung 33.	61
Abbildung 36: Querschnittprobe aus reinem Zinkoxid Einkristall (oben) und ZnO-Fe ₂ O ₃ Pressling (unten).	62
Abbildung 37: Ortsauflösung der ICP-MS Messung. Grün: Messrichtung Korund-Zinkoxid Blau/Violett: Messrichtung Zinkoxid-Korund.	63
Abbildung 38: ICP-MS Signal der Probe mit 1 Stunde Sinterzeit in umgekehrter Messrichtung	64
Abbildung 39: ICP-MS Zählraten-Profile der Probe EK05.	66
Abbildung 40: ICP-MS Zählraten-Profile einer Probe mit 1,0 h Sinterzeit	67
Abbildung 41: ICP-MS Zählraten-Profile einer Probe mit 2,0 h Sinterzeit	68
Abbildung 42: Verlauf der Eisenkonzentration in Probe EK05	69
Abbildung 43: Verlauf der Eisenkonzentration in Probe EK1	70
Abbildung 44: Verlauf der Eisenkonzentration in Probe EK2	71
Abbildung 45: lichtmikroskopische Aufnahme der Diffusionszone und der Klebefugen bei den Proben: a) EK05, b) EK1 und c) EK2	72
Abbildung 46: TEM-Übersichtsaufnahme der Probe EK1.	74
Abbildung 47: TEM-Hellfeldbild an Position 1 aus Abbildung 46, unmittelbar an der Kristalloberfläche	75
Abbildung 48: TEM-Hellfeldbild an Position 2 aus Abbildung 46, unmittelbar an der Oberfläche	76
Abbildung 49: TEM-Hellfeldbild an Position 3 aus Abbildung 46, in einer Tiefe von 80µm.	77
Abbildung 50: Vereinzelt Defekte ohne direkten Kontakt zur Oberfläche.	78
Abbildung 51: Vereinzelt dreiecksförmige Inversionsdomänen, bestehend aus einem Basaldefekt und zwei Pyramidaldefekten.	79

Abbildung 52: Schematische Darstellung der VBD-Technik	80
Abbildung 53: Verhältnisse der Konzentration von C_{Zn}/C_{Fe} resultierend aus einer Serie von EEL-Spektren, die mit der VBD-Technik aufgenommen wurden. Die Steigung des linearen Fits ergibt die Besetzung mit einer Monolage Eisen.	81
Abbildung 54: TEM-Hellfeld Abbildung eines gesinterten Materials mit 0,5 mol% Fe_2O_3 Eisengehalt (1200 °C/24h). Die relative Eisenkonzentration in at% der Metallionen wurde an verschiedenen Stellen durch EELS Punkt-Analysen bestimmt.....	82
Abbildung 55: Zustandsdiagramm Fe_2O_3 und ZnO mit dem Zweiphasengebiet zwischen dem Zink-Eisen-Spinell und der homologen Verbindung $Fe_2O_3(ZnO)_m$ max.....	88
Abbildung 56: Hellfeldabbildung eines Kristalls aus einer Probe mit der Einwaagen von Fe_2O_3 zu ZnO 1:4 mit dazugehörigem Beugungsbild.	89
Abbildung 57: TEM-Übersichtsbild einer Verbindung aus einer Eduktzusammensetzung von	90
Abbildung 58: Pulverdiffraktogramme der Eduktmischung $Fe_2ZnO_4 + 14 ZnO$ (oben). Gesinterte Probe nach einer Temperzeit von 24h (mitte) und nach 144h ($ZnSp03$) (unten). Pfeile markieren Spinellreflexe	91
Abbildung 59: Zustandsdiagramm von Spinell bis Zinkoxid mit eingetragenen Eduktgemischen. Grün: Zusammensetzung $m=12$	92
Abbildung 60: Röntgendiffraktogramm des Spinell Eduktes, Indizierung in der Raumgruppe $Fd3m$, kubisches Kristallsystem mit $a=8,4411 \text{ \AA}$	94
Abbildung 61: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe DL1 ($Fe_2O_3:ZnO$ wie 1:4).....	95
Abbildung 62: Pulverröntgendiffraktogramm der Probe DL1 ($Fe_2O_3:ZnO$ wie 1:4), Spinell-Reflexe mit roten Balken markiert.....	96
Abbildung 63: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe DL2 ($Fe_2O_3:ZnO$ wie 1:12).....	97
Abbildung 64: Pulverdiffraktogramm der Probe DL2 ($Fe_2O_3:ZnO$ wie 1:12).....	98
Abbildung 65: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe DL4 ($Fe_2O_3:ZnO$ wie 1:10).....	99
Abbildung 66: Pulverdiffraktogramm der Probe DL4 ($Fe_2O_3:ZnO$ wie 1:10).....	100
Abbildung 67: REM-Übersichtsaufnahme der Probe m12Sp ($Fe_2O_3:ZnO$ wie 1:12) ..	101
Abbildung 68: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe m12Sp ($Fe_2O_3:ZnO$ wie 1:12).....	101
Abbildung 69: Pulverdiffraktogramm der Probe m12Sp ($Fe_2O_3:ZnO$ wie 1:12).....	102

Abbildung 70: hochaufgelöstes Hellfeldbild der Probe DL4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ 1:10) hellblau dargestellt beginnende Auffaltung der pyramidalen IDB. Links die entsprechender Beugungsaufnahme in der $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ Zonenachse.....	103
Abbildung 71: Vergleich von den Beugungsmustern der simulierten Phasen $m=13$ (links) und $m=12$ (rechts) auf die Beugungsaufnahmen der Abbildung 70 in der Zonenachse $[10\bar{1}0]$	105
Abbildung 72: Hellfeld-Netzebeneaufnahme der Verbindung aus Versuch Spinellstabilität (Kapitel 3.2.2, ZnSp03) entlang $[10\bar{1}0]$, 1350 °C, 144h.....	106
Abbildung 73: Hellfeldabbildung der Probe DL1 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ wie 1:4), Kristall der neuen Phase,.....	107
Abbildung 74: Hellfeld-Netzebeneaufnahme und Beugungsbild eines Kristalls aus der Probe DL1 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ wie 1:4) mit der Verbindung $(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12})$ entlang $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$, 1350 °C, 7d.....	108
Abbildung 75: Vergleich eines berechneten Beugungsbildes (links), und einem Ausschnitt aus dem Beugungsbild in Abbildung 74 (rechts).....	109
Abbildung 76: Indiziertes Pulverdiffraktogramm der Probe DL1 (schwarz) und mittels Rietveld Methode angepasstes Diffraktogramm (grüngelb). Die Indizes gehören zu: Zink-Eisen-Spinell (rot); indizierte Phase $m=12$ (grün).....	110
Abbildung 77: verfeinertes Struktur-modell der Phase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$	113
Abbildung 78: EDX-Spektrum der Probe DL1 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ 1:4).....	122
Abbildung 79: EDX-Spektrum der Probe DL2 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ 1:12).....	122
Abbildung 80: EDX-Spektrum der Probe DL4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ 1:10).....	123
Abbildung 81: EDX-Spektrum der Probe m12Sp ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ 1:12).....	123
Abbildung 82: EDX-Spektrum der Probe ZnSp03 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ 1:14).....	124

7 Tabellen

Tabelle 1: Verwendete Mikroskope und Methoden.....	12
Tabelle 2: Physikalische Kenngrößen von Zinkoxid.....	38
Tabelle 3: Kristallographische Daten von Zinkoxid.....	39
Tabelle 4: Die Lage der Sauerstoffionen und Zinkionen in der Wurtzitstruktur von ZnO.....	40
Tabelle 5: Atompositionen in Zinkoxid ²⁸	41
Tabelle 6: Reflexionsbedingungen für Zinkoxid.....	42
Tabelle 7: Parameter für das Spincoating.....	51
Tabelle 8: Experimentelle Daten der Laser Ablation und ICP-MS.....	59
Tabelle 9: Rechnung zur Bestimmung des Verhältnisses Eisen:Zink.....	64
Tabelle 10: Probenbezeichnung der Einkristalle.....	65
Tabelle 11: Diffusionstiefe gemessen am Lichtmikroskop, mit ICP-MS und berechnete Diffusionsgeschwindigkeit.....	73
Tabelle 12: Zusammensetzungen der untersuchten Materialien im System ZnO- Fe ₂ O ₃ ⁴⁹	87
Tabelle 13: Zusammensetzungen der synthetisierten Proben.....	92
Tabelle 14: Herstellungsbedingungen des Zink-Eisen-Spinell.....	93
Tabelle 15: Ergebnis der Quantifizierung eines EDX-Spektrums an einem Kristall der Probe DL1 (Fe ₂ O ₃ :ZnO wie 1:4).....	96
Tabelle 16: Kationengehalt aus der Quantifizierung eines EDX-Spektrums an einem Kristall der Probe DL2 (Fe ₂ O ₃ :ZnO wie 1:12).....	98
Tabelle 17: Kationengehalt aus der Quantifizierung eines EDX-Spektrums an einem Kristall der Probe DL4 (Fe ₂ O ₃ :ZnO wie 1:10).....	99
Tabelle 18: Ergebnisse aus der Quantifizierung eines EDX-Spektrums an einem Kristall der Probe m12Sp (Fe ₂ O ₃ :ZnO wie 1:12).....	102
Tabelle 19: Übersicht der wichtigsten Daten der Rietveld-Verfeinerung.....	111
Tabelle 20: verfeinerte Atompositionen der Verbindung Fe ₂ O ₃ (ZnO) ₁₂ . Ohne Verfeinerung: z-Lagen der Sauerstoffatome und alle <i>sof</i> -Werte.....	112
Tabelle 21: Isotopenverteilung für die Laserablations ICP-MS Messungen.....	119
Tabelle 22: Isotopenverteilung ICP-MS Plasma.....	119
Tabelle 23: Indizes, 2 θ Werte und Intensitäten.....	127

8 Literatur

- ¹ J.Abrahams, D. Zucker, J.Zucker; "Zinc Oxide and You" in Kentucky Fried Movie, Editiert von G.J. Folsey, Los Angeles, 1977
- ² V. Sirkant, D.R. Clarke, Journal of Applied Physics, **83**, [10] 5447, 1998
- ³ Tapan K.Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors" : Journal of The American Ceramic Society 73, 1817 - 1840,(1990)
- ⁴ Ch.Wöll et.al. Physical Review Letters, 95, 266104, 2005
- ⁵ M. Lorenz et.al., Applied Physics Letters, 89, 243510, 2006
- ⁶ W. Borchardt-Ott, Kristallographie, Spriger-Verlag, Berlin 1993
- ⁷ H. Krischner, Einführung in die Röntgenstrukturanalyse, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1990
- ⁸ W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1996
- ⁹ R. Allmann, Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, Verlag Sven von Loga, Köln 1994
- ¹⁰ D. B. Williams, C.B.Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York 1996
- ¹¹ M. Heimendahl, Einführung in die Elektronenmikroskopie, Vieweg-Verlag, Braunschweig 1970.
- ¹² L. Reimer, Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin 1993.
- ¹³ P. J. Goodhew, J. J. Humphreys, Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendungen, McGraw-Hill Book Company, Maidenhead 1990.
- ¹⁴ G. Möllenstedt, My Early Work on Convergent-Beam Electron Diffraction, Phys. Stat.Sol., vol. 116A, (1989)
- ¹⁵ S. J. Pennycook, Ultramicroscopy, **1989**, 30, 58.
- ¹⁶ S. J. Pennycook, L. A. Boatner, nature, **1988**, 336, 565.
- ¹⁷ J. M. Cowley, A. F. Moodie, Acta Cryst., 1957, 10, 609
- ¹⁸ P. Goodman, A. F. Moodie, Acta Cryst., 1974, A30, 280
- ¹⁹ T. Walther, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993.
- ²⁰ H. Lichte, Ultramicroscopy, **1991**, 38, 13.
- ²¹ G. Cliff, G. W. Lorimer, „The Quantitative Analysis of Thin Specimens“, Journal of Microscopy, 103, 1975, 203
- ²² A.Strecker, U. Salzbecker, J.Mayer, Praktische Metallographie, 30, 482, 1993
- ²³ P. F. Schmidt, Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, export Verlag, Renningen 1994
- ²⁴ C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer und A. Waag, „Zinkoxid – ein alter, neuer Halbleiter“: Physik Journal 5, Nr.1, (2006)
- ²⁵ International Tables of Crystallography, The International Union of Crystallography 1992
- ²⁶ JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA
- ²⁷ JXPDS-ICCD: Card P791105; Card No: 94810 (ZnO)
- ²⁸ Programm Diamond Ver. 2.01E, Crystal Impact GbR

- ²⁹ A.R. West, Grundlagen der Festkörperchemie, Verlag Chemie (VCH), Weinheim 1983
- ³⁰ P.J.Cannard, R.J.D. Tilley, Journal of Solid State Chemistry, **73**, [2], 418, (1988)
- ³¹ C.Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, Journal of Electron Microscopy, **46**, [2], 119, (1997)
- ³² C.Li, Y. Bando, M. Nakamura, M. Onoda, N. Kimizuka, Journal of Solid State Chemistry, **142**, 174, (1999)
- ³³ J. Barf, Dissertation, Universität Bonn (2003)
- ³⁴ N.Kimizuka, M. Isobe, M. Nakamura, Journal of Solid State Chemistry, **116**, [1], 170, (1995)
- ³⁵ M.Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri, Journal of Solid State Chemistry, **86**, 16, (1990)
- ³⁶ M.Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri, Journal of Solid State Chemistry, **93**, 295, (1991)
- ³⁷ M.Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri, M. Isobe, Journal of Alloys and Compounds, **192**, [1-2], 105, (1993)
- ³⁸ A. Rečnik, N. Daneu, T. Walther and W. Mader, J. Am. Ceram. Soc, **84**, 2657, (2001)
- ³⁹ W. Kleber, H.J. Bautsch, J. Bohm: Einführung in die Kristallographie. Verlag Oldenbourg, 2002
- ⁴⁰ T.Hörlin, G.Scensson, E. Olsson, J. Mater. Chem. 1998, **8**, 2465
- ⁴¹ C.Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, J. Electron Microscopy 1997, **46**, 119
- ⁴² H. Kasper, Z. Anorg.Allg. Chemie 1967. **349**. 113
- ⁴³ N.Nakamura, M. Isobe, M. Nakamura, J. Solid State Chem. 1995. **116**, 170
- ⁴⁴ C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, Micron 2000. **31**. 543
- ⁴⁵ W. Pitschke, K. Koumoto, Powder Diffraction 1999. **14**, 213.
- ⁴⁶ M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura, T. Mohri, Acta Cryst.C 1994. **50**. 332
- ⁴⁷ F.Wolf, Diplomarbeit, Universität Bonn (1998)
- ⁴⁸ F.Wolf, A. Loewe, W.Mader, 3rd Slovenian-German Seminar on Joint Projects in Material Science and Technology, Bled, p. 10, (1998)
- ⁴⁹ F.Wolf, Dissertation, Universität Bonn (2003)
- ⁵⁰ A.F. Holleman E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 100 Auflage, 1985, S. 604
- ⁵¹ T. Walther, N.Daneu, A. Rečnik, Interface Sci., **12**, 267-275 (2004).
- ⁵² T. Walther, Journal of Microscopy, **215**, 191, (2004)
- ⁵³ A. Rečnik, N. Daneu, T. Walther, W. Mader, J. Am. Ceram. Soc, **84**, 2657, (2001).
- ⁵⁴ Isobe, M.;Kimizuka, N.;Nakamura, M.;Mohri, T.,Acta Crystallographica C **39**, , 50, 332-336, (1994)
- ⁵⁵ N.Kimizuka, M.Isobe, M. Nakamura, T. Mohri, J. Solid State Chem. **103**, 394, (1993)
- ⁵⁶ E. Pesch, Dissertation, Universität Bonn (2007)
- ⁵⁷ P.Stadelmann, Ultramicroscopy,**21**, 131, (19 87)

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und ohne unzulässige Hilfen angefertigt habe. Benutzte Quellen und verwendete Hilfsmittel wurden vollständig angegeben.

Bonn, Dezember 2008

Tagungsbeiträge und Veröffentlichungen

O. Köster-Scherger, H. Schmid, N. Vanderschaeghe, F. Wolf, W. Mader; “ZnO with Additions of Fe₂O₃: Microstructure, Defects, and Fe Solubility”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90, 3984 – 3991.

H. Schmid, O. Koester-Scherger, M. Waelle, D. Guenther and W. Mader; “Defects and Diffusion of Fe³⁺ in ZnO”, MRS fall meeting 2007. (Poster)