

Phasenbildung und Nanostrukturen
in den Systemen $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}R_2\text{O}_3\text{-ZnO}$
($R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}\}$) und $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Gunnar Schaan

aus

Trier

Bonn, 2017

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: 6. Juli 2017

Erscheinungsjahr: 2017

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation zum Thema „Phasenbildung und Nanostrukturen in den Systemen $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}R_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}\}$) und $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ “ selbständig und unter Offenlegung der erhaltenen Hilfsmittel angefertigt habe. Benutzte Quellen und verwendete Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Ich habe weder diese noch eine andere Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat. an anderen Einrichtungen eingereicht.

Bonn, den 19.7.2017

(Gunnar Schaan)

*We don't make mistakes,
we just have happy accidents.*

— Bob Ross

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kristallographische Grundbegriffe	5
2.1	Struktur, Gitter und Elementarzelle	5
2.1.1	Netzebenen und Millersche Indizes	7
2.2	Bestimmung von Kristallstrukturen	9
2.2.1	Die Braggsche Reflexionsbedingung	10
2.2.2	Realer und reziproker Raum	10
2.2.3	Die Ewaldkugel	12
2.2.4	Laue-Zonen	12
2.2.5	Systematische Auslöschung von Reflexen	13
2.2.6	Kikuchi-Linien	14
3	Elektronenmikroskopische Methoden	17
3.1	Transmissionselektronenmikroskopie	18
3.1.1	Entwicklung	18
3.1.2	Aufbau	19
3.1.3	Auflösungsvermögen	22
3.1.4	Abbildungsfehler	23

3.1.5	Korrektur von Linsenfehlern	24
3.1.6	Betriebsmodi	27
3.1.7	Annular Dark Field imaging	32
3.2	Rasterelektronenmikroskopie	34
3.3	Spektroskopische Methoden	37
3.3.1	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	39
3.3.2	Elektronenenergieverlustspektroskopie	41
4	Die Systeme A_2O_3-R_2O_3-ZnO und SnO_2-ZnO	43
4.1	Zinkoxid	43
4.2	Sesquioxide mit Korundstruktur	46
4.2.1	α - Al_2O_3	48
4.2.2	α - Fe_2O_3	48
4.2.3	α - Ga_2O_3	50
4.3	Indium(III)-oxid	50
4.4	Zinn(IV)-oxid	52
4.5	Ternäre Oxide mit Spinellstruktur	54
4.6	Homologe Phasen $AO_3(ZnO)_m$	56
4.6.1	Entwicklung der Kristallstruktur	56
4.6.2	Eigenschaften und Verwendung	63
5	Eindimensionale oxidische Nanostrukturen	65
5.1	Der Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus	66
5.2	Zinkoxid	68
5.3	Indium(III)-oxid	69
5.4	Zink-Zinn(IV)-Spinell	70
5.5	Homologe Phasen $AO_3(ZnO)_m$	70

6	Experimenteller Aufbau	73
6.1	Herstellung von Nanowires	73
6.2	Liste verwendeter Chemikalien	74
6.3	Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie	75
7	Wachstum von ZnO-Nanostrukturen	77
7.1	Grundlegende Betrachtungen	77
7.2	Experimentelle Durchführung	82
7.2.1	Reaktion in sauerstofffreiem Argon	82
7.2.2	Abscheidung bei niedrigen Sauerstoffgehalten	83
7.2.3	Abscheidung bei Sauerstoffgehalten über 100 ppm	85
7.2.4	Bestimmung der Geschwindigkeit des Längenwachstums	89
7.3	Morphologien von ZnO-Nanostrukturen	90
7.4	Beschreibung eines neuartigen Wachstumsmechanismus	94
7.5	Zusammenfassung zum Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen	96
8	Reaktion von ZnO-Nanostrukturen mit Sesquioxiden	99
8.1	Experimentelle Durchführung	101
8.1.1	Abschätzung der Dicke	103
8.2	Reaktion von ZnO-Nanostrukturen mit Fe_2O_3	105
8.3	Einfluss von Temperatur und Dauer des Tempervorgangs	107
8.3.1	In_2O_3 -ZnO	108
8.3.2	In_2O_3 - Fe_2O_3 -ZnO	113
8.3.3	In_2O_3 - Ga_2O_3 -ZnO	115
8.3.4	In_2O_3 - Al_2O_3 -ZnO	117
8.4	Zusammensetzung und Struktur pyramidaler IDBs	118

8.4.1	Strukturelle Entwicklung der pyramidalen IDB	122
8.5	Bildung und Wachstum basaler IDBs	127
8.5.1	Struktur partieller IDBs	130
8.6	Nanostrukturen des Typs $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m \leq 4$	140
8.7	Zusammenfassung zur Reaktion von ZnO-Nanostrukturen mit Sesquioxiden	145
9	Nanowires im System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	147
9.1	Experimentelle Durchführung	147
9.2	Einfluss der Substrattemperatur auf die Zusammensetzung	149
9.3	Allgemeine Charakterisierung der Nanowires	152
9.3.1	Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$	152
9.3.2	Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$	154
9.4	$\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ -Nanowires mit modulierter Kristallstruktur	156
9.5	$\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ -Nanowires mit trigonaler Kristallstruktur	159
9.6	Änderung der Wachstumsrichtung von Nanostrukturen	161
9.7	Übergänge der Zusammensetzung	166
9.8	Zusammenfassung zu $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires	169
10	Nanowires im System $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$	171
10.1	Theoretische Betrachtungen	172
10.2	Experimentelle Durchführung	174
10.3	Allgemeine Charakterisierung der Nanowires	175
10.3.1	Bestimmung der Zusammensetzung	178
10.4	Nachweis von Zinn in pyramidalen IDBs	179
10.4.1	Abstand zwischen basalen und pyramidalen IDBs	182

10.5	Wachstumsmechanismus von $AR\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires	183
10.6	Struktur und Zusammensetzung der basalen IDB	186
10.6.1	Quantitative Bestimmung der Kationenbesetzung der basalen IDB	189
10.6.2	Mögliche Fehlerquellen	191
10.7	Zusammenfassung zu $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires	193
11	Zusammenfassung	195
A	EDX- und EELS-Spektren von $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$-Nanostrukturen	199
A.1	EDX-Spektren einzelner $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen	199
A.2	EELS-Spectral Images einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur mit $m \leq 4$	200
A.3	Beziehung von Position und abgebildeter Länge einer IDB in isotropen Nanowires	201
B	EDX-Spektren von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$-Nanowires	203
B.1	EDX-Spektren individueller $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires	203
B.2	EDX-Daten der Statistik T_2 -Zusammensetzung	204
C	Diskussion der Zusammensetzung einer mit Sn besetzten basalen IDB	209

Kapitel 1

Einleitung

Eindimensionale Nanostrukturen sind Materialien, die in einer Raumrichtung eine Ausdehnung aufweisen, die über den dreistelligen Nanometerbereich hinausgeht. Eine solche Gestalt existiert nicht nur in rein synthetischen Materialien, sondern auch in natürlich vorkommenden anorganischen sowie Biomaterialien.^[1] Aufgrund ihrer anisotropen Morphologie und ihres mitunter enormen Aspektverhältnisses weisen 1D-Nanostrukturen häufig ungewöhnliche, vom entsprechenden Material im massiven Festkörper abweichende physikalische Eigenschaften auf.

Während die 1952 entdeckten und 1991 vollständig charakterisierten Kohlenstoff-Nanoröhren das prominenteste Beispiel für eindimensionale Nanostrukturen darstellen, weisen solche von Zinkoxid eine noch größere Vielfalt in ihrer Gestalt auf. Erstmals 2001 als Nanogürtel beschrieben,^[2] kann Zinkoxid u. A. auch in Form nanoskaliger Sägen,^[3] Röhren^[4] und Seeigel^[5] vorliegen. Die Herstellung gelingt sowohl aus Lösung mittels Hydrothermal-^[6] oder Sol-Gel-Verfahren^[7] als auch aus der Gasphase durch chemische Gasphasenabscheidung^[8] oder Laserablation.^[9] Nanostrukturiertes Zinkoxid kommt für die Anwendung in Gassensoren, Solarzellen und Katalysatoren in Frage.^[10,11]

Zinkoxid ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der in der Natur nur selten in reiner Form vorkommt, industriell jedoch jährlich im Kilotonnenmaßstab hergestellt wird. Es weist eine geringe Toxizität auf und kommt darum

als Weißpigment, Biomaterial, Nahrungsmittelzusatz und Korrosionsschutz zum Einsatz. Zinkoxid ist ein direkter Halbleiter des n -Typs mit einer Bandlücke von 3,37 eV bei Raumtemperatur und zeichnet sich durch eine gute Exzitonenbindungsenergie sowie eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aus.^[12,13] Aufgrund dieser physikalischen Eigenschaften ist Zinkoxid ein vielversprechendes Material für Leuchtdioden sowie als transparentes leitfähiges Oxid (TCO, von engl. *transparent conductive oxide*) für die Verwendung in Farbstoff-Solarzellen oder Feldefekttransistoren. Im Gegensatz zu vielen bedeutenden Halbleitermaterialien wie Galliumnitrid, Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Silicium ist Zinkoxid darüber hinaus einfach und preisgünstig verfügbar und weist kein hohes Versorgungsrisiko auf. Durch Dotierung oder Verbindungsbildung können die optoelektronischen Eigenschaften von Zinkoxid auf verschiedene Verwendungszwecke zugeschnitten werden.

Verbindungen der allgemeinen Formel $ARO_3(\text{ZnO})_m$ mit $A \in \{\text{In, Fe, Ln, } [\text{Sn}_{0,5}^{\text{IV}}\text{Zn}_{0,5}^{\text{II}}], [\text{Sb}_{1/3}^{\text{V}}\text{Zn}_{2/3}^{\text{II}}], \dots\}$ und $R \in \{\text{Al, Fe, Ga, In, } [\text{Ti}_{0,5}^{\text{IV}}\text{Zn}_{0,5}^{\text{II}}] \dots\}$ verfügen über eine große Bandbreite an physikalischen Eigenschaften. Verbindungen des Typs $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ werden seit Ende der 1990er Jahre als mögliche Alternativen zu ITO in TCOs enthaltenden Bauteilen wie Displays diskutiert. Der Hauptvorteil von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ gegenüber ITO liegt, trotz seiner geringeren elektrischen Leitfähigkeit, in seiner vielfach höheren Transparenz für sichtbares Licht und seinem geringeren Gehalt des raren Elements Indium.^[14] InGaZnO_4 (IGZO) wird aufgrund seiner hohen Ladungsträgerbeweglichkeit und guten Transparenz im sichtbaren Bereich des Spektrums^[15] bereits seit einigen Jahren als Ersatz für amorphes Silicium in der aktiven Halbleiterkomponente von Dünnschichttransistoren in kommerziell erhältlichen Produkten eingesetzt.

Die Kristallstruktur dieser Klasse von Verbindungen wird seit 50 Jahren untersucht und kann als modular aufgebaut beschrieben werden.^[16–19] Zwischen je nach chemischer Zusammensetzung unterschiedlich ausgedehnten Zinkoxidschichten mit Wurtzitstruktur befinden sich einzelne Lagen über gemeinsame Kanten verknüpfter Oktaeder– sowie trigonal-bipyramidaler Lücken, welche die dreiwertigen Kationen A bzw. R enthalten. Da die Orientierung der besetzten Tetraederlücken in den Zinkoxidschichten an diesen Lagen umgekehrt wird, werden sie in diesem Kontext als Inversionsdomänengrenzflächen (IDBs, von engl.

inversion domain boundaries) bezeichnet. In sehr Zinkoxid-reichen Verbindungen ordnet sich die trigonal-bipyramidale Lage in Form einer zickzackförmigen Grenzfläche an.^[20]

In dieser Dissertation wird über die Synthese eindimensionaler $ARO_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen nach verschiedenen Verfahren und ihre Charakterisierung mittels elektronenmikroskopischer Methoden berichtet. Reine Zinkoxid-Nanostrukturen wurden durch eine Gasphasenabscheidung an Goldpartikeln auf einem Substrat hergestellt, wobei dem Einfluss des Sauerstoffgehalts im Trägergas auf die Anzahl, Länge und Morphologie der abgeschiedenen Nanostrukturen besondere Aufmerksamkeit galt. Weiterhin wird ein Wachstumsmechanismus für oxidische Nanostrukturen, der vom 1967 beschriebenen und seitdem weithin akzeptierten Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus^[21] abweicht, vorgeschlagen.

Durch eine Reaktion aus der Lösung hergestellter Sesquioxid-Partikel mit der Oberfläche von Zinkoxid-Nanostrukturen bei hoher Temperatur konnten $\text{In}RO_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen mit $R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}\}$ hergestellt werden. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur sowie Dauer des Tempervorgangs und dem Ablauf der Bildungsreaktion wird anhand der Gestalt der IDBs untersucht. Mit Hilfe hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie und Spektroskopie können die Struktur und die chemische Zusammensetzung der IDBs sowie der Oberfläche der Nanostrukturen auf atomarer Ebene aufgeklärt werden. Darüber hinaus werden Mechanismen für die Keimbildung und das Wachstum beider Arten von IDBs in verschiedenen Stadien der Reaktion beschrieben.

Durch Variation der Edukte der Gasphasenabscheidung können ferner Nanostrukturen von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ und $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ hergestellt werden. Auch die Bildung von Verbindungen, deren Herstellung im massiven Festkörper gar nicht oder nur bei sehr hohen Temperaturen gelingt, ist möglich. Für $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ wird ein starker Einfluss der Substrattemperatur auf die Zusammensetzung der Nanostrukturen beobachtet und anhand des Zustandsdiagramms einer Au–In-Legierung erklärt. Mechanismen der Änderung der Wachstumsrichtung sowie der Bildung sehr indiumreicher Segmente am Ende der Abscheidung werden vorgeschlagen.

Die Verbindung $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ ist im massiven Festkörper nicht bekannt,

konnte aber in Form von Nanostrukturen hergestellt werden. Gestalt und Bildung der IDBs werden vergleichend mit dem System $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ diskutiert. Zusätzlich wird die Kationenbesetzung der IDBs mittels quantitativer Elektronenmikroskopie untersucht.

Kapitel 2

Kristallographische Grundbegriffe

2.1 Struktur, Gitter und Elementarzelle

Eine *Struktur* ist ein „Gefüge, das aus Teilen besteht, die wechselseitig voneinander abhängen.“^[22] Im Falle einer *Kristallstruktur* sind diese Einzelteile Atome, Ionen oder Moleküle, die Struktur deren räumliche Anordnung im Festkörper. Das *Kristallgitter* im Gegensatz zur –struktur ist eine Anordnung mathematischer Punkte im dreidimensionalen Raum.^[23] Die Vektoren, die diese Punkte miteinander verbinden, werden als *Grund-* oder *Basisvektoren*, das von ihnen aufgespannte Parallelepipid inklusive der Atompositionen als *Einheits-* oder *Elementarzelle* bezeichnet. Sie enthält alle Informationen, die zur Beschreibung einer Kristallstruktur nötig sind und stimmt in ihrer chemischen Zusammensetzung mit der makroskopischen Substanz überein. Wird die Elementarzelle durch Translation in alle drei Raumrichtungen vervielfältigt, ergibt sich die Kristallstruktur. In Abbildung 2.1 sind die Elementarzelle (a) und das Punktgitter (b) von triklinem Magnesiumchlorid MgCl_2 gezeigt.

In der Kristallographie werden die Basisvektoren mit \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} bezeichnet, die Winkel, die sie einschließen, mit α , β und γ . Die Beträge der Basisvektoren,

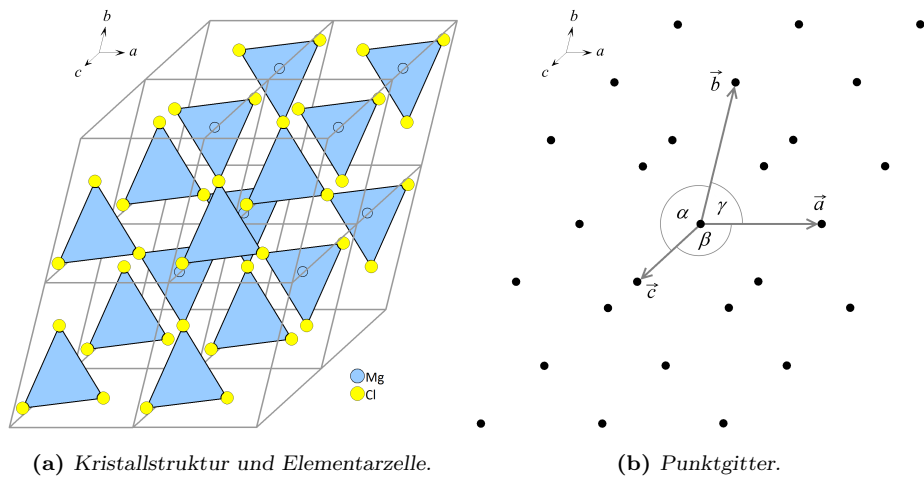


Abbildung 2.1 – Struktur und triklinen Punktgitter von Magnesiumchlorid MgCl_2 .^[24]

a , b und c , heißen *Gitterparameter* und geben die räumlichen Abmessungen der Elementarzelle wieder. Aus verschiedenen Kombinationen von Beziehungen der Basisvektoren und Winkel untereinander folgen sieben *Kristallsysteme*. Diese Beziehungen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1 – Die sieben Kristallsysteme und ihre Restriktionen

Kristallsystem	Restriktionen der...	
	Gitterparameter	Winkel
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \wedge \beta > 90^\circ$
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \wedge \gamma = 120^\circ$
oder	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \wedge \gamma = 120^\circ$
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Durch Modifikation der Basis der Kristallsysteme ergeben sich 14 primitive oder verschiedentlich zentrierte *Bravais-Typen*, die alle Möglichkeiten der reinen Translationssymmetrie regelmäßiger Punktgitter im dreidimensionalen

Raum beinhalten. Unter Berücksichtigung von Symmetrieelementen ohne translatorische Komponente (Inversionzentrum, Drehachsen, Spiegelebenen) lassen sich die Bravais-Typen zu 32 *Kristallklassen* erweitern. Diese entsprechen den Punktgruppen, die die Symmetrie finiter Körper beschreiben. Durch translationsbehaftete Symmetrieelemente (Schraubenachsen, Gleitspiegelebenen) folgen aus den Kristallklassen wiederum 230 *Raumgruppen*. Einer jeden Raumgruppe ist in den *International Tables for Crystallography, Vol. A* ein Raumgruppensymbol zugeordnet, das neben dem Bravais-Typen auch die definierenden Symmetrieelemente in je nach Kristallsystem bis zu drei Hauptblickrichtungen enthält. [25]

2.1.1 Netzebenen und Millersche Indizes

Jede Ebene im Raum ist Bestandteil einer Schar unendlich vieler, unendlich ausgedehnter identischer Ebenen, die als *Netzebenen* bezeichnet wird. Die Netzebenen teilen die Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} in der Elementarzelle in die Bruchteile $\frac{\vec{a}}{h}$, $\frac{\vec{b}}{k}$ und $\frac{\vec{c}}{l}$. Die Konstanten h , k und l heißen *Millersche Indizes* und indizieren eine Netzebene in der Form (hkl) , eine Netzebenenchar in der Form $\{hkl\}$. Die Schnittgerade zweier oder mehrerer Netzebenen wird als *Zonenachse* $[uvw]$ bezeichnet. Sie ist mit den Millerschen Indizes mathematisch über ein Skalarprodukt verknüpft:

$$u \cdot h + v \cdot k + w \cdot l = 0. \quad (2.1)$$

Ein weiteres Charakteristikum einer Netzebenenchar ist der Abstand der einzelnen Ebenen untereinander, der mit d bezeichnet wird. Er steht mit den Millerschen Indizes und den Gitterparametern der Elementarzelle in einem für jedes Kristallsystem individuellen Zusammenhang. Diese Zusammenhänge sind in den *Quadratischen Braggschen Gleichungen* festgehalten, von denen hier nur die der für diese Arbeit bedeutsamen kubischen und hexagonalen bzw. trigonalen Systeme angegeben werden.

$$\begin{array}{ll} \text{kubisch} & \frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \\ \text{hexagonal, trigonal} & \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \end{array} \quad (2.2)$$

In den hexagonalen und trigonalen Systemen wird anstelle der Miller-Indizierung häufig die *Miller-Bravais-Indizierung* der Form $\{hkil\}$ angewandt. Aufgrund der sechs- bzw. dreizähligen Symmetrie geht diese Indizierung von den Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 anstatt \vec{a} und \vec{b} aus, die mit den Indizes h , k und i verknüpft sind. Zwischen den Vektoren und Indizes gelten mathematische Beziehungen. Abbildung 2.2 stellt die Beziehung der Vektoren untereinander grafisch dar.

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 + \vec{a}_2 &= -\vec{a}_3, \\ h + k &= -i\end{aligned}\tag{2.3}$$

Ein dreidimensionales System ist mit vier Indizes grundsätzlich überbestimmt. Die Miller-Bravais-Indizierung dient vor allem dazu, zu verdeutlichen, dass z. B. die Netzebenenscharen $\{100\}$ ($\cong \{10\bar{1}0\}$) und $\{1\bar{1}0\}$ ($\cong \{1\bar{1}00\}$) gemäß der Quadratischen Braggschen Gleichung den gleichen Netzebenenabstand d aufweisen. Für die Netzebenenscharen $\{1\bar{1}0\}$ und $\{110\}$ ($\cong \{11\bar{2}0\}$) gilt dies jedoch nicht, was aus der dreikomponentigen Miller-Indizierung nicht sofort ersichtlich ist.

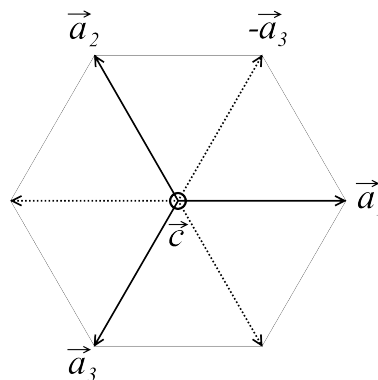


Abbildung 2.2 – Zusammenhang der Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 im hexagonalen und trigonalen Kristallsystem.

2.2 Bestimmung von Kristallstrukturen

Das am häufigsten angewandte Verfahren zur Bestimmung von Festkörperstrukturen ist die *Beugung* von Wellen im Inneren eines Kristalls. Hierzu kann sowohl elektromagnetische (Röntgen- oder Synchrotronstrahlung) als auch Teilchenstrahlung (Elektronen oder Neutronen) zum Einsatz kommen. Die Atome des Festkörpers wirken dann als Streuzentren für die einfallenden Wellen. Aus der Intensitätsverteilung der gestreuten Wellen im Raum lassen sich Informationen über die Kristallstruktur des Materials gewinnen.

Damit es zur Beugung von Wellen im Inneren eines Kristalls kommt, muss die *Wellenlänge* der verwendeten Strahlung in der Größenordnung interatomarer Abstände liegen, für typische Festkörper also im pm-Bereich. Die Wellenlänge λ von Teilchenstrahlung berechnet sich gemäß der *de Broglie-Beziehung* (nach L. DE BROGLIE) aus dem Impuls p und dem Planckschen Wirkungsquantum h zu

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.4)$$

Im Falle von Elektronenstrahlung folgt daraus mit den Relationen zwischen Impuls und kinetischer sowie elektrischer Energie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e e_0 U}} \quad (2.5)$$

mit m_e = Ruhemasse des Elektrons = $9,10938356(11) \cdot 10^{-31}$ kg,
 e_0 = Elementarladung = $1,6021766208(98) \cdot 10^{-19}$ C,
 U = Beschleunigungsspannung.

Für Elektronen, die mit einer Spannung von 300 kV beschleunigt wurden, resultiert eine Wellenlänge von 2,24 pm. Dieser Wert ergibt sich aus der Betrachtung der Elektronen als nichtrelativistische Teilchen, obwohl sie eine Geschwindigkeit von $0,78 c$ aufweisen. Mit relativistischer Korrektur ergibt sich λ zu 1,97 pm.^[26]

Ein Großteil der Elektronen durchdringt den Kristall ohne jegliche Wechselwirkung, ein kleiner Teil wird jedoch an den interatomaren Abständen gebeugt. Die Beugung von Strahlung in einem Kristall kann als *Reflexion ebener Wellen an planparallelen Netzebenenscharen* aufgefasst werden.

2.2.1 Die Braggsche Reflexionsbedingung

Zur Entstehung eines Beugungsreflexes unter einem bestimmten *Glanzwinkel* θ kommt es nur dann, wenn der *Gangunterschied* Δ an zwei benachbarten Netzebenen mit dem Abstand d reflektierter Wellenzüge einem ganzzahligen Vielfachen ihrer Wellenlänge λ entspricht. Unter Glanzwinkeln, die die Reflexionsbedingung nicht erfüllen, wird destruktive Interferenz beobachtet. Dieser Zusammenhang wird durch die *Braggsche Reflexionsbedingung* (nach W. L. BRAGG und W. H. BRAGG) mathematisch beschrieben¹ und ist in Abbildung 2.3 grafisch veranschaulicht.

$$\Delta = 2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.6)$$

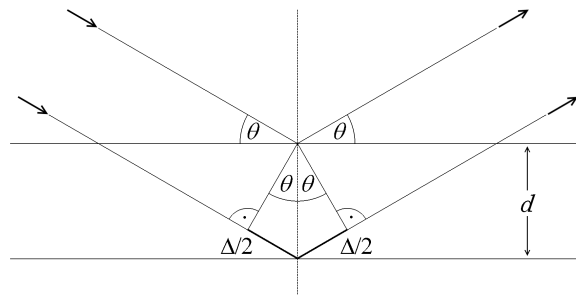


Abbildung 2.3 – Zur Ableitung der Braggschen Reflexionsbedingung.

2.2.2 Realer und reziproker Raum

Die Lage einer Netzebenenschar im Realraum kann durch einen Vektor \vec{g}_{hkl} beschrieben werden, der parallel zum Normalenvektor der Ebene verläuft und dessen Länge dem reziproken Netzebenenabstand d_{hkl}^{-1} entspricht. Die Endpunkte

¹Die Variable n bezeichnet die Beugungsordnung und ist in der Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen stets gleich 1.

dieser Vektoren, von einem gemeinsamen Ursprung O aufgetragen, bilden das *reziproke Gitter*, das durch die reziproken Basisvektoren \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* aufgespannt wird. In Abbildung 2.4 ist die Konstruktion eines Schnittes durch das reziproke Gitter aus dem realen Gitter gezeigt. Die realen und reziproken Basisvektoren sind mit dem realen Volumen der Elementarzelle V mathematisch verknüpft:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}; \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{V}; \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}. \quad (2.7)$$

Mit der Definition der Millerschen Indizes ergeben sich die reziproken Gittervektoren \vec{g}_{hkl} zu

$$\vec{g}_{hkl} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*. \quad (2.8)$$

Damit folgt für die Netzebenenabstände d_{hkl}

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = |\vec{g}_{hkl}|^2 = (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*)^2. \quad (2.9)$$

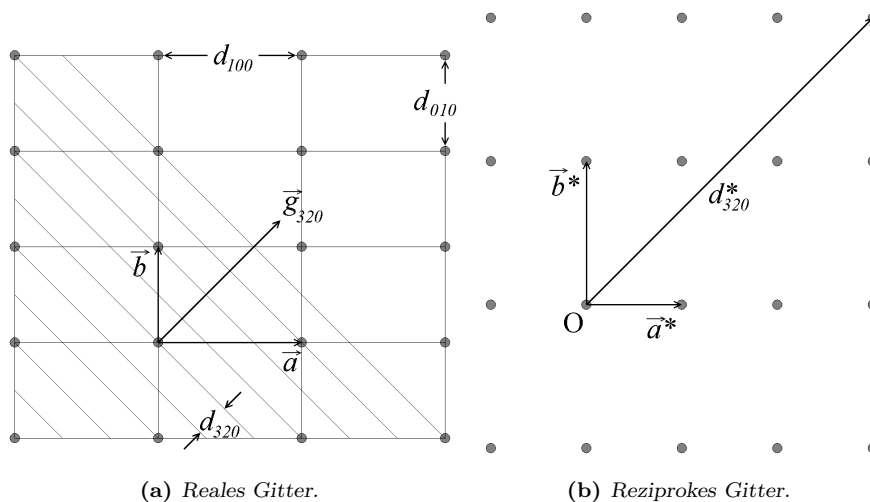


Abbildung 2.4 – Konstruktion des reziproken aus dem realen Gitter.

2.2.3 Die Ewaldkugel

Im reziproken Raum kann die Braggsche Reflexionsbedingung anschaulich mit Hilfe der in Abbildung 2.5 gezeigten *Ewaldschen Konstruktion* oder *Ewaldkugel* (nach P. P. EWALD) dargestellt werden.

Um einen beliebigen Punkt M wird eine Kugel mit dem Radius λ^{-1} durch den Ursprung des reziproken Gitters O konstruiert. Der Vektor zwischen M und O sei \vec{k}_0 und entspricht der Einstrahlrichtung der Elektronen. Für jeden Punkt P, den die Oberfläche der Ewaldkugel schneidet, ist die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt – ein Beugungsreflex entsteht. Der halbe Winkel $\sphericalangle OMP$ entspricht dann dem Glanzwinkel θ , der Vektor zwischen O und P dem reziproken Gittervektor \vec{g}_{hkl} . Durch Rotation des reziproken Gitters um O können alle Reflexe mit $d_{hkl}^{-1} < \lambda^{-1}$ erhalten werden. Für kleine Winkel θ kann aus der Ewaldschen Konstruktion auch die Braggsche Reflexionsbedingung abgeleitet werden:

$$\sin \theta = \frac{\frac{1}{2}\vec{g}}{k_0} = \frac{\lambda}{2d}. \quad (2.10)$$

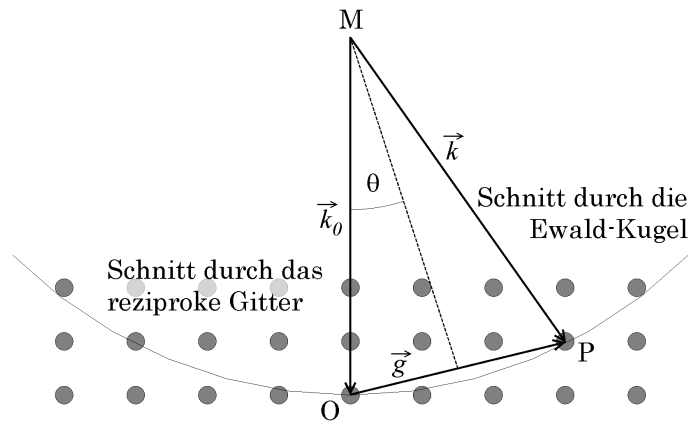


Abbildung 2.5 – Die Ewaldsche Konstruktion.

2.2.4 Laue-Zonen

Die Wellenlänge mit 300 kV beschleunigter Elektronen beträgt, wie in Gl. (2.5) (Seite 9) gezeigt, 1,97 pm. Röntgenstrahlung kann eine um bis zu zwei Zehner-

potenzen größere Wellenlänge aufweisen, so dass der Radius der Ewaldkugel bei der Röntgenbeugung in der Größenordnung des Abstandes einzelner Punkte des reziproken Gitters liegen kann. In diesem Fall werden nur wenige Punkte von der Oberfläche der Kugel geschnitten und es sind nur wenige Reflexe zu beobachten. In der Elektronenbeugung entspricht die Ewaldkugel aufgrund ihres vielfach größeren Radius eher einem ebenen Schnitt durch das reziproke Gitter, so dass viele Reflexe gleichzeitig entstehen können. Der von der Ewaldkugel berührte Schnitt durch das reziproke Gitter heißt *nullte Laue-Zone* (ZOLZ, von engl. *zero order Laue zone*, nach M. VON LAUE). Die nächsten parallelen Schnitte werden als FOLZ (*first order Laue zone*) und SOLZ (*second order Laue zone*) bezeichnet. In Abbildung 2.6 sind die Laue-Zonen der nullten bis zweiten Ordnung des reziproken Gitters und ihre Relation zur Ewaldkugel dargestellt.

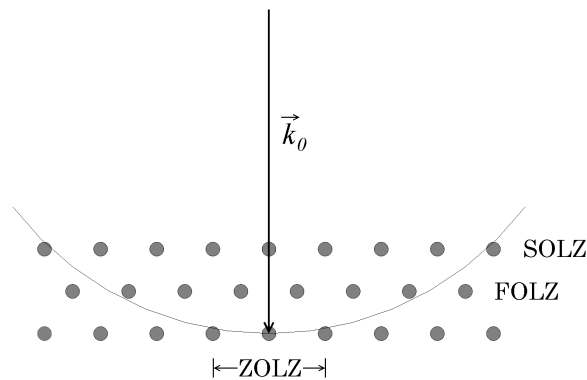


Abbildung 2.6 – Die Laue-Zonen der nullten bis zweiten Ordnung.

Entspricht die Einstrahlrichtung der Elektronen \vec{k}_0 einer Zonenachse des untersuchten Kristalls, so werden nur Beugungsreflexe aus der ZOLZ abgebildet. Durch Kippung des Kristalls können auch Laue-Zonen höherer Ordnung abgebildet werden. Diese können Reflexe enthalten, die in der ZOLZ nicht beobachtet werden, und somit weitere Informationen über die Kristallstruktur des Materials liefern.

2.2.5 Systematische Auslöschung von Reflexen

Symmetrieelemente mit einer Translationskomponente fügen einer Elementarzelle weitere Atome und damit Netzebenen, an denen einfallende Strahlen ge-

beugt werden können, hinzu. Diese Strahlen können destruktiv miteinander interferieren, was zur *vollständigen Auslöschung von Reflexen* in der nullten Laue-Zone führen kann. Aus den Millerschen Indizes der nicht ausgelöschten Reflexe lassen sich *Reflexionsbedingungen* ableiten, die für bestimmte Symmetrieelemente charakteristisch sind. Zentrierungen des Bravais-Gitters können alle Reflexe betreffen (*integrale Auslöschung*), während Gleitspiegelebenen nur Reflexe in einer oder mehreren Zonenachsen auslöschen (*zonale Auslöschung*). Schraubachsen führen zu *serieller Auslöschung*, die nur einzelne Reflexrichtungen betrifft.

Elektronen wechselwirken wesentlich stärker mit Materie als Röntgenstrahlen. Daher kann es zur erneuten Beugung einer bereits an einer Netzebene reflektierten Welle kommen, wodurch eigentlich symmetrieverbotene Reflexe dennoch im Beugungsbild auftreten können.

2.2.6 Kikuchi-Linien

Liegt die Dicke des untersuchten Materials in Einstrahlrichtung eines konvergenten Elektronenstrahls in einem bestimmten Bereich, kann es durch dynamische Mehrfachstreuung der Elektronen zur Bildung von *Kikuchi-Linien* kommen. Dies sind Paare heller und dunkler Linien, deren Abstand und Intensität charakteristisch für bestimmte Netzebenen sind und die bereits 1928 (mehrere Jahre vor der Entwicklung des Transmissionselektronenmikroskops) durch S. KIKUCHI beschrieben wurden. Sie schneiden sich in *Polen*, die den Zonenachsen des Gitters entsprechen und dazu verwendet werden können, den Kristall im Elektronenstrahl zu orientieren.

Kikuchi-Linien entstehen durch einen Beugungsprozess, dem zuvor ein oder mehrere inkohärente und eventuell inelastische Streuprozesse vorausgegangen sind. Diese Streuprozesse erfolgen grundsätzlich in alle Raumrichtungen, die Intensität des gestreuten Strahls ist jedoch in Richtung des Primärstrahls maximal. Der bei der inelastischen Streuung auftretende Energieverlust ist mit 15 – 25 eV vernachlässigbar klein gegen die Energie der Primärelektronen, so dass sich ihre Wellenlänge λ nur geringfügig ändert.

Die gestreuten Elektronen können an einer Netzebene (hkl) unter dem Winkel θ reflektiert werden. Die ein- und ausfallenden Strahlen liegen auf *Kossel-Kegeln* (nach W. KOSSEL), die auf beiden Seiten der Netzebene einen halben Öffnungswinkel von $\varphi = 90^\circ - \theta$ um den Normalenvektor \vec{g}_{hkl} der Netzebene aufweisen. Da θ klein ist und die Bildebene annähernd senkrecht zum Primärelektronenstrahl verläuft, schneiden sich Kossel-Kegel und Bildebene in Parabeln. In der Nähe der optischen Achse erscheinen diese als Linienpaar. Die näher an der Projektion der Netzebene (hkl) auf die Bildebene liegende Linie erscheint dunkler, die weiter entfernte Linie heller als der diffus gestreute Untergrund. Diese Umverteilung von Intensität wird als Kikuchi-Band interpretiert. In Abbildung 2.7 sind die Prozesse, die zur Bildung von Kikuchi-Linien führen, schematisch dargestellt.

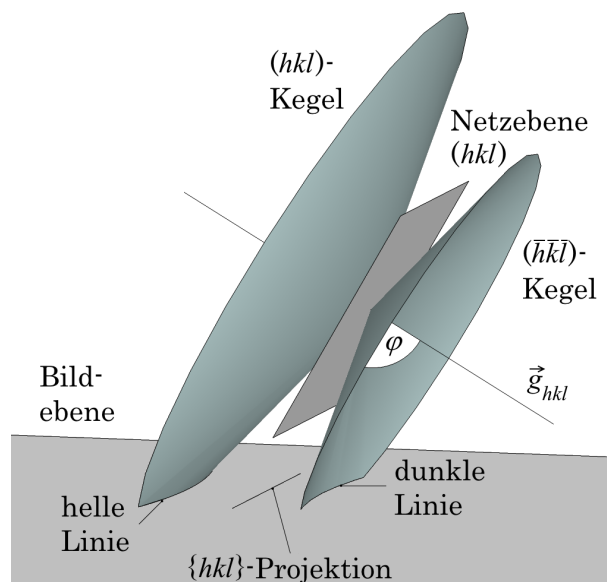


Abbildung 2.7 – Zur Entstehung von Kikuchi-Linien.

Kapitel 3

Elektronenmikroskopische Methoden

Ein Mikroskop ist ein optisches Gerät, mit dem sehr kleine Objekte aus geringer Entfernung stark vergrößert betrachtet werden können. Laut E. ABBES 1873 erschienenen Arbeit „Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung“, wird „die Unterscheidungsgrenze für centrale Beleuchtung doch niemals über den Betrag der ganzen [...] Wellenlänge des blauen Lichts um ein Nennenswerthes hinausgehen.“^[27] Um Objekte und Strukturen im nanoskaligen Bereich abbilden zu können, wird also ein Mikroskop benötigt, das andere Strahlung als das sichtbare Licht zur Bildgebung verwendet. Elektronen hoher Energie können solche Strukturen auf verschiedene Weisen abbilden.

Die in dieser Arbeit gezeigten transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit den folgenden drei Mikroskopen durchgeführt:

Philips CM 30-T Beschleunigungsspannung 300 kV, thermionische LaB₆-Kathode, Twin-Objektivlinse (Kippwinkelbereich $\pm 45^\circ$), Auflösungsvermögen 2,3 Å, EDX-System „Noran Systems Six“ mit SiLi-Detektor (Fa. Thermo Fisher Scientific), Elektronenenergieverlustspektrometer „PEELS“ (Fa. Gatan), MSC-CCD-Kamera 1024×1024 Pixel² (Fa. Gatan)

Philips CM 300-FEG UT Beschleunigungsspannung 300 kV, Schottky-Feldeffekt-Wolframkathode, Ultra Twin-Objektivlinse (Kippwinkelbereich $\pm 15^\circ$), Auflösungsvermögen 1,6 Å, EDX-System „Noran Systems Seven“ mit HPGe-Detektor (Fa. Thermo Fisher Scientific), „Gatan Image Filter“ (GIF), MSC-CCD-Kamera 2048×2048 Pixel² (Fa. Gatan)

JEOL JEM-ARM 200CF Beschleunigungsspannung 200 kV, kalte Feldeffekt-Wolframkathode, STEM- C_s -Korrektor (Fa. CEOS), Kippwinkelbereich $\pm 20^\circ$, EELS-Spektrometer „Enfina“ (Fa. Gatan), EDX-Spektrometer „JED-2300T“ (Fa. JEOL), ABF-Detektor (11–22 mrad), HAADF-Detektor (90–176 mrad)

Für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen standen die folgenden Geräte zur Verfügung:

Philips XL20 Beschleunigungsspannung 0–30 kV, thermionische Wolfram-Haar-nadelkathode, EDX-System „Voyager“ (Fa. Noran) mit SiLi-Detektor (Fa. Tracor), Sekundärelektronendetektor

JEOL JSM 6400F Beschleunigungsspannung 0–30 kV, kalte Feldeffekt-Wolframkathode, EDX-System „Voyager“ (Fa. Noran) mit HPGe-Detektor (Fa. Thermo Fisher Scientific), Sekundärelektronendetektor, Detektor für rückgestreute Elektronen

Zeiss Supra 55 Beschleunigungsspannung 0–20 kV, kalte Feldeffekt-Wolframkathode, EDX-System, Sekundärelektronendetektor, Detektor für rückgestreute Elektronen

3.1 Transmissionselektronenmikroskopie

3.1.1 Entwicklung

Die ersten Grundlagen für die Entwicklung der Elektronenmikroskopie wurden bereits Mitte des 19. Jahrhunderts gelegt, als J. PLÜCKER 1858 nachweisen konnte, dass Elektronen in einem Magnetfeld abgelenkt werden können. Dieses Wissen wurde von E. RIECKE genutzt, um 1891 die erste Linse, mit der Elektronenstrahlen fokussiert werden konnten, zu konstruieren.

1928 begannen M. KNOLL, E. RUSKA *et al.* in Berlin mit der Entwicklung eines Mikroskops, das Elektronenstrahlung zur vergrößerten Abbildung von Objekten nutzt. Ihre 1932 erschienene Arbeit „Das Elektronenmikroskop“ beschreibt zahlreiche verschiedene Methoden und Geometrien der Strahlerzeugung und –ablenkung.^[28] Die Autoren waren davon ausgegangen, durch die Verwendung von Teilchenstrahlung zur Bilderzeugung die Abbe-Auflösungsgrenze umgehen zu können, und kannten die 1927 erschienene Arbeit von DE BROGLIE zur Wellenlänge von Elektronen nicht.^[26] Da diese um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die von sichtbarem oder ultraviolettem Licht, konnte dennoch bereits im Folgejahr anhand der Untersuchung von Baumwollfasern eine bessere Auflösung als mit damals verfügbaren Lichtmikroskopen erreicht werden.

Ab 1935 entstanden in den USA, Kanada und dem Vereinigten Königreich weitere Elektronenmikroskope, das erste kommerziell erhältliche wurde jedoch 1939 in Deutschland von Siemens für die Firma IG Farben hergestellt. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde weltweit an der Weiterentwicklung der Elektronenmikroskopie gearbeitet. Ende der Sechziger Jahre sorgte A. V. CREWE mit der Entwicklung der Feldemissionskathode und ihrer Anwendung in Scanning-Transmissionselektronenmikroskopen für einen weiteren Sprung in der Entwicklung der modernen Elektronenmikroskopie.^[29] Mit diesem Aufbau konnten an Uran oder Thorium enthaltenden Molekülen auf einem dünnen Kohlenstofffilm erstmals einzelne Atome aufgelöst werden.^[30]

3.1.2 Aufbau

Das Funktionsprinzip und der grundlegende Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops entsprechen dem eines Durchlichtmikroskops. Aus einer *Elektronenquelle* werden Elektronen emittiert und durch eine ringförmige Anode beschleunigt. Das *Kondensorsystem* bündelt und fokussiert den Elektronenstrahl auf einen gewünschten Bereich der zu untersuchenden *Probe*.

Die Wechselwirkung des Strahls mit dem Material der Probe erzeugt verschiedene Beugungsphänomene sowie ein Bild mit verschiedenen Kontrasteffekten im ungebeugten Primärstrahl. Dieser durchquert nach dem Durchtreten der Probe das vergrößernde *Projektivsystem* aus zweiter Objektiv-, Zwischen- und

Projektivlinse. Das stark vergrößerte Bild wird, je nach Mikroskopmodell, auf einen Fluoreszenzschirm, für Elektronen empfindlichen photographischen Film oder einen CCD-Chip abgebildet.

Beleuchtungssystem

Im oberen Teil der Mikroskopsäule befindet sich die *Kathode*, die einen zeitlich und räumlich teilkohärenten Elektronenstrahl emittiert. Als Kathoden wurden historisch haarnadelförmige Wolframdrähte, heute vorwiegend lanzettenförmige Einkristalle aus LaB_6 , CeB_6 oder Wolfram verwendet. Die Emission der Elektronen erfolgt entweder durch Heizen der Kathode (*thermionischer Emitter*) oder durch Anlegen eines elektrischen Feldes (*Feldeffekt-Kathode*). Feldeffekt-Kathoden haben den Vorteil, bei niedrigeren Temperaturen betrieben zu werden als thermionische. Somit emittieren sie einen feineren Elektronenstrahl mit gemäß der Fermi-Dirac-Statistik engerer Energieverteilung.

Die emittierten Elektronen werden zunächst durch den *Wehnelt-Zylinder*, eine elektrostatische Linse, an der ein negatives Potential von bis zu 500 V anliegt, fokussiert, so dass nur Elektronen nahe der optischen Achse zur Bildgebung verwendet werden. An der Austrittsseite des Zylinders wird der Elektronenstrahl an seinem dünnsten Punkt (*erster Crossover*), der als virtuelle Elektronenquelle betrachtet wird, auf einen Durchmesser im μm -Bereich gebündelt. Der Elektronenstrahl wird anschließend an der ringförmigen Anode auf eine Energie im zwei- bis vierstelligen keV-Bereich in Richtung des Kondensorsystems beschleunigt. In Tabelle 3.1 sind einige Kenngrößen der verschiedenen Kathodentypen zusammengefasst.^[31]

Kondensorsystem

Unterhalb des Beleuchtungssystems befindet sich das aus zwei elektromagnetischen Linsen und einer Blende bestehende Kondensorsystem. Die Linsen dienen zum Einen der Variation der Strahlintensität, um Beschädigungen an empfindlichen Teilen der Probe zu vermeiden. Zum Anderen fokussieren sie den Elektronenstrahl auf die Probe, so dass der Probenbereich sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Vergrößerungen gut ausgeleuchtet ist.

Tabelle 3.1 – Ausgewählte Kenngrößen verschiedener Kathodentypen.

	Wolfram- Haarnadel	LaB₆- Lanzette	Schottky- FEG	kalte FEG
Austritts- arbeit φ /eV	4,5	2,7	2,8	4,5
Crossover-Durch- messer /nm	20000–50000	10000–20000	10–20	3–10
Betriebs- temperatur /K	2700	1700–1800	1800	300
Energie- breite ΔE /eV	1,0–2,0	0,5–1,0	0,5–1,0	0,2–0,3
Emissions- strom /μA	100–200	100–200	100–200	10–30
Emissionsstrom- dichte I_c /A cm⁻²	1–3	25	530	10 ⁵
Brillanz /A cm⁻² sr⁻¹	10 ⁵ –10 ⁶	10 ⁷	5·10 ⁸	10 ⁹

Die Kondensorblende liegt je nach Modell zwischen oder unter den beiden Linsen und fängt Randstrahlen ab. Zur Bestrahlung kleinster Bereiche der Probe können verschieden große Blenden in den Strahlengang eingeführt werden.

Elektromagnetische Linsen

Die elektromagnetischen Linsen des Transmissionselektronenmikroskops wirken als rotationssymmetrische Elektromagnete mit einem inhomogenen Magnetfeld \vec{B} und üben auf passierende Elektronen die *Lorentzkraft* \vec{F}_L aus:

$$\vec{F}_L = e_0 \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.1)$$

mit \vec{v} = Geschwindigkeitsvektor des Elektrons,
 \vec{B} = Vektor der magnetischen Kraftflussdichte.

Ein Elektron im Magnetfeld wird durch die Lorentzkraft aus seiner Flugbahn auf eine spiralförmige Bahn um die optische Achse des Mikroskops ausgelenkt. Physikalisch bedingt entsprechen alle Elektronenlinsen in ihrer Funktion optischen Sammellinsen. Eine Variation des durch die Linse fließenden Stroms bewirkt eine Änderung der magnetischen Kraftflussdichte und damit der Brennweite der Linse. Eine Kombination mehrerer Objektiv- und Projektivlinsen bewirkt eine bis zu 10^6 -fache Vergrößerung der Probe auf dem abbildenden System.

Probenhalter

In allen verwendeten Transmissionselektronenmikroskopen wird der Probenhalter durch eine seitlich angebrachte Vakuumschleuse zwischen die Polschuhe der Objektivlinsen in den Strahlengang eingeführt. Für alle Untersuchungen wurden analytische *Doppelkipphalter* verwendet, in denen die Probe um zwei Achsen senkrecht zur Einstrahlrichtung der Elektronen rotiert werden kann. Der maximal mögliche Kippwinkel des Probenhalters ist durch die Bauart der Objektivlinsen vorgegeben.

Bildaufnahme

Zur Betrachtung der transmissionselektronenmikroskopischen Abbildung der Probe in Echtzeit dient ein hochklappbarer Schirm mit einer Beschichtung aus mit Lanthanoid-Kationen dotiertem Zinksulfid, das durch Bestrahlung mit Elektronen zu grüner Fluoreszenz angeregt wird. Unterhalb dieses Schirms befinden sich – je nach Mikroskopmodell – eine oder mehrere Kameras, die das Abbild entweder auf für Elektronen empfindlichem Filmmaterial oder einem CCD- bzw. CMOS-Chip aufzeichnen.

3.1.3 Auflösungsvermögen

Das *Auflösungsvermögen* a eines bildgebenden Systems ist als derjenige Abstand zweier punktförmiger Objekte definiert, bei dem diese noch getrennt voneinander abgebildet werden können. Für eine ideale Linse, deren Auflösungsvermögen

nur durch die Beugung der jeweiligen Strahlen limitiert wird, gilt nach dem *RAYLEIGH-Kriterium*

$$a = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \beta} \quad (3.2)$$

mit n = Brechungsindex des Immersionsmediums,

β = halber Öffnungswinkel des Objektivs.

In Kapitel 2.2 wurde gezeigt, dass die de Broglie-Wellenlänge von Elektronen einer Energie von 300 keV 1,97 pm beträgt. Da das Immersionsmedium eines Transmissionselektronenmikroskops stets Vakuum ist ($n := 1$), besäße das Mikroskop bei einem hypothetischen Aperturwinkel von 90° eine maximal erreichbare Punktauflösung von 1,37 pm.¹ Aufgrund verschiedener *Abbildungsfehler* der Linsen wird das Auflösungsvermögen jedoch um etwa zwei Größenordnungen in den einstelligen Å-Bereich verschlechtert.²

3.1.4 Abbildungsfehler

Die wichtigsten Linsenfehler in der Mikroskopie, unabhängig von der Art der verwendeten Strahlung, sind die *sphärische* und *chromatische Aberration* sowie der *Astigmatismus*. In Abbildung 3.1 sind die Strahlengänge dieser Abbildungsfehler dargestellt.

Die sphärische Aberration wird auch *Öffnungsfehler* genannt und entsteht, wenn Strahlen mit einem großen Abstand zur optischen Achse von der Objektivlinse stärker fokussiert werden als achsnahe Strahlen. Ein punktförmiges Objekt P wird so als Scheibe mit dem Radius Δr_s abgebildet, der sich als Produkt der dritten Potenz des Aperturwinkels β und des *sphärischen Aberrationskoeffizienten* C_s ergibt:

$$\Delta r_s = C_s \cdot \beta^3. \quad (3.3)$$

¹Zum Vergleich: Ein Lichtmikroskop mit blauem Licht einer Wellenlänge von 380 nm ist auf ein Auflösungsvermögen von 232 nm beschränkt.

²Wären Linsen für sichtbares Licht ebenso stark von Abbildungsfehlern betroffen, würden sie keine bessere Auflösung erzielen als das bloße menschliche Auge.

Dieser Abbildungsfehler kann minimiert werden, indem entweder der Aperturwinkel klein gewählt wird – was sich jedoch gemäß Gleichung (3.2) zu Lasten des Auflösungsvermögens auswirkt – oder der Aberrationskoeffizient mittels eines C_s -Korrektors (siehe Kapitel 3.1.5) reduziert wird.

Die chromatische Aberration oder *Farbfehler* ist eine Konsequenz von zeitlich nicht kohärenter Strahlung oder inelastischer Wechselwirkung zwischen Strahl und Probe. Elektronen unterschiedlicher Wellenlänge („Farbe“) werden von der Objektivlinse verschieden stark fokussiert. Der Radius der abgebildeten Scheibe Δr_c berechnet sich zu

$$\Delta r_c = C_c \cdot \beta \cdot \frac{\Delta E}{E} \quad (3.4)$$

mit C_c = chromatischer Aberrationskoeffizient,
 $\frac{\Delta E}{E}$ = relative Energiebreite der Elektronen.

Auch dieser Abbildungsfehler kann mit Hilfe eines C_c -Korrektors oder durch Verwendung streng monochromatischer Elektronenstrahlung reduziert werden.

Astigmatismus folgt aus der Tatsache, dass reale Linsen niemals exakt rotationssymmetrisch sind. Strahlen in unterschiedlichen Ebenen parallel zur optischen Achse werden von der Objektivlinse in unterschiedlichen Brennpunkten P_A und P_B fokussiert. Der Radius Δr_a der resultierenden Scheibe berechnet sich zu

$$\Delta r_a = \Delta f_a \cdot \beta \quad (3.5)$$

mit Δf_a = Differenz der Linsenbrennweiten.

Der Astigmatismus kann mittels eines um die optische Achse angebrachten elektrostatischen oder –magnetischen *Stigmators* kompensiert werden.

3.1.5 Korrektur von Linsenfehlern

Besonders für die Abbildung atomar feiner Objekte wie etwa Grenzflächen stellen diese Linsenfehler ein großes Problem dar, da sie zu Artefakten in Folge von

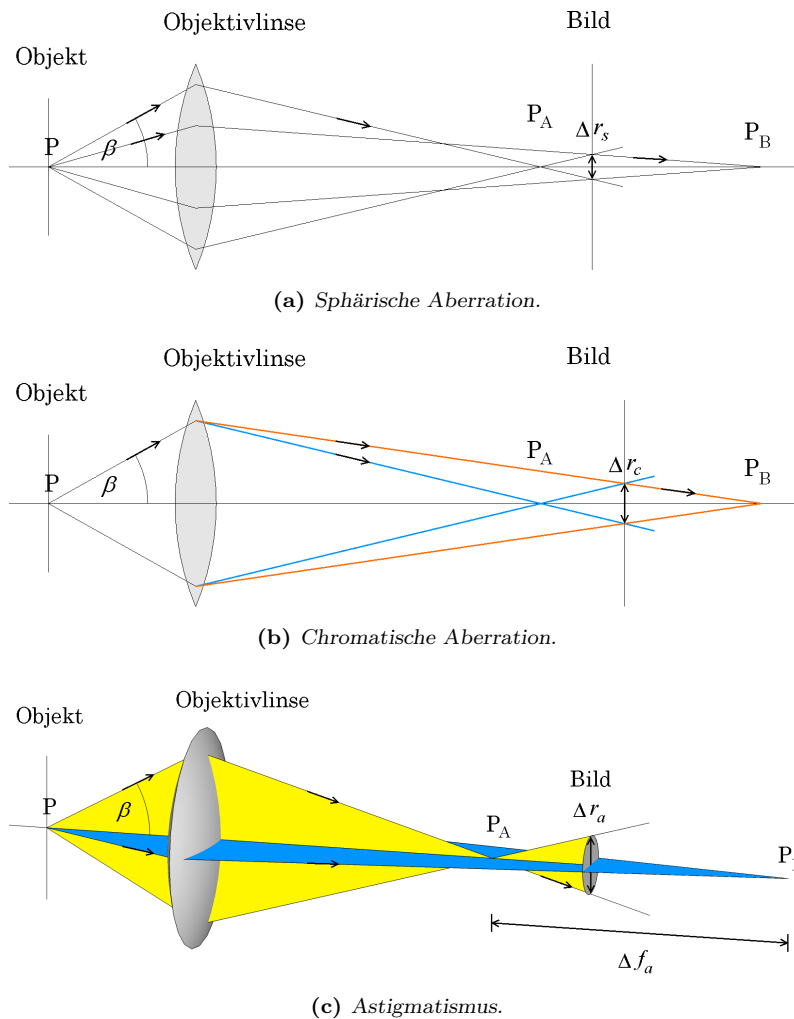


Abbildung 3.1 – Strahlengänge der wichtigsten Linsenfehler.

Kontrastdelokalisationen führen und damit die Interpretation der Aufnahme erschweren können. Lange Zeit waren aufwändige Hilfsmittel wie Elektronenholographie, Rekonstruktion von Fokuserien oder eine Erhöhung der Elektronenenergie bis in den MeV-Bereich nötig, um solche Objekte mit hinreichender Auflösung abbilden zu können.^[32]

O. SCHERZER zeigte 1936 in seiner Arbeit „Über einige Fehler von Elektronenlinsen“, dass sich die sphärische und die chromatische Aberration nicht vermeiden lassen.^[33] Bereits elf Jahre später konnte er jedoch theoretisch beweisen, dass beide Linsenfehler mit einer Kombination aus elektrostatischen

oder magnetischen Multipolelementen *korrigiert* werden können.^[34] Die dazu notwendigen technischen Mittel waren zum damaligen Zeitpunkt noch nicht verfügbar. 1964 bewies H. DELTRAP die praktische Durchführbarkeit der Korrektur der sphärischen Aberration mittels eines Systems aus Quadrupolen und Oktopolen, allerdings anhand einer einfachen elektronenoptischen Konstruktion anstelle eines Elektronenmikroskops.^[35]

Im Laufe der 1980er Jahre veröffentlichte H. ROSE zahlreiche Arbeiten, wie die sphärische Aberration in einem Elektronenmikroskop mit Hilfe von Sextupolen und Transferlinsen korrigiert werden könnte.^[36,37] Das erste Mikroskop, in dem ein solches Korrektorsystem zum Einsatz kam, war ein von M. HAIDER und J. ZACH vorgestelltes Rasterelektronenmikroskop mit sehr niedriger Beschleunigungsspannung, das einer Korrektur des Linsenfehlers bedurfte, um eine nennenswerte Auflösung zu erreichen.

1998 stellten HAIDER *et al.* ein Transmissionselektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV vor, dessen Punktauflösung durch die Korrektur der sphärischen Aberration von 2,4 Å auf 1,3 Å verbessert werden konnte.^[38] Unabhängig davon konstruierten O. KŘIVÁNEK *et al.* ein reines Scanning-Transmissionselektronenmikroskop, in dem der Strahldurchmesser mittels eines Systems aus jeweils sechs Quadrupol- und Oktopollinsen auf unter 1 Å, also unter den Durchmesser eines Atoms, gesenkt werden konnte.^[39]

Beiden Verfahren zur Korrektur ist gemein, dass sie die *positive* sphärische Aberration der Objektiv- (HAIDER) bzw. zweiten Kondensorlinse (KŘIVÁNEK) durch eine – bei korrekter Anregung der Multipole – entsprechende *negative* Aberration ausgleichen. Dadurch kann der Aberrationskoeffizient C_s effektiv auf Null gesenkt werden. Dies ermöglicht es, den Aperturwinkel des Objektivs β zu erhöhen, was die erreichbare Punktauflösung gemäß Gl. (3.2) verbessert. Für $C_s \neq 0$ würde jede Vergrößerung des Winkels nach Gl. (3.3) zu einer überproportionalen Verschlechterung der Auflösung durch die sphärische Aberration führen.

Nach der sphärischen Aberration stellt die chromatische Aberration den zweiten Hauptgrund für die schlechte Auflösung von Elektronenlinsen dar. Der C_c -Korrektor wurde erst zu Beginn der 2000er Jahre vorgestellt – Ende 2015

existieren weltweit bereits etwa 400 mit einem C_s -Korrektor ausgestattete Elektronenmikroskope, jedoch in Jülich und Berkeley, Kalifornien erst zwei mit einem C_c -Korrektor. Dieser entspricht in seiner Funktionsweise einem *Wienfilter*, in dem nur Elektronen einer bestimmten Energie ($\hat{=}$ Geschwindigkeit) eine Blende passieren können. Weist ein Elektron eine höhere oder niedrigere Energie auf, überwiegt der Einfluss der Lorentzkraft bzw. der elektrostatischen Anziehung im Plattenkondensator, so dass das Elektron auf die Blende gelenkt wird. In Abbildung 3.2 ist das Prinzip des Wienfilters gezeigt.

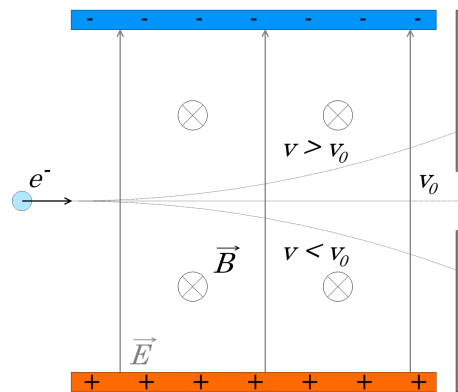


Abbildung 3.2 – Funktionsweise eines Wienfilters zur Korrektur der chromatischen Aberration.

3.1.6 Betriebsmodi

In der Transmissionselektronenmikroskopie wird zwischen dem Abbildungs- und dem Beugungsmodus unterschieden. Ersterer erzeugt ein Abbild des Primärstrahls nach Wechselwirkung der Probe auf dem bildgebenden System, während im Beugungsmodus die von der Probe Bragg-gebeugten Strahlen fokussiert und abgebildet werden. In Abbildung 3.3 sind die Strahlengänge der beiden Modi gezeigt.

Abbildungsmodus

Im *Abbildungsmodus* werden parallel zur optischen Achse verlaufende Elektronenstrahlen durch die Objektivlinse mit einer 20- bis 50-fachen Vergrößerung

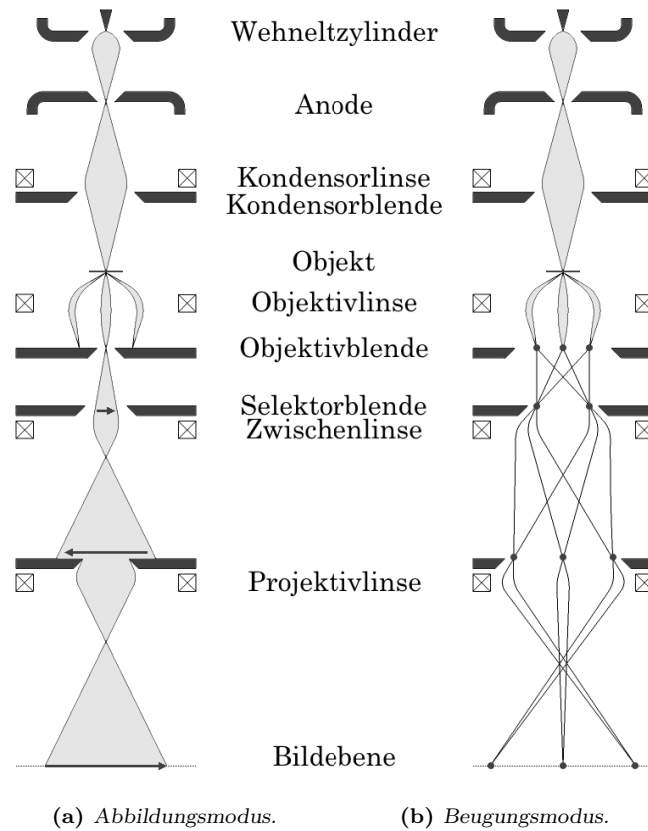


Abbildung 3.3 – Betriebsmodi der Transmissionselektronenmikroskopie.

in der ersten Bildebene fokussiert. Das entstandene *Hellfeldbild* wird durch eine Kombination von *Zwischen-* und *Projektivlinse* weiter vergrößert und auf dem Fluoreszenzschirm bzw. der Kamera abgebildet. Die Gesamtvergrößerung wird durch eine Variation der kombinierten Linsenströme eingestellt. Abbildung 3.4 stellt den Strahlengang im Abbildungsmodus dar.

Die Hellfeldabbildung beinhaltet verschiedene Kontraste unterschiedlichen Ursprungs:

- Elektronen werden von Atomen mit unterschiedlicher Ordnungszahl Z verschieden stark gestreut. Der *Streumassen-* oder *Z-Kontrast* ist relativ gering und überwiegt vor allem bei amorphen Materialien.
- Verschieden dicke Probenbereiche werden mit unterschiedlichem Kontrast

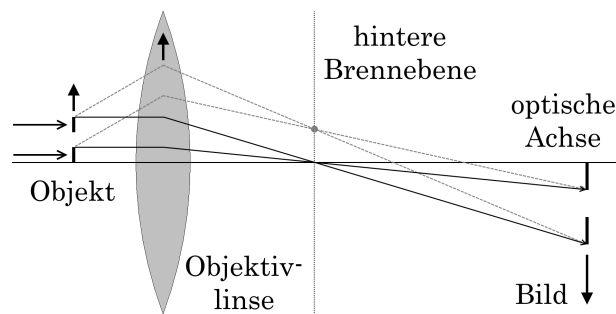


Abbildung 3.4 – Strahlengang im Abbildungsmodus (ausgezogene Linie: Hellfeldabbildung, gestrichelte Linie: Beugungsreflexe).

abgebildet (*Dickenkonturen*).

- An gekrümmten Probenbereichen, die stellenweise die Bragg-Bedingung erfüllen, werden *Biegekonturen* beobachtet.
- Kristalline Proben schwächen den Primärstrahl durch Beugungsphänomene in ihrem Inneren in seiner Intensität, so dass stark beugende Probenbereiche dunkler erscheinen (*Beugungs- oder Bragg-Kontrast*). Durch Einsetzen einer Objektiv- oder Kontrastblende können weitere Beugungsreflexe unmittelbar hinter der Objektivlinse abgefangen, anstatt wieder mit dem Primärstrahl zusammengeführt zu werden. Dies erhöht den Kontrast kristalliner Probenbereiche stärker als den amorpher Stellen.

Wird anstelle des Primärstrahls ein Bragg-Reflex zur Bildgebung verwendet, entsteht eine *Dunkelfeldabbildung*.³ In dieser erscheinen jene Bereiche der Probe hell, für die die Bragg-Bedingung des gewählten Reflexes erfüllt ist. Für eine „echte“ Dunkelfeldabbildung wird der Elektronenstrahl oberhalb der Probe verkippt und der ausgewählte Reflex in der optischen Achse des Mikroskops fokussiert. Wird die Objektivblende aus der optischen Achse heraus verschoben, so dass sie nur den gewählten Reflex durchlässt, handelt es sich um eine „falsche“ Dunkelfeldabbildung. Abbildung 3.5 zeigt einen schematischen Vergleich der verschiedenen Abbildungsmodi.

³Der Name rührt daher, dass im Gegensatz zur Hellfeldabbildung das Vakuum dunkel erscheint.

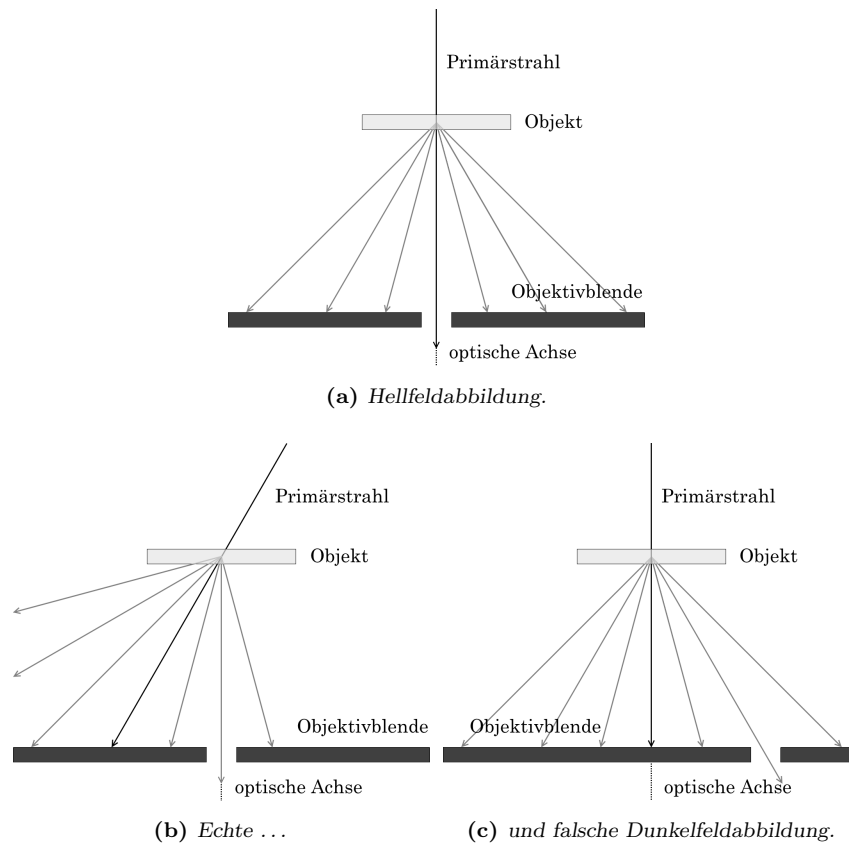


Abbildung 3.5 – Abbildungsmodi des Transmissionselektronenmikroskops.

Beugungsmodus

Bragg-gebeugte Strahlen in der Probe werden in der hinteren Brennebene des Mikroskops fokussiert. Das dort entstandene *Beugungsbild* kann, mit der Zwischenlinse vergrößert, auf dem Fluoreszenzschirm oder einer Kamera abgebildet werden. Um scharfe Beugungsreflexe zu erhalten, wird ein breiter, paralleler Elektronenstrahl benötigt. Je nach Heterogenität der Probe kann es daher nötig sein, mit Hilfe verschieden großer *Beugungs-* oder *Selektorblenden*, die in die erste Zwischenbildebene eingesetzt werden, einen Probenbereich von $1\ \mu\text{m}$ oder geringerem Durchmesser auszuwählen.

Beugung mit konvergentem Elektronenstrahl Im Falle der Beugung mit parallelem Elektronenstrahl (SA(E)D, von engl. *selected area (electron) diffrac-*

tion) wird die Größe des beleuchteten Probenbereichs vom Durchmesser der Selektorblende bestimmt. Da dieser selten unter $0,5 \mu\text{m}$ liegt, ist es nicht möglich, mit Hilfe dieser Methode gezielt Beugungsinformationen aus nanoskaligen Probenbereichen zu gewinnen. Wird stattdessen ein konvergenter Strahl zur Beugung verwendet (CBED, von engl. *convergent beam electron diffraction*),⁴ kann der Strahldurchmesser mit Hilfe der Kondensorblende und -linsen auf unter 100 nm reduziert werden.

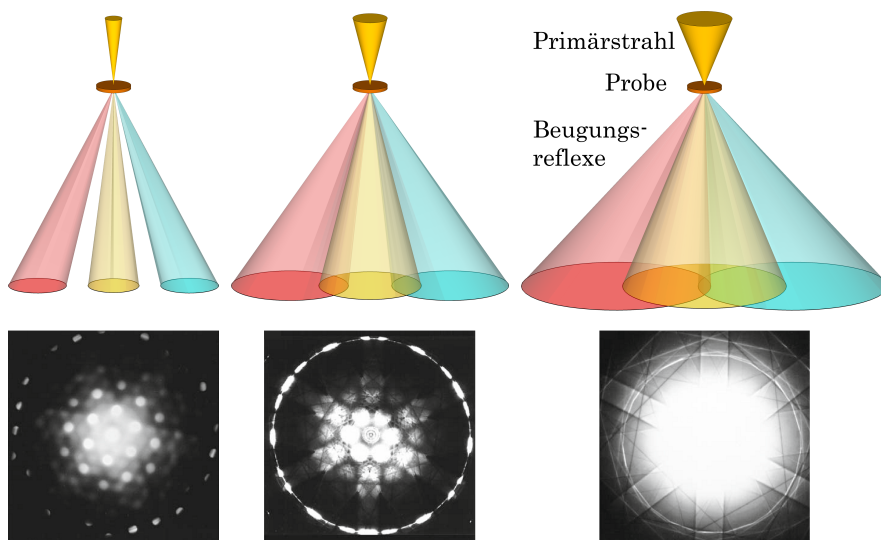


Abbildung 3.6 – Mit unterschiedlichen Konvergenzwinkeln aufgenommene Kossel-Möllenstedt- bzw. Kossel-Beugungsmuster.^[26]

Zusätzlich zur verbesserten Ortsauflösung hat die CBED den Vorteil, zusätzliche Informationen über die Kristallstruktur zu liefern. Anstelle scharfer Reflexe, die näherungsweise einen ebenen Schnitt durch die nullte Laue-Zone des reziproken Gitters bilden (siehe Kapitel 2.2.4), werden durch CBED Beugungsscheiben abgebildet, die – eine ausreichende Probendicke vorausgesetzt – zahlreiche aus höheren Laue-Zonen stammende Kontraste enthalten. Mit Hilfe der CBED ist es möglich, Aussagen über die dreidimensionale Struktur und Dicke der Probe sowie Gitterspannungen, Polarität und Valenzelektronenverteilung des Materials zu treffen.^[26]

⁴Die CBED wurde bereits 1938 von W. KOSSEL und G. MÖLLENSTEDT entwickelt und ist die am längsten bekannte Methode der Elektronenbeugung.^[40]

Der Durchmesser der Beugungsscheiben hängt vom Konvergenzwinkel α des Primärstrahls ab. Überlappen die Scheiben einander nicht, wird das Beugungsmuster als *Kossel-Möllenstedt-Muster* bezeichnet, überlappen sie einander teilweise oder vollständig, wird es *Kossel-Muster* genannt. Durch die Interferenz einander stark überlappender Beugungsscheiben können auch Kikuchi-Linien (siehe Kapitel 2.2.6) abgebildet werden. In Abbildung 3.6 ist der Zusammenhang zwischen Konvergenzwinkel und erhaltenem Beugungsmuster anhand von Kossel-Möllenstedt- bzw. Kossel-Mustern von elementarem Aluminium in Blickrichtung $\langle 111 \rangle$ dargestellt.

3.1.7 Annular Dark Field imaging

Annular Dark Field imaging (ADF) ist ein Abbildungsverfahren, das vor allem, aber nicht ausschließlich in reinen Scanning-Transmissionselektronenmikroskopen angewendet werden kann und seit einigen Jahren die Methode der Wahl zur atomar aufgelösten Abbildung von Objekten darstellt. Sie beruht auf der elastischen, inkohärenten Streuung des Elektronenstrahls am Objekt und zeichnet sich durch eine hohe Punktauflösung, einen von der Zusammensetzung des Materials abhängigen Bildkontrast und eine einfache Interpretierbarkeit aus.^[41–43]

Zur Abbildung wird das Objekt im Scanning-Modus beleuchtet. Die transmittierte Gesamtintensität wird von einem oder mehreren Detektoren registriert und zur Bildgebung als Funktion der Position des Primärelektronenstrahls in zwei Dimensionen dargestellt. An verschiedenen Stellen der Probe transmittierte Strahlung weist keine zeitliche Kohärenz mehr auf und kann darum nicht miteinander interferieren. Anders als die *kohärente Abbildung* der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie ist die entstehende *inkohärente Abbildung* weniger stark von dynamischen Beugungseffekten im Inneren des Materials oder von verschiedenen Parametern der Abbildung bestimmt.⁵ Neben einer einfacheren Interpretierbarkeit führt dies auch zu einer verbesserten Auflösung – bereits 1896 beschrieb LORD RAYLEIGH, dass durch inkohärente Abbildung eine bis zu

⁵So kann es beispielsweise nicht zu einer Umkehr des Bildkontrasts durch Variation der Probendicke oder des Defokus kommen.

zweimal bessere Punktauflösung erreicht werden kann als durch kohärente.^[44]

Je nach Form und Position der Detektoren überwiegen verschiedene Kontraste. Ein scheibenförmiger Detektor in der optischen Achse zeichnet neben dem ungestreuten Primärstrahl auch durch Bragg-Beugung um kleine Winkelbeträge gestreute Strahlen auf. Das entstehende Bild weist hauptsächlich Beugungskontraste auf, während die Ordnungszahl der im Objekt vorhandenen Atome nur mit $Z^{2/3}$ in den Bildkontrast eingeht. Ein ringförmiger Detektor, der die optische Achse auslässt, detektiert auch die im Sinne der *Rutherford-Streuung* an den Atomkernen um größere Winkelbeträge gestreuten Elektronen. In der resultierenden *annular dark field*-Abbildung (engl. *annular*: ringförmig) überwiegt der Materialkontrast, da praktisch keine Bragg-Reflexe detektiert werden. Die Potenz, in der Z in den Kontrast einer solchen Abbildung eingeht, liegt je nach Winkelbereich des Detektors zwischen 1,5 und 2. Die Funktionsweise und verschiedene Detektorgeometrien sind in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt.

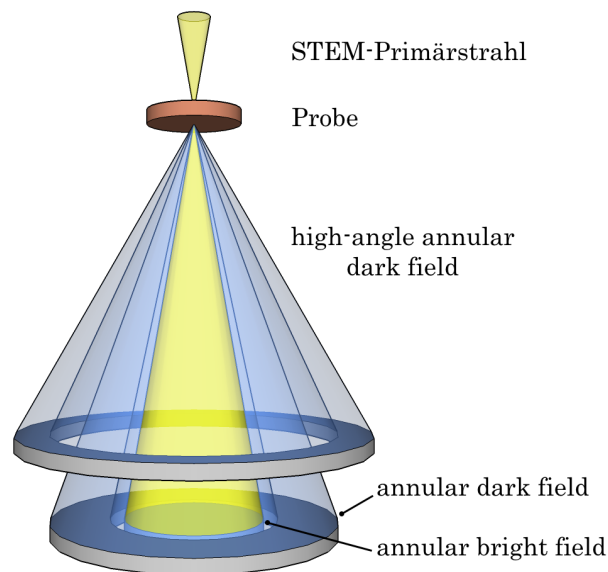


Abbildung 3.7 – Funktionsweise und Detektorgeometrien verschiedener Arten inkohärenter Abbildung.

Die ADF-Abbildung wurde bereits im ersten, 1968 von CREWE *et al.* konstruierten, reinen Scanning-Mikroskop zur Abbildung einzelner Atome eingesetzt.^[45] Im Laufe der 1980er und 1990er Jahre erschienen zahlreiche Arbei-

ten, u. a. von S. J. PENNYCOOK und P. D. NELLIST, die sich die Vorzüge der ADF-Abbildung beispielsweise bei der Untersuchung dotierter Halbleiter zu Nutze machten. Die Empfindlichkeit der ADF-Abbildung zur Detektion einzelner schwerer Atome ist um einen Faktor $10^5 - 10^6$ höher als die der EDX-Spektroskopie und ermöglichte es PENNYCOOK *et al.* bereits 1984, Antimon und Bismut in Konzentrationen von unter 1 at. % in Silicium abzubilden.^[46,47]

Quantitative ADF-Abbildung

Ist die genaue Zusammensetzung (mittlere Ordnungszahl) einzelner Atomsäulen eines Materials bekannt, kann aus dem relativen Bildkontrast hochaufgelöster ADF-Aufnahmen die relative mittlere Ordnungszahl anderer Säulen bestimmt werden. Diese Technik wird seit Mitte der 2000er Jahre vor allem angewendet, um die Zusammensetzung und Schichtdicke funktionaler Materialien wie $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ - SrTiO_3 ^[48] oder $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ - GaN ^[49] zu ermitteln.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die *Rasterelektronenmikroskopie* (REM oder SEM von engl. *scanning electron microscopy*) wird im Gegensatz zur TEM vor allem zur Untersuchung von Festkörperoberflächen genutzt. Gegenüber der Lichtmikroskopie weist die REM eine bessere Schärfentiefe und ein bis zu 250-fach größeres Auflösungsvermögen auf.^[31]

Das erste Elektronenmikroskop, das einen fein fokussierten Elektronenstrahl zur Abtastung einer Oberfläche nutzte, wurde 1937 von M. VON ARDENNE entwickelt, um den Einfluss der chromatischen Aberration (siehe Kapitel 3.1.4) auf die Qualität der Abbildung zu minimieren.^[50] Im Laufe der 1950er und 1960er Jahre wurde das Konzept der REM von den Gruppen um V. A. ZWORYKIN und C. W. OATLEY in Cambridge, Kalifornien weiterentwickelt. Das erste kommerzielle Rasterelektronenmikroskop wurde 1965 unter dem Namen „Stereoscan“ an die Firma DuPont ausgeliefert.^[51]

Aufbau

In Abbildung 3.8 ist der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops gezeigt. Der strahlerzeugende Teil ähnelt dem eines Transmissionselektronenmikroskops; die Beschleunigungsspannung liegt allerdings in der Regel zwischen 5 und 30 kV und der Elektronenstrahl wird mit Hilfe von Ablenkspulen rasterförmig über einen Bereich der Probenoberfläche geführt.

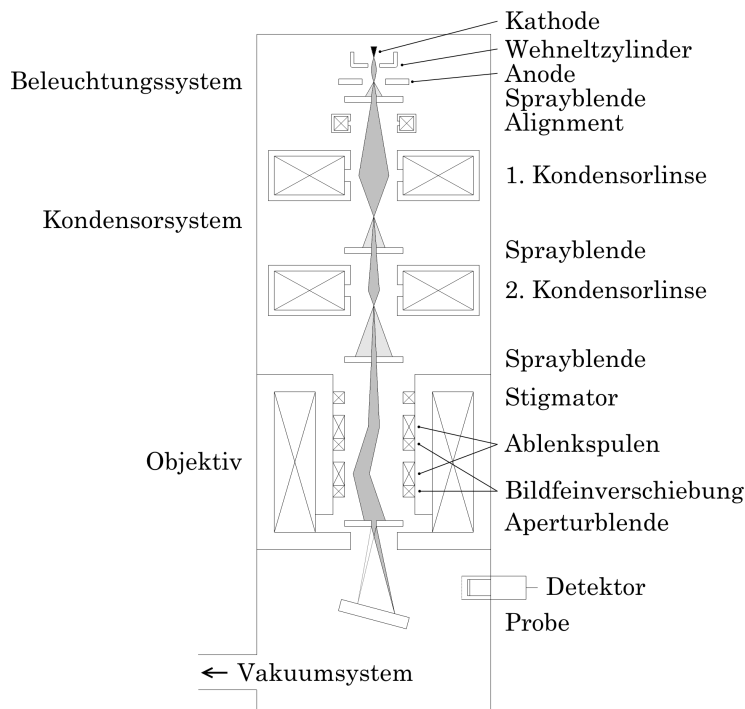


Abbildung 3.8 – Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

Signale

Elastische sowie inelastische Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen (PE) und dem Probenmaterial umfassen einen Volumenbereich, der als *Anregungsbirne* bezeichnet wird und dessen Größe vom Material der Probe sowie von der Beschleunigungsspannung des Mikroskops abhängt. Mit zunehmender Ordnungszahl und abnehmender Beschleunigungsspannung nimmt auch das Wechselwirkungsvolumen ab. Die Wechselwirkungen erzeugen verschiedene Signale,

die vom Rasterelektronenmikroskop zur Charakterisierung der Probe ausgewertet werden. Sie sind in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt.

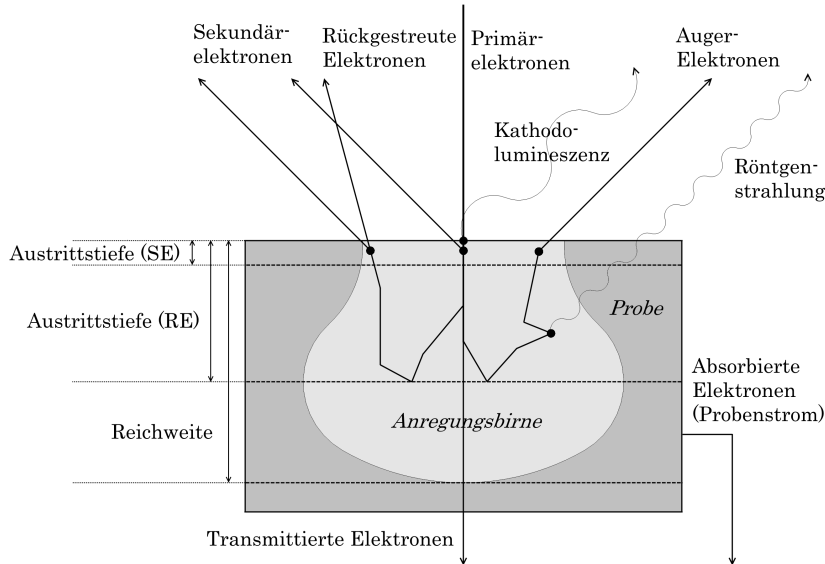


Abbildung 3.9 – Durch Wechselwirkung von Primärelektronen und Probe erzeugte Signale in der Rasterelektronenmikroskopie.

Rückgestreute Elektronen Durch elastische Einfach- oder Mehrfachstreuung an den Atomen des Probenmaterials können PE um große Winkel beträge gestreut werden. Da Elektronen an schweren Atomen stärker gestreut werden als an leichten, weisen die resultierenden *Rückstreuelektro-nen* (RE) einen Z- oder Materialkontrast auf (vgl. Kapitel 3.1.7). Dies ermöglicht Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Materials. Die Energie der RE liegt im Bereich der PE-Energie, ihre *Austrittstiefe* – je nach Probenmaterial und Beschleunigungsspannung – zwischen 0,05 und 6 μm . Da die RE die Probe weit entfernt vom Auftreffort des Primärstrahls wieder verlassen können, ist die erzielte Ortsauflösung relativ schlecht.

Sekundärelektronen Durch inelastische Wechselwirkung können (auch bereits mehrfach elastisch gestreute) PE Atome in der Probe ionisieren und *Sekundärelektronen* freisetzen. Diese haben eine Energie von ca. 50 eV und darum eine geringe Austrittstiefe von 5 – 50 nm. Die Häufigkeit, mit der sie

detektiert werden, hängt vor allem von der Orientierung der betreffenden Oberfläche zum Detektor ab (*Flächenneigungskontrast*) und erzeugt den charakteristischen plastischen Eindruck von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Kathodolumineszenz und Auger-Elektronen Durch Rekombination eines SE mit einem Elektronenloch im Valenzband können zum Einen Photonen einer Wellenlänge im sichtbaren oder infraroten Bereich (*Kathodolumineszenz*), zum Anderen Valenzelektronen mit geringer Energie (*Auger-Elektronen*) emittiert werden.

Röntgenstrahlung Inelastische Streuung eines PE am Coulombfeld eines Atomkerns kann zur Emission von Röntgen-Bremsstrahlung führen. Wird durch das PE ein kernnahes Elektronen aus einem Atom herausgelöst, kann durch die Relaxation des entstandenen angeregten Zustands auch Röntgenstrahlung emittiert werden, deren Energie charakteristisch für die elektronische Struktur des Atomkerns ist. Diese Röntgenstrahlung kann genutzt werden, um die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials zu bestimmen (siehe Kapitel 3.3.1).

3.3 Spektroskopische Methoden

Die meisten modernen Elektronenmikroskope sind mit einem oder mehreren spektroskopischen Zusatzteilen ausgestattet, um neben der Abbildung und Beugung auch Untersuchungen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Materials durchführen zu können. Die beiden gebräuchlichsten Methoden unter diesen sind die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, von engl. *energy-dispersive X-ray analysis*) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, von engl. *electron energy loss spectroscopy*). Beide beruhen auf der inelastischen Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe.

Wird ein Festkörper mit Elektronen hoher Energie beschossen, kommt es an seiner Oberfläche sowie in seinem Volumen zu *elastischer* und *inelastischer Streuung*. Elastische Streuung tritt auf, wenn das PE mit dem Coulombfeld eines Atomkerns in der Probe wechselwirkt. Je nach Nähe zum Kern wird es unter

einem Winkel von $10 - 100 \text{ mrad}$ ($\cong 0,57 - 5,7^\circ$) gestreut. Der Energieverlust bei dieser Wechselwirkung ist vernachlässigbar gering; es kommt allenfalls zur Anregung von Gitterschwingungen.

Inelastische Streuung wird durch eine Wechselwirkung mit der Elektronenhülle eines Atoms verursacht, bei der das PE einen wahrnehmbaren Anteil seiner Energie weitergibt. Ein Valenzelektron im Festkörper kann auf diese Weise in das Leitungsband oberhalb der Fermi-Grenze E_F oder in das Ionisationskontinuum oberhalb der Vakuumenergie E_{Vak} angeregt und als SE emittiert werden. In beiden Fällen resultiert nur ein gering angeregter elektronischer Zustand des Atoms. Durch die Relaxation in einen energetisch günstigeren Zustand wird nur wenig Energie in Form von Wärme oder elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren oder infraroten Bereich frei. Wird das Atom durch Wechselwirkung des PE mit einem kernnahen Elektron in einen energetisch hoch angeregten oder ionisierten Zustand versetzt, setzt die Relaxation eine entsprechend größere Energiemenge in Form von Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen frei. In Abbildung 3.10 sind verschiedene Anregungsprozesse von kernnahen (links) und Valenzelektronen (Mitte) sowie Relaxationsprozesse schematisch dargestellt.

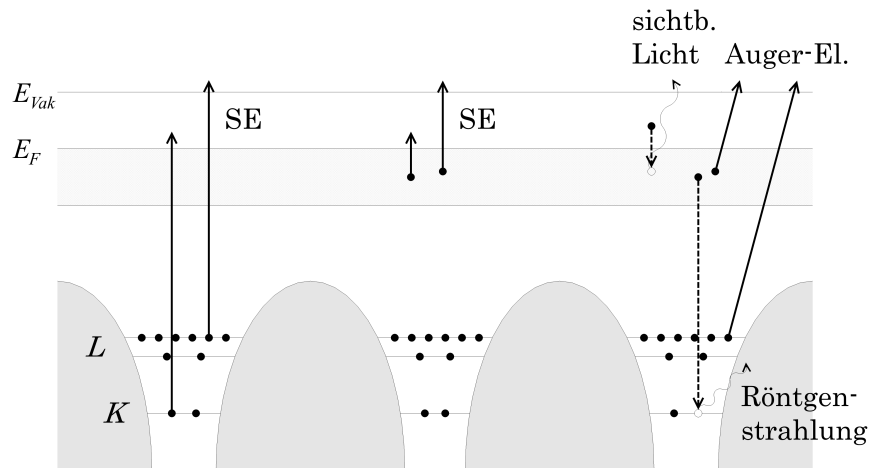


Abbildung 3.10 – Durch inelastische Wechselwirkung hervorgerufene Anregungs- und Relaxationsprozesse.

EDX analysiert die spektrale Zusammensetzung der auf diese Weise emittierten Röntgenstrahlung, um Informationen über die chemische Zusammen-

setzung zu erhalten. EELS ist eine Spektroskopie des Primärprozesses, die die Energieverteilung des ursprünglich monoenergetischen Primärelektronenstrahls nach der Wechselwirkung mit der Probe untersucht. Beide Methoden haben individuelle Eigenschaften und Vorzüge, die im Folgenden kurz beschrieben werden soll.

3.3.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Energie, die durch die Relaxation eines energetisch angeregten Elektrons in Form von Röntgenstrahlung frei wird, ist charakteristisch für die elektronische Struktur des Teilchens und damit für das Element. Der Übergang, der die Emission auslöst, erhält eine Bezeichnung, die von den energetischen Zuständen, die sowohl das emittierte als auch das relaxierende Elektron vor dem Ionisationsprozess besetzten, bestimmt wird. Für erlaubte Übergänge gilt die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$. Röntgenstrahlung, die durch die Relaxation eines Elektrons aus dem niedrigsten Energieniveau der L-Schale ($n=1, l=-1$) auf die K-Schale ($n=0, l=0$) frei wird, erhält beispielsweise die Bezeichnung $K\alpha_1$. Abbildung 3.11 zeigt die Benennung zahlreicher elektronischer Übergänge und der durch sie emittierten Röntgenstrahlung.

Energie und Intensität der Röntgenstrahlen werden von einem Detektor registriert und als *EDX-Spektrum* ausgegeben, das qualitative und quantitative Informationen über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probenstelle enthält. Nach der Formel von G. CLIFF und G. W. LORIMER sind die integrierten Peakintensitäten proportional zu den Konzentrationen der Elemente:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{k_A}{k_B} \frac{I_A}{I_B} \frac{M_B}{M_A} \quad (3.6)$$

- mit c_i = Konzentration des Elements i ,
 k_i = Cliff-Lorimer-Konstante des Elements i ,
 I_i = integrierte Peakintensität des Elements i ,
 M_i = Molmasse des Elements i .

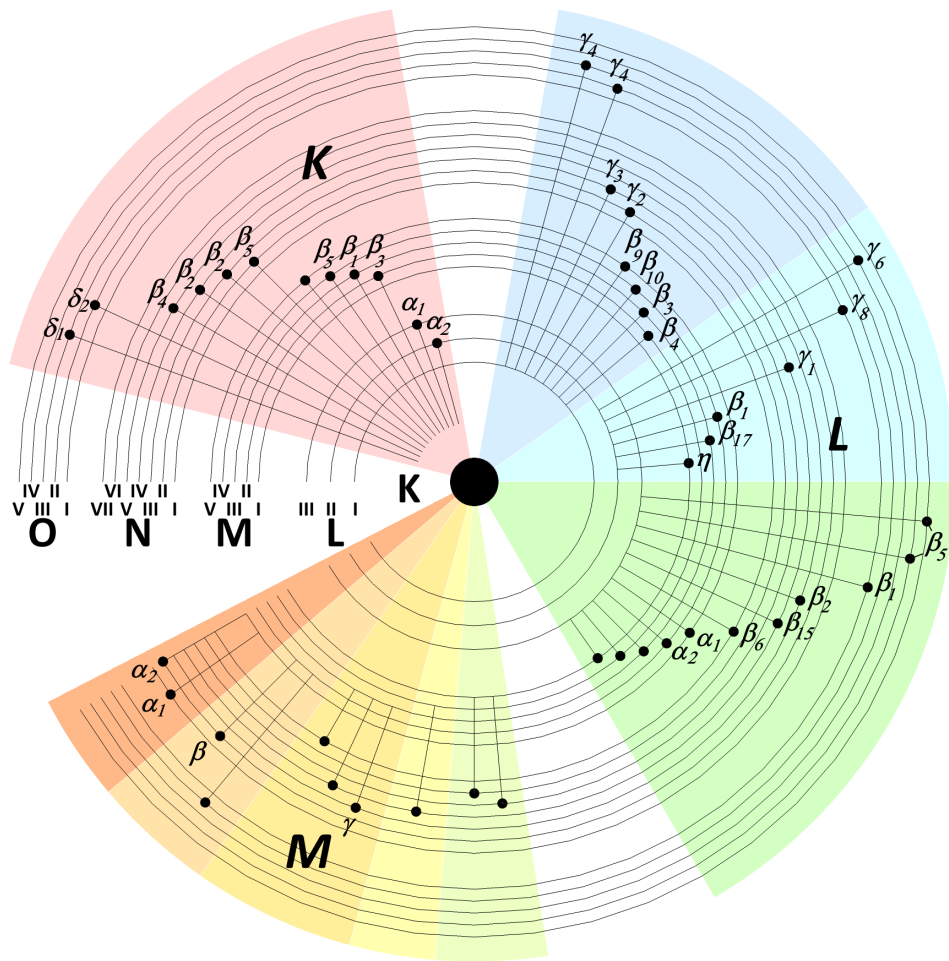


Abbildung 3.11 – Nomenklatur verschiedener elektronischer Übergänge und der durch sie emittierten Röntgenstrahlung.

Wird der Elektronenstrahl in einem REM oder Scanning-TEM rasterförmig über die Probe geführt, ist es möglich, nicht nur an ausgewählten Probenstellen EDX-Spektren aufzunehmen, sondern die Intensitäten einzelner Elementpeaks entlang einer Linie zu bestimmen (*Linescan*) oder in zwei Dimensionen orts aufgelöst als Farbinformation darzustellen (*spectral imaging* oder *elemental mapping*).

Die EDX-Spektroskopie ist die gängigste Methode für eine qualitative und quantitative Untersuchung der Zusammensetzung eines Materials im Transmissionselektronenmikroskop, da sie einen geringen apparativen Aufwand erfordert

und die Spektren einfach computergestützt ausgewertet werden können. Da der Detektor nur einen geringen Raumwinkel einnimmt, ist die Detektionseffizienz der in alle Richtungen emittierten Röntgenstrahlen mit ca. 10 % gering. Die Ortsauflösung moderner Systeme liegt zwischen 2 und 10 nm und es können Konzentrationen von ca. 0,2 at.% zuverlässig nachgewiesen werden.

3.3.2 Elektronenenergieverlustspektroskopie

In der EELS werden die Elektronen des Primärstrahls nach dem Durchtritt durch die Probe mittels eines Elektronenprismas nach ihrer Energie aufgetrennt und von einem Detektor registriert. Da ein Großteil der Elektronen die Probe ohne inelastische Wechselwirkung passiert hat, liegt im Spektrum ein intensiver *zero-loss-Peak* ohne Energieverlust vor. Anregungen der Valenzelektronen erzeugen *low-loss-Peaks* im Bereich von 4 bis 40 eV. Diese weisen eine Feinstruktur auf, aus der sich Informationen über die Kristall- und Bandstruktur des Materials gewinnen lassen.^[52]

Die übrigen Signale im EEL-Absorptionsspektrum sind Kanten anstelle von Peaks, da sie von Anregungen ins Vakuum herrühren. Die Energie des scharfen Anstiegs an der Ionisationskante ist charakteristisch für die Bindungsenergie des emittierten Elektrons und damit für das Element. Aus den Flächeninhalten der Kanten können wie in der EDX-Spektroskopie Konzentrationsverhältnisse mehrerer Elemente bestimmt werden. Spektren können punktweise, als Linescan oder Spectral Images aufgenommen werden.

Die EELS eignet sich auch für die Analytik leichter Elemente wie etwa Li, die mit Hilfe der EDX-Spektroskopie je nach Detektormodell schwer oder gar nicht zu detektieren sind. Die Ortsauflösung ist mit ca. 1 nm geringfügig, die Detektionseffizienz mit 20 – 50 % erheblich besser als die der EDX-Spektroskopie. Die Nachweisgrenze für die EELS ist mit 10 – 20 ppm sehr niedrig; in einer Arbeit aus dem Jahr 2004 wird von der Detektion eines einzelnen La-Atoms in CaTiO₃ berichtet.^[53]

Ein Nachteil der EELS ist die Tatsache, dass sie größere Anforderungen an Mikroskop, Operator und Probe stellt. Sie ist apparativ deutlich aufwändiger als

die EDX-Spektroskopie und die Probe sollte idealerweise eine Dicke von unter 50 nm aufweisen.

Kapitel 4

Die Systeme

$A_2O_3-R_2O_3-ZnO$ und

SnO_2-ZnO

4.1 Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist ein farbloser kristalliner Feststoff, der jährlich im Kilotonnenmaßstab durch Verbrennen von Zinkdampf an Luftsauerstoff (*indirektes* oder *französisches Verfahren*) oder durch Reduktion von Zinkerz oder -schrott mit Kohlenstoff und anschließende Reoxidation des entstandenen elementaren Zinks (*direktes* oder *amerikanisches Verfahren*) gewonnen wird. Ferner wird es in kleinen Mengen durch Calcinieren aus wässriger Lösung gefällter Zinkhydroxide oder -carbonate sowie im Labormaßstab u. a. durch Gasphasenabscheidung, Hydrothermalsynthese, Sputtern oder Sol-Gel-Synthese hergestellt. In der Natur liegt Zinkoxid als das relativ seltene Mineral Zinkit (veraltet *Rotzinkerz*) vor, das durch Beimengungen von bis zu 9 at.% Mn^{2+} oder Fe^{2+} eine orange bis rotbraune Farbe erhält.

Zinkoxid ist unlöslich in Wasser, löst sich unter Bildung von Zinksalzen jedoch in vielen Säuren sowie unter Bildung von Zinkaten in Alkalien. Es kann

nur unter erhöhtem Druck ab Temperaturen von 1975 °C unzersetzt geschmolzen werden und sublimiert bereits ab 1300 °C. Durch Erhitzen nimmt es durch Abgabe von bis zu 0,03 at.% Sauerstoff und einen dadurch bedingten Überschuss von Zn^0 reversibel eine hellgelbe Farbe an (*Thermochromie*).^[23]

Verwendung

Viele Einsatzzwecke von Zinkoxid sind eine direkte Konsequenz seiner vorteilhaften physikalischen und chemischen Eigenschaften. Aufgrund seiner geringen Toxizität wird es beispielsweise als Zinkquelle in Nahrungsmitteln, Biomaterial in der Zahnheilkunde sowie als antibakterieller oder UV-Strahlung absorbierender Zusatz in Kosmetikprodukten verwendet. Industriell wird es ferner als Weißpigment (*Zinkweiß*), Korrosionsschutz für Metalle und Kunststoffe, zur Glasur von Keramiken und in der Kautschukindustrie verwendet.

Zinkoxid ist ein direkter Halbleiter des *n*-Typs. Seine Bandlücke beträgt 3,37 eV bei Raumtemperatur und entspricht damit ungefähr der von Galliumnitrid (GaN), einem der weitestverbreiteten Halbleitermaterialien im Bereich der Optoelektronik. Darüber hinaus ist die Exzitonenbindungsenergie des Zinkoxids mit ca. 60 meV (ggü. ca. 25 meV für GaN) sogar größer, was die Quantenausbeute erhöht. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist in Zinkoxid mit $7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ um einen Faktor 14 höher als in amorphem Silicium. Diese Werte machen ZnO zu einem vielversprechenden Material für Varistoren, Leuchtdioden und TCOs (engl. *transparent conductive oxides*, transparente leitfähige Oxide) in Solarzellen oder Feldeffekttransistoren.^[12,13,54,55]

Durch Dotierung lassen sich die elektronischen und optischen Eigenschaften von Zinkoxid modifizieren und an verschiedene Verwendungszwecke anpassen. Die Bandlücke kann durch Substitution des Zn^{2+} mit Cd^{2+} oder Mg^{2+} verkleinert bzw. vergrößert werden. Eine Dotierung mit Al, Ga oder In kann die *n*-Typ-Halbleitereigenschaften des Materials verbessern. Leitfähigkeit des *p*-Typs durch Substitution von O mit N, P oder As ist jedoch weiterhin schwierig zu realisieren. Ferner ist mit 1 – 10 % paramagnetischen Kationen wie etwa Mn^{2+} dotiertes Zinkoxid bei Raumtemperatur ferromagnetisch, was es für Anwendungen im Bereich der Spintronik interessant macht.

Weitere entscheidende Gründe für das große Potential auf Zinkoxid basierender Materialien sind die leichte Verfügbarkeit und damit der geringe Preis des Rohstoffs. Die Europäische Kommission veröffentlichte 2014 eine überarbeitete Liste von 20 kritischen Rohstoffen, die ein hohes Risiko von Versorgungsengpässen bei großer wirtschaftlicher Bedeutung aufweisen.^[56] Zu diesen Rohstoffen gehören auch die Elemente Silicium, Gallium und Indium, die in vielen Materialien im Bereich der Optoelektronik zu großen Teilen enthalten sind. Sie sind schwer bis gar nicht durch andere Rohstoffe adäquat zu ersetzen (hohe Ersetzbarkeitsindizes) und können nicht aus Schrott oder anderen Reststoffen gewonnen werden (Sekundärmaterial-Einsatzquote jeweils 0 %). Ferner stellt die VR China in allen drei Fällen das Haupterzeugerland mit Quoten zwischen 56 und 69 % dar. Zinkoxid, dessen Versorgungsrisiko gering ist, könnte in dotierter Form Werkstoffe wie ITO (engl. *indium tin oxide*) oder Galliumnitrid, die aufgrund ihrer hohen Gehalte kritischer Elemente weniger nachhaltig sind, ersetzen.

Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von Zinkoxid wurde erstmals 1920 von W. L. BRAGG beschrieben.^[57] Unter Normalbedingungen liegt es im β -ZnS- oder *Wurtzit-Strukturtypen* vor, der von einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung der Anionen mit der Stapelfolge ...ABAB... (*h* in der Jagodzinski-Nomenklatur) ausgehend beschrieben werden kann. In dieser wird die Hälfte aller Tetraederlücken so besetzt, dass die ZnO₄-Tetraeder über alle vier Ecken miteinander verknüpft sind. Die Wurtzitstruktur ist *kommutativ*, d. h. sie verändert sich nicht, wenn die Positionen von Kationen und Anionen vertauscht werden, sondern lediglich die Ausrichtung der besetzten Tetraederlücken wird umgekehrt. Die Kristallstruktur weist kein Inversionszentrum, jedoch eine *Achse mit ausgezeichneter Polarität*, die *c*-Achse, auf. Dies resultiert in den piezo- bzw. pyroelektrischen Eigenschaften der Verbindung.

Zinkoxid kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 3,253(1) \text{ \AA}$ und $c = 5,213(1) \text{ \AA}$. Das c/a -Verhältnis beträgt somit 1,603

und kommt dem idealen Wert für eine hexagonal-dichteste Kugelpackung von $1,6\bar{3}$ recht nahe. In Abbildung 4.1 ist die Kristallstruktur von ZnO dargestellt.

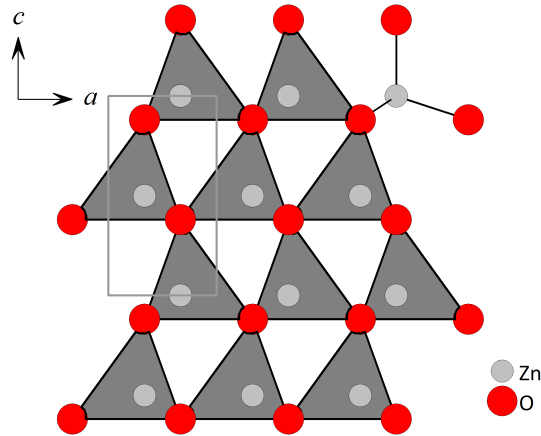


Abbildung 4.1 – Kristallstruktur von Zinkoxid in Blickrichtung des Gittervektors \vec{a} .^[58]

In Gestalt sehr dünner Filme kann Zinkoxid auch im Zinkblende-Strukturtypen, der kubischen Modifikation des Zinksulfid, vorliegen.^[59] Unter Drücken von über 100 kbar wird außerdem die Bildung einer Modifikation mit Kochsalzstruktur beobachtet.^[60]

4.2 Sesquioxide mit Korundstruktur

Viele für diese Arbeit relevante binäre Sesquioxide kristallisieren, wie die Mehrzahl aller Sesquioxide, im trigonalen *Korund-Strukturtypen*. Hierzu gehören neben dem $\alpha-Al_2O_3$, dem Namensgeber des Strukturtyps, auch die α -Modifikationen von Fe_2O_3 und Ga_2O_3 . Häufig stellt diese Modifikation die energetisch stabilste der jeweiligen Verbindung dar. Nur in wenigen Fällen, etwa beim monoklinen $\beta-Ga_2O_3$, existieren stabilere Modifikationen eines Sesquioxids.

Die Korundstruktur wurde erstmals 1922 von W. H. BRAGG beschrieben^[61] und geht von einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung der Oxidationen aus, wobei die Stapelrichtung der Lagen der c -Achse des Kristallsystems entspricht. Zwei Drittel aller Oktaederlücken der Anionenpackung werden mit dreiwertigen

Metallkationen besetzt. Die Anordnung der unbesetzten Oktaederlücken der Korundstruktur entspricht der der besetzten Lücken im RhF_3 -Strukturtypen. Aus dem korrespondierenden Niggli-Symbol $[\text{MO}_{6/4}]_{\infty}^3$ geht hervor, dass die Koordinationszahl des Anions 4 beträgt.

Durch dieses Besetzungsmuster kommt es unweigerlich zur in Oxiden energetisch ungünstigen Besetzung zweier über eine gemeinsame Fläche verknüpfter Oktaederlücken. Um ihren Abstand zueinander zu vergrößern, rücken die Kationen aus den Zentren der Lücken hinaus in Richtung der unbesetzten Lücken in den benachbarten Lagen. Die resultierende Verzerrung der Lagen ist im Falle von d^0 -Kationen wie Al^{3+} und Ga^{3+} besonders stark. Im $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wirkt die große Ligandenfeldstabilisierungsenergie des d^5 -Kations Fe^{3+} der Verzerrung teilweise entgegen. In Abbildung 4.2 ist ein Ausschnitt aus der Korundstruktur gezeigt.

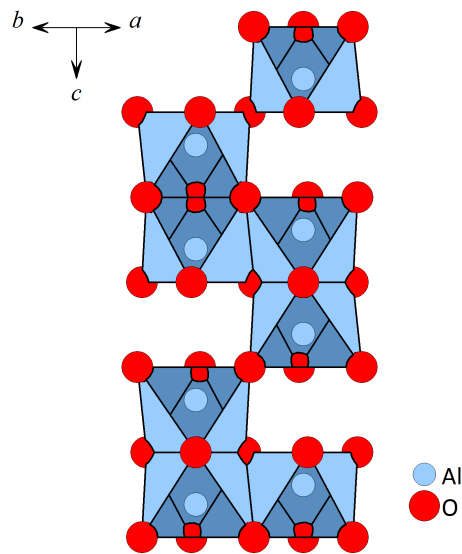


Abbildung 4.2 – Ausschnitt aus der Korundstruktur in Blickrichtung $[110]$.^[62]

Binäre Oxide mit Korundstruktur kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Gitterparametern a zwischen $4,7 \text{ \AA}$ und $5,0 \text{ \AA}$ sowie c zwischen $13,0 \text{ \AA}$ und $13,8 \text{ \AA}$. Tabelle 4.1 liefert eine Übersicht der für diese Arbeit relevanten Oxide mit Korundstruktur.

Tabelle 4.1 – Ausgewählte Oxide mit Korundstruktur.

Oxid	Kationen- radius /pm	a /Å	c /Å
α - Al_2O_3	53,5	4,7589(10)	12,991(5)
α - Fe_2O_3	64,5	5,038(2)	13,772(12)
α - Ga_2O_3	62,0	4,9825(5)	13,433(1)

4.2.1 α - Al_2O_3

Das farblose Aluminium(III)-oxid Al_2O_3 wird jährlich zu ca. 45 Millionen Tonnen industriell hergestellt, wovon ca. 90% für die Darstellung elementaren Aluminiums verwendet werden. Es wird aus Bauxiterz gewonnen, dessen Hauptbestandteile die Mineralien *Gibbsit* ($Al(OH)_3$), *Diaspor* (α - $AlO(OH)$) und *Böhmit* (γ - $AlO(OH)$) sind. Diese werden durch Reaktion mit NaOH und Wasser in $NaAl(OH)_4$ überführt, aus dem durch Calcinieren wiederum Al_2O_3 erzeugt wird.^[63] Aluminium(III)-oxid zeichnet sich durch große mechanische Härte aus und löst sich nur in starken Säuren und Alkalien. Zusätzlich zur Aluminiumdarstellung findet es auch als Schleifmittel, Isolator in integrierten Schaltkreisen und Katalysator in bedeutenden großtechnischen Prozessen wie dem Claus-Prozess Verwendung.^[64]

Neben der α -Modifikation, die die stabilste Modifikation darstellt und der Namensgeber des Korund-Strukturtyps ist, existieren zahlreiche weitere Modifikationen von Al_2O_3 . Die kubische γ -Phase kristallisiert isotyp zu den γ -Phasen von Fe_2O_3 und Ga_2O_3 in einer Spinellstruktur mit Kationenfehlstellen. Ferner existieren weitere Phasen mit orthorhombischen (δ - und κ - Al_2O_3), monoklinen (θ - Al_2O_3) oder hexagonalen (χ - Al_2O_3) Kristallstrukturen.

4.2.2 α - Fe_2O_3

Der rote *Hämatit* ist das am häufigsten vorkommende Eisenoxid und wird darum als wichtigster Rohstoff in der Eisenverhüttung verwendet. Darüber hinaus wird er auch als Rotpigment und Poliermittel eingesetzt sowie auf seine Eigenschaften

als Photokatalysator in der Wasserspaltung hin untersucht. Hämatit weist ungewöhnliche magnetische Eigenschaften auf. Unterhalb der *Morin-Temperatur* T_M von ca. 260 K ist er antiferromagnetisch; oberhalb dieser Temperatur rotieren die antiparallel ausgerichteten Spins um 90° senkrecht zum magnetischen Feldvektor und verkippen um etwa 5° gegeneinander. Zwischen T_M und der Néel-Temperatur T_N von ca. 950 K zeigt Hämatit schwaches ferromagnetisches Verhalten. Bei Nanopartikeln mit einem Durchmesser von unter 10 nm wird außerdem superparamagnetisches Verhalten beobachtet.^[65]

Eisen(III)-oxid existiert darüber hinaus in zwei weiteren natürlich vorkommenden und mindestens zwei metastabilen, synthetischen Modifikationen. Der graue *Magnetit* Fe_3O_4 oder $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ verdankt seinen Namen seinem starken Ferrimagnetismus. Er wird hauptsächlich als Magnetpigment in Datenträgern, aber auch als Katalysatormaterial in der Ammoniaksynthese verwendet. Magnetit gehört zur Mineralklasse der Ferrite und kristallisiert als unverzerrter, inverser Spinell in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*Maghemit*) ist ein blaugraues oder braunes Eisenoxid. Es nimmt dem Namen nach eine Position zwischen Magnetit, dem es strukturell und in magnetischer Hinsicht ähnelt, und Hämatit, mit dem es die chemische Zusammensetzung gemeinsam hat, ein. Wie der Magnetit wird Maghemit als Magnetpigment und in Form superparamagnetischer Nanopartikel auch als Biomaterial verwendet. Die Struktur des Maghemits kann als inverse Spinellstruktur mit Kationenfehlstellen und der Summenformel $[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{Tet}} [\text{Fe}_{5/3}^{\text{III}}\square_{1/3}]_{\text{Okt}}\text{O}_4$ beschrieben werden. Im reinen Maghemit sind die Fehlstellen statistisch verteilt; er liegt in kubischen Kristallen der Raumgruppe $P4_332$ (Nr. 212) vor. Geringe Gehalte von Fe^{2+} können jedoch zu einer Ausordnung der Fehlstellen unter Bildung einer tetragonalen Überstruktur führen.^[66]

Das gelbe $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind metastabile Modifikationen von Eisen(III)-oxid. Ersteres kristallisiert in der kubischen Bixbyit-Struktur (Raumgruppe $Ia\bar{3}$) und wandelt sich oberhalb von 500°C in die α -Modifikation um. $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist ferrimagnetisch und weist mit 1,79 T bei 300 K die höchste bekannte Koerzitivfeldstärke aller Übergangsmetalloxide auf.^[67] Zwischen 500 und 750°C geht es in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ über. $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristallisiert isotyp zum $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33). In einer Anionenpackung der Stapel-

folge ... ABAC... ist wie im α - Fe_2O_3 jede Lage zu zwei Dritteln mit Kationen besetzt. Mit dem γ - Fe_2O_3 hat es das Strukturmotiv sich abwechselnder, jeweils mit Fe^{3+} besetzter Oktaeder- und Tetraederlücken gemein.

4.2.3 α - Ga_2O_3

Gallium(III)-oxid Ga_2O_3 ist ein farbloser Feststoff, der durch Verbrennen von metallischem Gallium an Luftsauerstoff, Calcinieren von Gallium(III)-hydroxid $Ga(OH)_3$ oder thermisches Zersetzen von Gallium(III)-nitrat $Ga(NO_3)_3$ erhalten werden kann. Es löst sich in den meisten Säuren unter Bildung von Gallium(III)-Salzen sowie in starken Alkalien unter Bildung von Gallaten. Ga_2O_3 findet beispielsweise als Photokatalysator zur Zersetzung aromatischer Kohlenwasserstoffe^[68] sowie in Form von Gadolinium-Gallium-Granat (GGG, $Gd_3Ga_5O_{12}$) als Substratmaterial in Magnetblasenspeichern Verwendung.^[69]

Bisher wurden fünf Modifikationen des Gallium(III)-oxids charakterisiert. Die stabilste unter diesen ist die monokline β -Modifikation mit der Raumgruppe $C2_1$, in der die Ga^{3+} -Kationen Oktaeder- und Tetraederlücken in einer verzerrten kubisch-dichtesten Packung der Oxidationen besetzen. Weiterhin existieren Modifikationen mit Korundstruktur (α - Ga_2O_3), einer Spinellstruktur mit Kationenfehlstellen (γ - Ga_2O_3), Bixbyitstruktur (δ - Ga_2O_3) sowie eine orthorhombische Modifikation (ε - Ga_2O_3).

4.3 Indium(III)-oxid

Der hellgelbe, kristalline Feststoff Indium(III)-oxid (In_2O_3) kann u. a. durch Verbrennen von elementarem Indium an Luft oder Calcinieren von Indium(III)-hydroxid, -carbonat oder -nitrat oberhalb von 400 °C hergestellt werden. Ab einer Temperatur von ca. 700 °C zersetzt es sich unter Abgabe von Sauerstoff zum schwarzen, flüchtigen Indiumsuboxid In_2O .^[70] Es ist in Säuren löslich, in Wasser und Alkalien jedoch unlöslich.

Verwendung

Der wichtigste Verwendungszweck von In_2O_3 ist als Bestandteil von ITO (engl. *indium tin oxide*). Diese im Bereich der TCOs bedeutsame Funktionskeramik enthält bis zu 95% In_2O_3 .^[71] Ferner findet Indium(III)-oxid auch in der Photovoltaik^[72] sowie als Sensor für Formaldehyd^[73] oder Sauerstoff^[74] Anwendung. In Form dünner Filme wird es in thermoelektrischen Bauteilen^[75] verwendet. Darüber hinaus weisen mit Zink dotierte dünne Filme von In_2O_3 bei Temperaturen unterhalb von 3,3 K auch supraleitende Eigenschaften auf.^[76]

Kristallstruktur

Indium(III)-oxid kristallisiert bei Normalbedingungen im *Bixbyit*- oder *C-Sesquioxid-Strukturtypen*, der nach der Korundstruktur am zweithäufigsten vorkommenden Kristallstruktur binärer Sesquioxide von Übergangs- und Hauptgruppenmetallen. Neben In_2O_3 fallen darunter auch $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ und die Sesquioxide mehrerer schwerer Lanthanoide. Dieser Strukturtyp wurde erstmals 1927 von W. ZACHARIASEN charakterisiert, gehört dem kubischen Kristallsystem an und kann von der Fluoritstruktur abgeleitet werden.^[77] Hierzu wird die Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen verdoppelt und ein Viertel der Anionen so entfernt, dass zwei verschiedene Koordinationsgeometrien am Kation, beide mit der Koordinationszahl 6, resultieren. Werden zwei Anionen entfernt, die auf einer Raumdiagonale des InO_8 -Würfels liegen, ergibt sich ein vollkommenes Oktaeder. Liegen sie auf einer Flächendiagonalen, ist das Kation verzerrt-oktaedrisch koordiniert mit drei verschiedenen In–O-Abständen zwischen 2,13 Å und 2,23 Å. In Abbildung 4.3 sind die beiden unterschiedlichen Koordinationsgeometrien der Kationen gezeigt.

In_2O_3 liegt in kubischen Kristallen der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ (Nr. 206) vor. Die Elementarzelle weist einen Gitterparameter a von 10,117(1) Å auf und enthält 16 Formeleinheiten. Bei hoher Temperatur und hohem Druck existiert auch eine trigonale Phase im Korund-Strukturtypen.^[79]

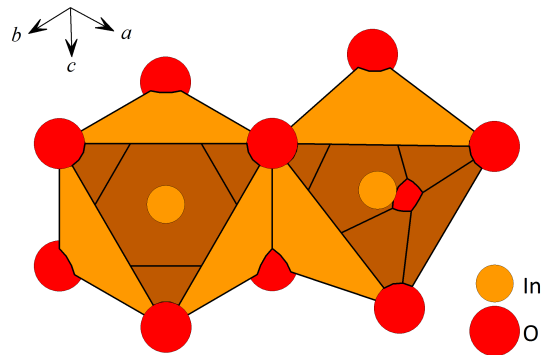


Abbildung 4.3 – Oktaedrisch (links) und verzerrt-oktaedrisch (rechts) koordinierte Kationen im In_2O_3 in Blickrichtung $[11\bar{1}]$.^[78]

4.4 Zinn(IV)-oxid

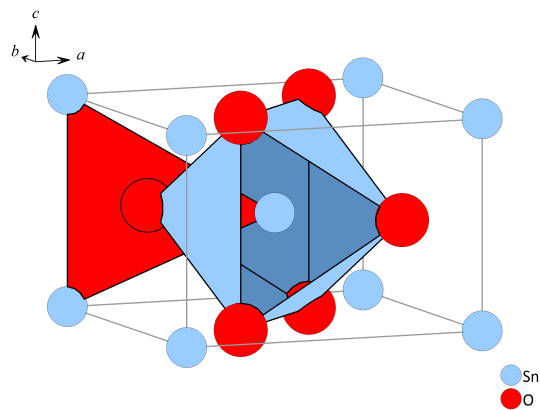
SnO_2 , das Oxid des vierwertigen Zinns, ist ein weißer, kristalliner Feststoff. Es ist amphoter, aber nur in konzentrierten Säuren (unter Bildung von Zinn(IV)-Salzen oder Hexahalogenidostannaten) und Alkalien (unter Bildung von Stannaten) löslich. In der Natur kommt es als Mineral *Kassiterit* vor, welches das wichtigste Erz für die Darstellung elementaren Zinns ist und jährlich im Maßstab von 10 Kilotonnen gefördert und verarbeitet wird. Industriell wird es in hochreiner Form durch Verbrennen von Zinndampf an Sauerstoff hergestellt.^[23] Aufgrund von Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter ist Zinn(IV)-oxid ein Eigenhalbleiter des *n*-Typs.^[80]

Verwendung

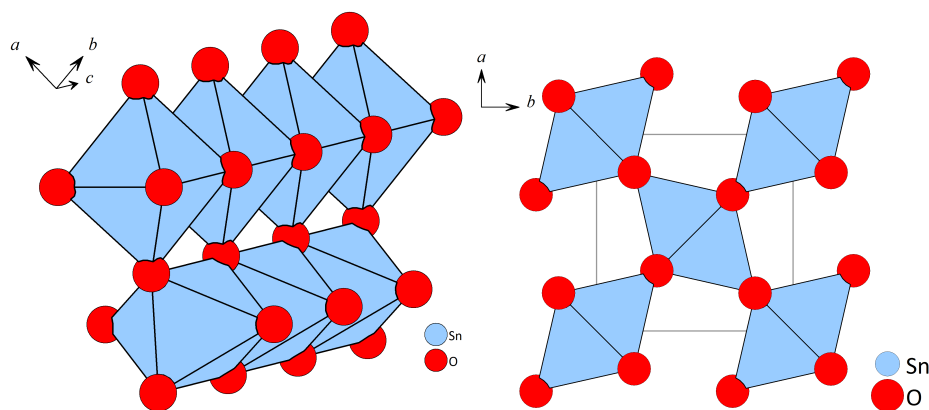
Die Anwendungsmöglichkeiten von SnO_2 sind vielfältig. In reiner Form kommt es beispielsweise in der Glasur von Keramik, in Schleifmitteln und als Katalysator für die Oxidation von organischen Verbindungen zu Carbonsäuren oder Säureanhydriden zum Einsatz.^[81] Nanodrähte aus Zinn(IV)-oxid sind leistungsstarke Materialien für die Verwendung in Sensoren für Kohlenmonoxid sowie reduzierende, brennbare Gase.^[82] Mit Fluor oder Antimon dotierte dünne Schichten von SnO_2 sind elektrisch leitend und finden u. a. in elektrolumineszenten Bauteilen Anwendung.^[81] Zudem eignet sich mit Cobalt oder Mangan dotiertes Zinn(IV)-oxid für den Einsatz in Hochspannungs-Varistoren.^[83]

Kristallstruktur

Bereits 1916 fand L. VEGARD heraus, dass SnO_2 im *Rutil*-Strukturtypen kristallisiert.^[84] Dieser kann nicht von einer dichtesten Kugelpackung des Anions abgeleitet werden, sondern von einer *tetragonal-dichten* Packung, in der das Anion elf anstelle von zwölf nächsten Nachbarn hat. Obwohl die Koordinationszahl damit um $8,3\%$ sinkt, nimmt die Packungsdichte der resultierenden Kristallstruktur gegenüber dichtest gepackten Strukturtypen nur um $2,1\%$ ab. Darum ist die Rutilstruktur der bei weitem häufigste Strukturtyp binärer Metalldioxide.



(a) Einheitszelle und Koordinationspolyeder im Kassiterit.



(b) Ecken- und Kantenverknüpfung der SnO_6 - (c) Eckenverknüpfung der Ketten in Blickrichtung der c -Achse.

Abbildung 4.4 – Polyederdarstellungen der Kristallstruktur von Kassiterit.^[85]

Die Koordinationspolyeder (a) sowie ihre Verknüpfung miteinander im Kassiterit (b, c) sind in Abbildung 4.4 gezeigt. Das Sn^{4+} -Kation weist die Koordinationszahl 6 auf, während das Oxidationion trigonal-planar von drei Kationen umgeben ist. Die SnO_6 -Oktaeder sind über trans-ständige Kanten zu Ketten verknüpft, die parallel zur c -Achse des tetragonalen Kristallsystems verlaufen. Diese Ketten sind jeweils über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Das korrespondierende Niggli-Symbol lautet $[SnO_{6/3}]_{\infty}^3$. Wie alle Metalldioxyde mit Rutilstruktur kristallisiert Kassiterit in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterparameter lauten $a = b = 4,73735(9)$ Å und $c = 3,18460(7)$ Å.

4.5 Ternäre Oxide mit Spinellstruktur

Ein häufig vorkommender Strukturtyp ternärer, gemischtvalenter Oxide ist der *Spinell-Strukturtyp*, dessen Namensgeber das relativ seltene Mineral $MgAl_2O_4$ ist. Er wurde bereits 1915 von W. H. BRAGG erstmals charakterisiert.^[86] Allen oxidischen Spinellen gemein ist die allgemeine chemische Zusammensetzung AB_2O_4 , womit die Kombinationen A^{2+}/B^{3+} , A^{4+}/B^{2+} und A^{6+}/B^{+} für die Oxidationszahlen der Kationen möglich sind. Die Spinellstruktur besteht aus B_4O_4 -Würfeln, in denen die B - bzw. O-Atome jeweils die gegenüberliegenden Ecken einer jeden Stirnfläche besetzen. Jede B -Ecke gehört einem weiteren dieser Würfel an, wodurch sich eine oktaedrische Koordination am B -Kation ergibt. Die O-Ecken vierer benachbarter Würfel bilden ein Tetraeder, in dessen Zentrum sich das A -Kation befindet. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Magnesium-Aluminium-Spinells ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

Alternativ kann die Spinellstruktur von einer kubisch-dichtesten Packung der Oxidationionen ausgehend beschrieben werden. In dieser werden unabhängig von den Oxidationszahlen der Kationen immer eine Hälfte aller Oktaederlücken und ein Achtel aller Tetraederlücken besetzt. In einem *normalen* II-III-Spinell besetzt A^{2+} Tetraederlücken, während die Oktaederlücken mit B^{3+} gefüllt sind. Elektrostatische Gründe geben den Ausschlag dafür, dass das in der Regel kleinere dreiwertige Ion die größere Packungslücke besetzt. Viele Spinelle weichen

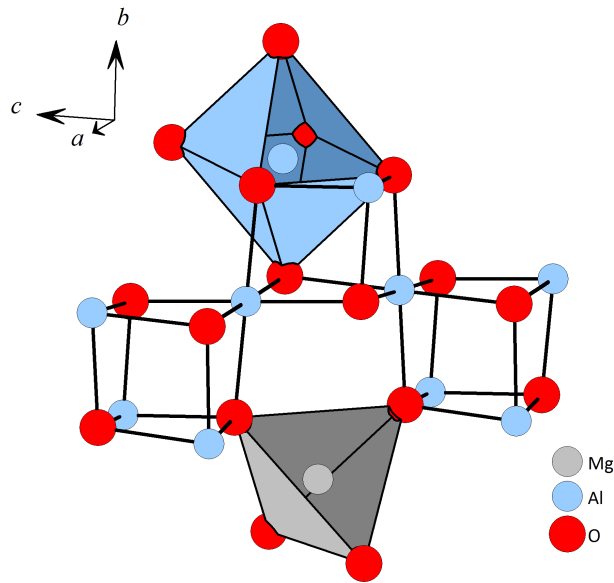


Abbildung 4.5 – Ausschnitt aus der Struktur des Spinells MgAl_2O_4 .^[87]

jedoch von dieser Verteilung ab, indem eine Hälfte der B -Kationen die Tetraederlücken besetzt und die Kationen A und B zu gleichen Teilen die Oktaederlücken füllen. In diesem Fall resultiert ein *inverser* Spinell der Form $[\text{B}^{\text{III}}]_{\text{Tet}}[\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}]_{\text{Okt}}$. Prinzipiell ist der Übergang zwischen normalem und inversem Spinell fließend; der *Inversionsfaktor* γ gibt den Bruchteil der A -Kationen an, der Oktaeder- anstelle von Tetraederlücken besetzt. γ beträgt in normalen Spinellen Null, in inversen Spinellen 1.

Zur Bestimmung, ob ein gegebener Spinell normal oder invers vorliegt, muss für beide Kationen die *site preference energy*, die Differenz der Ligandenfeldstabilisierungsenergien im oktaedrischen und im tetraedrischen Ligandenfeld, berechnet werden.^[88] Ist B das Kation mit der geringeren site preference energy, resultiert ein inverser Spinell und umgekehrt. Kationen mit einer symmetrischen Ladungsverteilung, wie z. B. Al^{3+} (d^0), Mn^{2+} und Fe^{3+} ($d^5\text{-hs}$) und Zn^{2+} (d^{10}), weisen keine site preference energy auf, während sie für d^3 -Kationen wie etwa Cr^{3+} maximal ist. Dies hat beispielsweise zur Konsequenz, dass Spinelle, die Zn^{2+} oder Cr^{3+} enthalten, stets normal sind. Ein bekannter inverser II-III-Spinell ist der Magnetit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, während IV-II- (Zn_2SnO_4) und VI-I-Spinelle (Li_2WO_4) immer invers sind.

Oxidische Spinelle kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und weisen typischerweise Gitterparameter a zwischen 8 und 9 Å auf.

Zink-Zinn(IV)-Spinell

Aufgrund ihrer großen Vielfalt an Zusammensetzungen weisen auf Zinkoxid basierende Spinelle zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften und Verwendungszwecke auf.^[89] Der farblose, inverse Zink-Zinn(IV)-Spinell Zn_2SnO_4 im Speziellen kann in verschiedenen Morphologien sowohl mittels einer Festkörperreaktion als auch aus der flüssigen oder der Gasphase hergestellt werden und wird auf seine Verwendung als Photokatalysator^[90], TCO^[91] sowie als Elektrodenmaterial in Farbstoffsolarzellen^[92] hin untersucht.

4.6 Homologe Phasen $AR_3O_3(ZnO)_m$

4.6.1 Entwicklung der Kristallstruktur

H. KASPER fand 1967 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn bei dem Versuch, einen Zink-Indium-Spinell $ZnIn_2O_4$ durch Sintern von Gemischen der binären Oxiden herzustellen, „eine neue Klasse von Oxiden“ der Zusammensetzung $Zn_mIn_2O_{m+3}$ mit $m \in \{2, 3, 4, 5, 7\}$.^[16] Durch Indizierung der an diesen fünf Verbindungen aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Vergleich der erhaltenen Gitterparameter gelang es, mehrere richtige Schlussfolgerungen über die bis dahin unbekannte Struktur zu ziehen:

- Die erhaltenen Verbindungen kristallisieren für $m = 2n - 1$ im *trigonalen*, für $m = 2n$ ($n \in \mathbb{N}$) im *hexagonalen Kristallsystem*.
- Die Struktur basiert auf einer dichtest gepackten Anordnung von Oxidationen, wobei die einzelnen *Lagen senkrecht zur c-Achse* des Kristallsystems orientiert sind.
- In der Struktur liegt eine Abfolge von Blöcken variabler Größe der Zusammensetzung $(ZnO)_m$ mit *Wurtzitstruktur* und Schichtpaketen, die das

In_2O_3 enthalten, vor. Durch Vergleich mit einem hypothetischen In_2O_3 im *A-Sesquioxid-Strukturtypen* folgerte Kasper, dass das In^{3+} -Kation Oktaederlücken in diesen Schichtpaketen besetzt. Ferner existieren Anionengagen, zwischen denen sich keine Kationen befinden.

- Verbindungen mit $m > 7$ besitzen eine analoge Struktur, weisen jedoch aufgrund von „Gitterfehlern und lokalen Abweichungen von der Stöchiometrie“ die „ideale Ordnung“ nicht mehr auf.
- Mangels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen oder einer Strukturlösung am Einkristall konnte Kasper keine gesicherten Aussagen über die Stapelfolge und Verknüpfung der Ionenlagen untereinander treffen.

Bereits 1965 hatten O. SCHMITZ-DUMONT und KASPER „über eine neue Klasse quaternärer Oxide vom Typus $M^{II}M^{III}InO_4$ “ berichtet, wobei M^{II} u. a. Cu und Zn und M^{III} u. a. Al und Ga darstellen können.^[93] Der Namensgeber des Strukturtyps ist die Verbindung $CuAlInO_4$. Aus pulverdiffraktometrischen Ergebnissen folgerten sie, dass die Verbindungen im trigonalen Kristallsystem mit dichtest-gepackten Anionengagen senkrecht zur langen *c*-Achse der pseudohexagonalen Elementarzelle vorliegen, wobei sie von einer kubisch-dichtesten Kugelpackung der Oxidationen ausgingen. Aufgrund von spektralphotometrischen Untersuchungen und der Substituierbarkeit von Cu^{2+} durch das deutlich größere Cd^{2+} schlossen sie, dass alle Kationen ausschließlich Oktaederlücken in der Anionenpackung besetzen. Das Resultat ist eine dem $CdCl_2$ -Typen ähnliche Struktur, wobei auf jeweils drei voll besetzte Lagen eine unbesetzte folgt.

Mitte der 1970er Jahre erschienen zahlreiche Arbeiten, u. a. von N. KIMIZUKA *et al.*, über Verbindungen aus dem System $Ln_2O_3-Fe_2O_3-FeO$.^[17,94-98] Die Verbindung $YbFe_2O_4$, genauer $YbFe^{II}Fe^{III}O_4$, kristallisiert isotyp zum seit 1962 bekannten $ZnIn_2S_4$ ^[99] in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle und verfügt in seiner Anionenpackung über sowohl kubisch als auch hexagonal gestapelte Lagen.^[17] Zwischen zwei Lagen mit kubischer Stapelfolge besetzt das Yb^{3+} -Kation Oktaederlücken, die über gemeinsame Kanten mit jeweils zwei weiteren Oktaedern zu Schichten verknüpft

sind. Im Bereich der hexagonal gestapelten Lagen zwischen zwei Oktaederlagen besetzen die Fe-Kationen leicht verzerrte trigonale Bipyramiden, aus deren Mittelpunkt sie jeweils in Richtung der näher gelegenen Oktaederlage ausgelenkt sind.

In der Verbindung $Yb_2Fe_3O_4$ liegt das Fe-Kation auch in einer einzelnen, unverzerrt trigonal-bipyramidalen Lage zwischen zwei Oktaederlagen vor, wobei sich die beiden Koordinationsgeometrien jeweils abwechseln.^[94,95] Diese Verbindung kristallisiert in der hochsymmetrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194; die Raumgruppe der hexagonal-dichtesten Kugelpackung) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen konnten KIMIZUKA *et al.* keine Aussage treffen, ob die Fe-Kationen verschiedener Wertigkeit eine Präferenz für eine der beiden Lagen zeigen oder diese statistisch verteilt besetzen. Aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse nahmen sie an, dass Fe^{2+} vollständig in den einfachen, Fe^{3+} vollständig in den doppelten Lagen lokalisiert ist. In der Abbildung 4.6 sind die Strukturen der Verbindungen mit $m \in \{1, 2\}$ gezeigt.

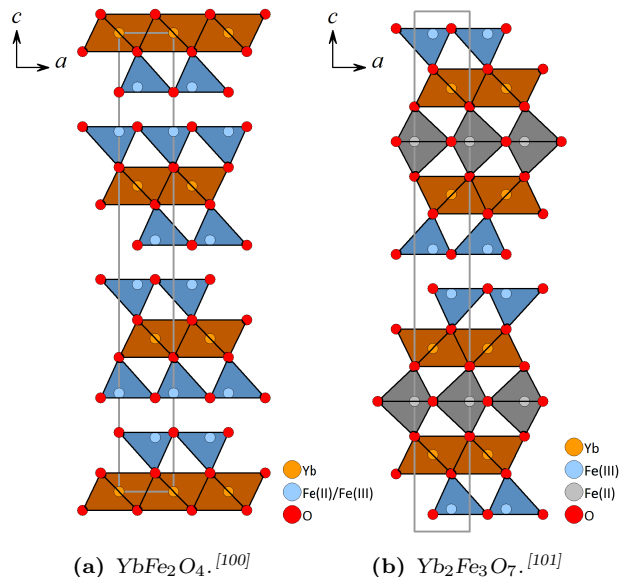


Abbildung 4.6 – Kristallstrukturen der Verbindungen $YbFe_2O_4$ und $Yb_2Fe_3O_7$ in Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

Mittels hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie und Elektro-

nenbeugung konnten in einzelnen Körnern auch Verbindungen der homologen Reihe $Yb_mFe_{m+1}O_{3m+1}$ ($\cong(YbFeO_3)_m(FeO)$) mit $m \in \{3, 4, 6, 7\}$ gefunden werden.^[97] Sie bestehen aus einer periodischen Abfolge der einzelnen und doppelten trigonal-bipyramidalen Lagen, jeweils zwischen zwei Oktaederlagen, im Verhältnis $(m - 1):1$. Die Verbindungen weisen dadurch einen großen Gitterparameter c auf (ca. 61 Å für $m = 3$) und kristallisieren ebenfalls in den Raumgruppen $R\bar{3}m$ ($m = 2n - 1$) bzw. $P6_3/mmc$ ($m = 2n$).

A. KUTOGLU *et al.* untersuchten 1979 Verbindungen vom Typ $M^II M^III InO_4$ erneut und stellten fest, dass sie isotyp zu $YbFe_2O_4$ kristallisieren.^[102] Entgegen der Annahmen von SCHMITZ-DUMONT und KASPER besetzen die Kationen M^II und M^III also keine Oktaeder-, sondern (verzerrt) trigonal-bipyramidale Lücken. Dies gilt, neben dem Namensgeber $CuAlInO_4$, auch für sämtliche Verbindungen mit $M^II = Zn$ und $M^III \in \{Al, Ga\}$. Zusätzlich zur von KIMIZUKA beschriebenen trigonalen Kristallstruktur stellte KUTOGLU auch eine monokline Aufstellung der Raumgruppe Cm (Nr. 8) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Die beiden Varianten der Struktur sind in der Abbildung 4.7 gezeigt.

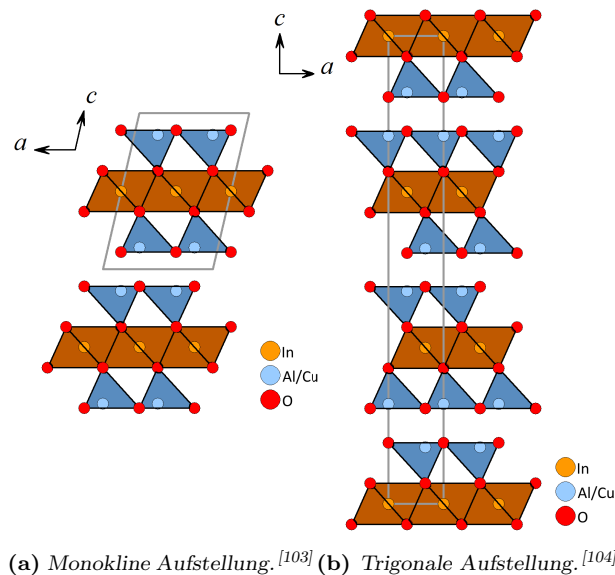


Abbildung 4.7 – Kristallstruktur und Elementarzelle der Verbindung $CuAlInO_4$.

Da die Verbindungen im System $Ln_2O_3-Fe_2O_3-FeO$ komplexe magnetische

Eigenschaften aufweisen, die auf einen Elektronentransfer zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} zurückgeführt werden, erschienen ab Mitte der 1980er Jahre zahlreiche Arbeiten zu Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen in den Systemen $A_2O_3-R_2O_3-MO$ ($A \in \{Sc, In, Lu, \dots\}$, $R \in \{Al, Fe, Ga, \dots\}$, $M \in \{Co, Cu, Zn, \dots\}$).^[18,19,98,105–108] Neben den bekannten „MO-armen“ homologen Reihen vom Typ $(ARO_3)_m(MO)$ existieren für $M = Zn$ auch „MO-reiche“ Reihen der allgemeinen Zusammensetzung $ARO_3(MO)_m$.¹ Die 1994 beschriebenen Verbindungen $LuFeO_3(ZnO)_m$ ^[111,112] sind die Namensgeber dieser Familie von Kristallstrukturen. Für $m = 2n - 1$ kristallisieren sie in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit drei, für $m = 2n$ in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Kristallstrukturen können ausgehend von einer dichtesten Packung der Oxidationen mit der Stapelfolge $[cc(h)_{m+1}]$ beschrieben werden. Zwischen den das Kation A in Oktaederlücken enthaltenden Lagen mit kubischer Stapelfolge $[AO_2]^-$ liegen Schichten der Zusammensetzung $[RO]^+(ZnO)_m$. Diese ähneln in ihrer Struktur dem Wurtzit, jedoch wird die Ausrichtung der Tetraederlücken relativ zur kristallographischen c -Achse an der Oktaederlage im Sinne einer Inversion umgekehrt, um eine energetisch ungünstige Flächenverknüpfung der Polyeder zu vermeiden. Die Oktaederlage wird in diesem Zusammenhang als *basale Inversionsdomänengrenzfläche* (IDB, von engl. *inversion domain boundary*) bezeichnet, da sie parallel zur Basalfläche der ZnO_4 -Tetraeder ausgerichtet ist.

In der direkt an die basale IDB angrenzenden Tetraederlage befinden sich die Kationen im Schwerpunkt des Polyeders; mit steigender Entfernung zur IDB rücken die Kationen aus dem Schwerpunkt heraus auf die Basalfläche zu. In der Mitte der Schicht weist das Kation schließlich eine trigonal-bipyramidale Konfiguration in einer oder zwei Lagen wie im $Yb_2Fe_3O_7$ -Strukturtypen auf. Im weiteren Verlauf der Schicht wird die Ausrichtung der besetzten Tetraeder damit erneut umgekehrt, um eine Eckenverknüpfung mit der nächsten basalen IDB

¹Einige der möglichen Randphasen ARO_3 , u. a. die Verbindung $InFeO_3$, wurden zwischen 1992 und 1994 von D. GIAQUINTA und H. C. ZUR LOYE untersucht.^[109,110] Sie kristallisieren anders als die enthaltenen binären Oxide nicht im Korund- oder Bixbyit-Strukturtypen, sondern im 1963 entdeckten $YAlO_3$ -Strukturtypen, einer Schichtstruktur mit Besetzung von sowohl Oktaeder- als auch bipyramidalen Lücken.

sicherzustellen – die bipyramidale Lage wird auch als MDB (von engl. *mirror domain boundary*) bezeichnet.² Aus den Gütefaktoren der Strukturverfeinerungen für verschiedene Möglichkeiten der Verteilung von R und M in der Schicht mit Wurtzitstruktur schlossen KIMIZUKA *et al.*, dass das R -Kation in der unverzerrt trigonal-bipyramidalen Lage in der Mitte der Schicht lokalisiert ist. Am Beispiel der Reihe $InFeO_3(ZnO)_m$ sind in der Abbildung 4.8 die Kristallstrukturen der Verbindungen $AO_3(ZnO)_m$ für $m \in \{3, 4\}$ sowie der Randphasen AO_3 ($m = 0$) und ZnO ($m = \infty$) dargestellt.

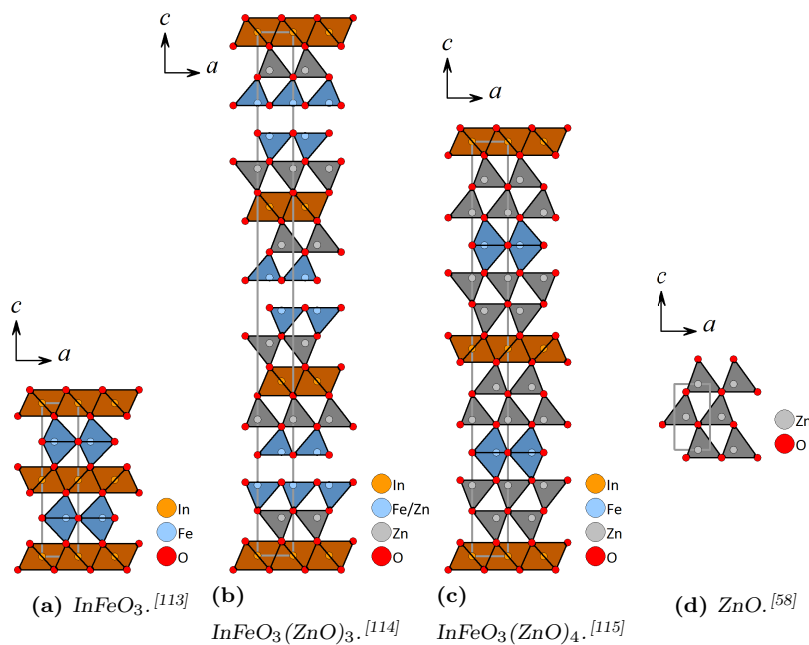


Abbildung 4.8 – Kristallstrukturen einiger Verbindungen aus der homologen Reihe $InFeO_3(ZnO)_m$ ($m \in \{0, 3, 4, \infty\}$).

Durch Strukturlösung am Einkristall konnten C. SCHINZER *et al.* 1999 am Beispiel der Verbindung $In_2O_3(ZnO)_3$ zeigen, dass das R -Kation (hier In) für ausreichend kleine m nicht, wie zunächst von KIMIZUKA *et al.* angenommen, ausschließlich die bzw. eine der bipyramidalen Lagen besetzt, sondern dass eine *statistische Verteilung* der R^{3+} - und M^{2+} -Kationen über alle Lagen der Schicht vorliegt.^[116]

²In der Literatur werden die IDBs häufig als Basal-,defekte“ bezeichnet. Dies ist nicht korrekt, da die Inversionsdomänengrenzflächen inhärente Bestandteile der Struktur darstellen.

Die bereits von KASPER beschriebenen Phasen ohne langreichweitige Ordnung mit $m > 7$ wurden erst 1988 durch P. J. CANNARD und R. J. D. TILLEY wieder untersucht.^[117] In Verbindungen, die aus Gemengen von ZnO und In_2O_3 im Stoffmengenverhältnis 20:1 oder größer hergestellt wurden, fanden sie mittels Transmissionselektronenmikroskopie ausgedehnte Bereiche, in denen die mit In besetzten Oktaederlagen verschieden große Abstände zueinander, also keine langreichweitige Ordnung aufweisen. In der Elektronenbeugung resultiert dies in einer Reihe diffuser, nicht diskret aufgelöster Reflexintensitäten entlang des reziproken Gittervektors \bar{c}^* , die als *streaks* bezeichnet werden. Den Autoren schienen jedoch die Arbeiten von KIMIZUKA *et al.* nicht bekannt zu sein, da sie weiterhin davon ausgingen, dass die Indium-Kationen ausschließlich auf einer doppelten Oktaederlage der Zusammensetzung In_2O_3 und nicht zur Hälfte in der ZnO -Schicht lokalisiert ist.

Aufgrund von zusätzlichen Reflexen in der Elektronenbeugung an Verbindungen $InRO_3(ZnO)_m$ mit $R \in \{Fe, Ga, In\}$ und $m > 6$ schlossen KIMIZUKA *et al.* ab 1994 auf die Existenz einer *eindimensional modulierten Überstruktur*.^[20,118,119] Durch diese Überstruktur weisen die Subzellen der Kristallstruktur dann monokline anstatt trigonale (für $m = 2n - 1$) bzw. orthorhombische anstatt hexagonale Symmetrie (für $m = 2n$) auf.³ In Blickrichtung $[10\bar{1}0]$ werden zwischen den basalen IDBs wellen- oder zickzackförmige Kontraste beobachtet, die wie die Überstrukturreflexe mit steigendem m an Intensität gewinnen. Diese Kontraste werden auf eine Ausordnung der R -Kationen innerhalb der ZnO -Schicht zurückgeführt. Mit steigendem m wird der Anteil der eine tetraedrische Koordination bevorzugenden Zn -Kationen an der Kristallstruktur zunehmend größer. Die entstehende Gitterspannung wird gesenkt, indem sich die höher geladenen und ggf. größeren R -Kationen selektiv auf den trigonal-bipyramidalen Gitterplätzen ausordnen. Um die dazu nötige leichte Aufweitung des Anionengitters in der Basalebene zu ermöglichen, befinden sich diese Lagen jedoch nicht alle auf der gleichen Höhe relativ zur c -Achse, sondern bilden zickzackförmige *pyramidale Inversionsdomänengrenzflächen*, die sich über die gesamte ZnO -Schicht erstrecken.

³Eine der möglichen monoklinen Raumgruppen ist Cm , die von KUTOGLU *et al.* zur Beschreibung der Struktur von $CuAlInO_4$ verwendet wurde.

1998 stellten T. HÖRLIN *et al.* fest, dass der Winkel α , den die pyramidale mit der basalen IDB einschließt, stark von R und in geringerem Maße auch von m abhängt.^[120] Im thermodynamischen Gleichgewicht beträgt α für $R = \text{In}$ $58\text{--}60^\circ$, für $R \in \{\text{Fe}, \text{Ga}\}$ $38\text{--}40^\circ$. Letzterer Wert entspricht dem Winkel zwischen Netzebenen der Typen $\{0001\}$ und $\{11\bar{2}4\}$.

Seit Anfang der 2000er Jahre sind vor allem durch Arbeiten von A. REČNIK, N. DANEU *et al.* auch Verbindungen des Typs $AO_3(\text{ZnO})_m$ bekannt, in denen A höher geladene Kationen wie etwa Sn^{4+} oder Sb^{5+} enthält.^[121,122] Diese belegen mit Zn^{2+} im Atomverhältnis 1:1 bzw. 1:2 die Oktaederlücken der basalen IDB, deren Zusammensetzung dann als $[(\text{Sn}_{0,5}^{\text{IV}}\text{Zn}_{0,5}^{\text{II}})\text{O}_2]^-$ bzw. $[(\text{Sb}_{1/3}^{\text{V}}\text{Zn}_{2/3}^{\text{II}})\text{O}_2]^-$ formuliert werden kann. Im Falle der vierwertigen Kationen ist die 1:1-Verteilung nicht mit der Symmetrie der Lage vereinbar, so dass sich eine statistische Besetzung der Lücken ergibt. Die fünfwertigen Kationen ordnen sich innerhalb der Oktaederlage aus, wodurch die Elementarzelle in Richtung \vec{a} vergrößert und die Symmetrie der Kristallstruktur leicht erniedrigt wird.

4.6.2 Eigenschaften und Verwendung

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, lassen sich die optischen und elektronischen Eigenschaften von Zinkoxid durch Zusatz verschiedener Metalloxide im Hinblick auf Anwendungen in den Bereichen Elektronik und Optoelektronik vielfältig modifizieren. T. MORIGA *et al.* untersuchten bereits 1998 Verbindungen vom Typ $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ und stellten fest, dass die elektrische Leitfähigkeit des Materials mit steigendem m sinkt, während seine optische Transparenz steigt. Die höchste Leitfähigkeit weist die Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ mit 270 S cm^{-1} auf.^[14] Dieser Wert liegt zwar um einen Faktor 20 unter dem des Standardmaterials für TCOs, ITO, doch gleichzeitig sind alle Verbindungen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ transparenter für sichtbares Licht als ITO. Beide Stoffeigenschaften sind von großer Bedeutung für ein Material, das als TCO eingesetzt werden soll.

Das Interesse an den Eigenschaften von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ist ab der Mitte des vergangenen Jahrzehnts sprunghaft angestiegen. In den Jahren 2013 und 2014 erschienen jeweils über 800 wissenschaftliche Arbeiten mit dem Schlagwort „indium gallium zinc oxide“. Insbeson-

dere die Verbindung $InGaZnO_4$ wird, in amorpher Form, als geeignetes Material für die aktive Halbleiterkomponente in Dünnschichttransistoren (TFTs, von engl. *thin film transistors*) diskutiert. Die Ladungsträgerbeweglichkeit des Materials ist mit ca. $10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ um eine Größenordnung höher als die von amorphem Silicium (a-Si:H). Ferner ist der „Dunkelstrom“, der Quotient der Ströme im ein- und ausgeschalteten Zustand, mit $8 \cdot 10^7$ sehr hoch, was den Energieumsatz effektiv senkt.^[15,123]

Materialien vom Typ $InFeO_3(ZnO)_m$ werden vorwiegend auf ihre thermophysikalischen Eigenschaften hin untersucht. $InFeZnO_4$ weist bei Temperaturen oberhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ eine geringe Wärmeleitfähigkeit und einen zu vielen Substratmaterialien passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, womit es als Material für Wärmedämmschichten (TBCs, von engl. *thermal barrier coatings*) in Frage kommt. Beide Werte entsprechen denen gängiger Materialien wie $La_2Zr_2O_7$ oder 8YSZ oder sind ihnen überlegen.^[124,125]

Kapitel 5

Eindimensionale oxidische Nanostrukturen

Eine *Nanostruktur* ist laut englischsprachiger Definition eine Struktur (s. Seite 5) einer Ausdehnung zwischen molekularen und mikroskopischen Größenordnungen.^[126] Konkreter werden mit diesem Begriff Objekte bezeichnet, die in mindestens einer Dimension eine Größe zwischen 0,1 und 100 nm aufweisen.¹ Der irreführende Begriff „(pseudo-)n-dimensionale Nanostruktur“ benennt wiederum meist eine Struktur, die in n Dimensionen *nicht* in dieser Größenordnung liegt. Folglich werden dünne Schichten oder Filme auch als zweidimensionale, Nanorods sowie -röhren als *eindimensionale* und Nanopartikel wie etwa Quantendots als nulldimensionale Nanostrukturen bezeichnet.

Einige natürlich vorkommende Materialien liegen in Form eindimensionaler Nanostrukturen vor. Hierzu zählen sowohl anorganische (z. B. Asbestminerale wie der Chrysotil^[127] – als auch organische Stoffe wie Collagen^[1] und Cellulose.^[128] Durch ihren anisotropen Aufbau und ihr hohes Verhältnis von Länge zu Breite weisen diese Materialien typische, ungewöhnliche Eigenschaften auf. Die prominentesten Beispiele für künstliche eindimensionale Nanostrukturen sind

¹Da die Dicke bzw. der Durchmesser vieler im Rahmen dieser Arbeit untersuchter Strukturen 100 nm übersteigt, könnten sie korrekter als Meso- oder Submikrostrukturen bezeichnet werden. Dennoch wird der gebräuchlichere Begriff Nanostrukturen verwendet.

zum Einen die 1952 erstmals hergestellten^[129] und 1991 vollständig charakterisierten Kohlenstoff-Nanoröhren (engl. *carbon nanotubes*)^[130] und zum Anderen die 1964 von R. S. WAGNER und W. C. ELLIS nach dem *Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus* (kurz: VLS-Mechanismus) synthetisierten Silicium-Nanorods.^[21] Zur gezielten Herstellung eindimensionaler Nanostrukturen ist eine große Auswahl von Methoden geeignet, u. a. templatgesteuerte Synthesen aus Lösung oder Gasphase sowie Selbstaggregation von Nanopartikeln. Im Folgenden soll kurz auf den VLS-Mechanismus sowie 1D-Nanostrukturen verschiedener Materialien eingegangen werden.

5.1 Der Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus

WAGNER und ELLIS stellten 1964 Nanorods aus Silicium durch Disproportionierung von SiI_2 oder reduktive Zersetzung von SiCl_4 mit H_2 an Edelmetallpartikeln auf der Oberfläche eines Substrats her. Sie formulierten einen Mechanismus für das Wachstum der Nanorods und nannten diesen Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus, da das jeweilige Element in dieser Reihenfolge die drei Aggregatzustände durchläuft.

Eine mit Goldpartikeln belegte $\text{Si}\{111\}$ -Oberfläche wird auf eine Temperatur von 950°C geheizt. Obwohl diese Temperatur unterhalb der Schmelzpunkte beider Komponenten – 1064°C (Au) bzw. 1410°C (Si) – liegt, verflüssigen sich die Partikel durch Bildung einer Au/Si-Legierung, deren Liquidustemperatur überschritten wird.² Die entstandenen Tropfen agieren als bevorzugte Senke für die Zersetzung der gasförmigen (engl. *vapor*) Si-Spezies, wodurch es zur weiteren Anreicherung von Si im flüssigen (engl. *liquid*) Legierungspartikel kommt.³ Durch Übersättigung des Partikels kristallisiert weiter anfallendes Si in fester Form (engl. *solid*) in Gestalt eines defektfreien Nanorods mit ebenmäßigen Seitenflächen an der Grenzfläche Legierungspartikel–Substrat bzw. –Nanorod aus.

²Der eutektische Punkt des Systems Gold-Silicium liegt bei 363°C mit einem 4:1-Stoffmengenverhältnis von Gold zu Silicium.

³Das Partikel wird häufig als Katalysator bezeichnet, da es den Ort der Abscheidung und die Form der Nanostruktur vorgibt. Ob es auch die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion senkt, ist nicht vollends geklärt.

Das Legierungspartikel verbleibt während der Reaktion stets am oberen, freistehenden Ende des Nanorods. Das Wachstum endet erst, sobald die Zufuhr der Reaktanden ausbleibt oder die Temperatur unter einen kritischen Wert sinkt.

In den Folgejahren wurde der VLS-Mechanismus weithin als Wachstumsmechanismus eindimensionaler Nanostrukturen diverser Elemente wie auch Verbindungen akzeptiert. G. A. BOOTSMA und H. J. GASSEN zeigten 1971, dass auch die Metalle Nickel, Kupfer, Silber und Palladium das Wachstum von Si-Nanorods ermöglichen, nicht jedoch Indium, Zinn und Bismut.^[131] J. L. CARTER fand 1973 auf einem vom Mond stammenden Gesteinstrümmer bis zu 2 μm lange Nadeln aus Eisen, die an ihrem oberen Ende ein rundes, Eisen und Schwefel enthaltendes Partikel aufweisen, und führte diesen Fund auf VLS-Wachstum zurück.^[132] 1974 fanden R. B. FINKELMAN *et al.* auch auf der Erde Hinweise für VLS-Wachstum in der Natur, als sie in Kondensaten der Verbrennung von Anthrazitkohle dendritische GeS_2 -Nanostrukturen entdeckten.^[133] M. NAGANO stellte 1984 mit Zinn(IV)-oxid erstmals oxidische Nanostrukturen nach dem VLS-Mechanismus her.^[134]

Erst zu Beginn des 21. Jahrhunderts wurde die Frage aufgeworfen, ob das Legierungspartikel während der Reaktion zwingend im flüssigen Zustand vorliegen muss, um ein Wachstum der Nanostruktur zu ermöglichen.^[135] S. KODAMBAKA *et al.* stellten durch Experimente mit *in situ*-Transmissionselektronenmikroskopie fest, dass das Wachstum von Ge-Nanorods auch dann fortschreitet, wenn die Temperatur die eutektische Temperatur einer Au/Ge-Legierung deutlich unterschreitet und das Partikel in den festen Zustand übergeht.^[136] Die Wachstumsgeschwindigkeit sank jedoch um eine bis zwei Größenordnungen. Der Partialdruck des als Reaktand eingesetzten Digermans Ge_2H_6 sowie der bisherige Verlauf der Reaktion hatten einen größeren Einfluss auf das Wachstum als die momentane Temperatur des Substrats.

Weiterhin stellen mehrere physikalische Gegebenheiten in Frage, ob das Wachstum oxidischer Nanostrukturen nach dem ursprünglich formulierten VLS-Mechanismus ablaufen kann.^[137] Nichtsdestoweniger erschienen auch im Jahr 2012 noch Arbeiten, in denen das Wachstum ternärer Oxid-Nanowires auf den klassischen VLS-Mechanismus zurückgeführt wurde.^[138]

5.2 Zinkoxid

Dünne Filme oder Nanopartikel aus Zinkoxid sind in der Literatur seit langer Zeit bekannt. Erst 2001 jedoch wurden durch Z. W. PAN *et al.* quasi-eindimensionale „Nanogürtel“ (engl. *nanobelts*) verschiedener binärer Oxide, darunter auch ZnO, durch Abscheidung aus der Gasphase hergestellt und charakterisiert.⁴ Im selben Jahr wurden durch P. D. YANG *et al.* erstmals auch durch Goldpartikel katalysiert abgeschiedene Nanowires vorgestellt.^[141] Im Laufe der nächsten Jahre erschienen, v. a. durch Z. L. WANG *et al.*, zahlreiche Arbeiten über nanoskalige Ringe, Helices und poröse Wires. Aufgrund ihres hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen weisen eindimensionale Nanostrukturen potentielle Anwendungen in Gassensoren, Filtern, Katalysatoren und Solarzellen auf.^[2,10,11]

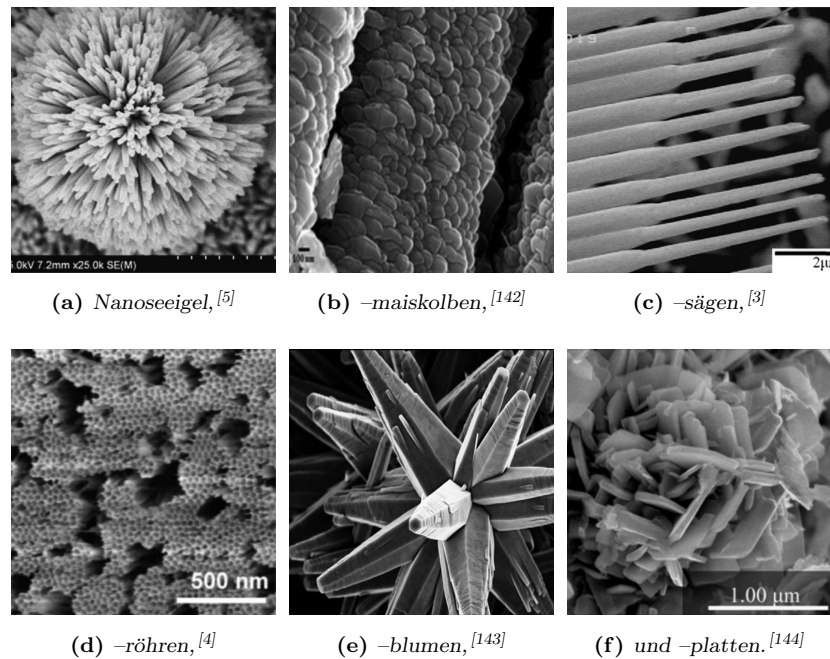


Abbildung 5.1 – Zinkoxid-Nanostrukturen verschiedener Morphologie und Dimensionalität.

Eine Auswahl von Zinkoxid-Nanostrukturen verschiedener Morphologien ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Da Zink im Festkörper nur eine stabile Oxidationsstufe

⁴Nanobelts ähnlicher II-VI- oder III-V-Halbleiter wie etwa ZnS, GaN oder InP wurden bereits einige Jahre zuvor durch C. M. LIEBER *et al.* beschrieben.^[139,140]

aufweist und Zinkoxid nur unter besonderen Bedingungen in einer anderen Modifikation als der mit Wurtzitstruktur kristallisiert, gelingt die Herstellung von Zinkoxid im Nanometer-Maßstab auf zahlreichen verschiedenen Synthesewegen und in unterschiedlichsten Morphologien. Die strukturelle Vielfalt von Zinkoxid übertrifft sogar die der Kohlenstoff-Nanostrukturen. Allein in den Jahren 2012 bis 2015 erschienen u. a. Arbeiten über nanoskalige Seeigel,^[5] Blätter,^[145] Dreiecke,^[146] Nadeln,^[147] Hanteln,^[148] Maiskolben,^[142] Platten,^[144] Gitter,^[149] Streifen,^[150] Bleistifte,^[151] Käämme,^[152] Sägen,^[3] Röhren^[4] und Blumen.^[143] Nanostrukturiertes Zinkoxid kann sowohl aus der Lösung mittels Polyol-,^[153] Hydrothermal-^[6] oder Sol-Gel-Verfahren^[7] als auch aus der Gasphase mittels chemischer Gasphasenabscheidung^[8] oder Laserablation^[9] hergestellt werden.

5.3 Indium(III)-oxid

Nach den ebenfalls 2001 vorgestellten Indiumoxid-Nanobelts erschienen in rascher Folge Arbeiten über aus der Gasphase abgeschiedene Nanowires. Die Abscheidung erfolgt auf der Oberfläche eines Substrats, sowohl mit^[154] als auch ohne Zuhilfenahme von Gold-Katalysatorpartikeln.^[155] Die benötigten gasförmigen Indiumspezies können durch Verdampfung von elementarem Indium, Indiumoxid sowie Gemischen der beiden Stoffe oder durch Laserablation an Indiumpnictid-Targets wie InP oder InAs erzeugt werden.^[156] Alternativ können Indiumoxid-Nanorods und -röhren aus Lösung mittels Sol-Gel-^[157] oder hydrothermalen Synthesen^[158] hergestellt werden. In Abbildung 5.2 sind verschiedene aus der Gasphase hergestellte In_2O_3 -Nanowires gezeigt.

Nanostrukturen aus In_2O_3 werden u. a. in Feldeffekttransistoren und als Emitter für rotes Licht verwendet.^[159] Weiterhin eignen sie sich für den Einsatz in leistungsfähigen Gassensoren für Ammoniak und Stickstoffdioxid, deren Empfindlichkeit die auf dünnen Filmen basierender Sensoren um einen Faktor 10^5 übersteigt.^[160]

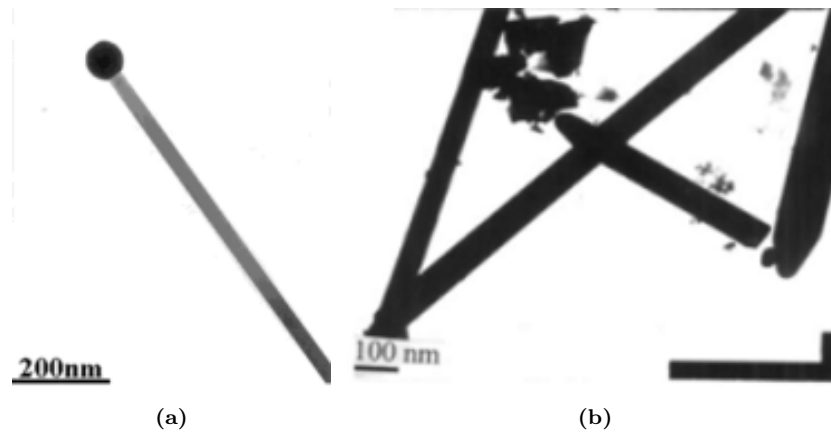


Abbildung 5.2 – In_2O_3 -Nanowires mit^[154] und ohne Gold-Katalysatorpartikel.^[155]

5.4 Zink-Zinn(IV)-Spinell

Das große Interesse an eindimensionalen ZnO-Nanostrukturen zu Beginn des 21. Jahrhunderts hat einige Jahre später zu einem rapide steigenden Interesse an Nanostrukturen aus Zink enthaltenden Spinellen geführt. Diese können entweder direkt durch Verdampfung und anschließende Abscheidung verschiedener elementarer oder oxidischer Spezies der beteiligten Elemente^[138] oder durch einen zweistufigen Prozess, in dem vorgelegte ZnO-Nanowires mit einem Sesquioxid umhüllt werden und bei hoher Temperatur mit diesem zum Spinell reagieren, hergestellt werden.^[161] Eindimensionale Zn_2SnO_4 -Nanostrukturen verschiedener Morphologien sind in Abbildung 5.3 gezeigt.

Nanostrukturen des Zink-Zinn(IV)-Spinells Zn_2SnO_4 eignen sich besonders für die Verwendung als Photoanode in Farbstoffsolarzellen, da sie gegenüber dem Standardmaterial Titandioxid weniger Photobleaching der Farbstoffmoleküle verursachen.^[162] Darüber hinaus zeigen die Nanowires eine starke Photolumineszenz im orangenen und roten Spektralbereich.^[91]

5.5 Homologe Phasen $\text{AO}_3(\text{ZnO})_m$

Im 20. Jahrhundert konzentrierte sich das Interesse an Verbindungen der Zusammensetzung $\text{AO}_3(\text{ZnO})_m$ auf Bulkmaterialien und dünne Filme. Bereits weni-

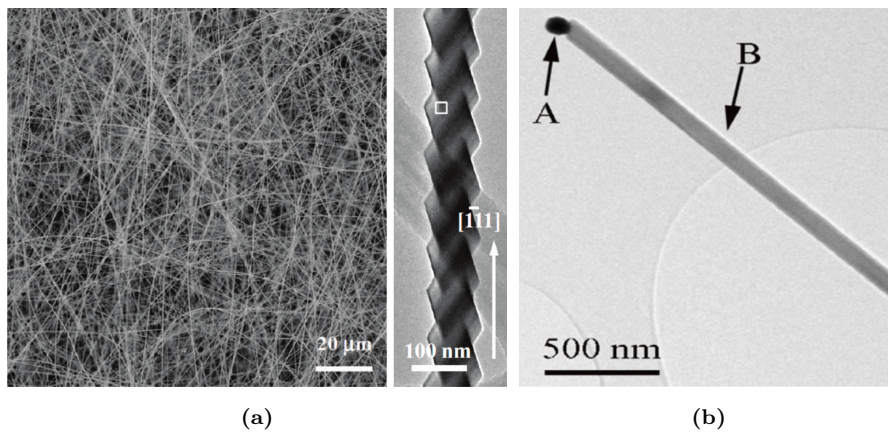


Abbildung 5.3 – Zn_2SnO_4 -Nanowires verschiedener Morphologie.^[91,138]

ge Jahre nach der erstmaligen Beschreibung (pseudo-)eindimensionaler Zinkoxid-Nanostrukturen im Jahre 2001 erschienen auch Arbeiten über die Synthese und Untersuchung von Nanorods und -wires aus verschiedenen auf Zinkoxid basierenden ternären Phasen.

J. JIE *et al.* stellten 2004 $In_2O_3(ZnO)_m$ -Nanowires durch Verdampfen eines zuvor gesinterten Gemischs von Zinkoxid und Indiumoxid und anschließender Abscheidung an Gold-Katalysatorpartikeln auf einem Silicium-Substrat her.^[163] 2005 konnten, jeweils durch Verdampfung verschiedener Gemische der beteiligten Elemente bzw. ihrer Oxide, weiterhin erstmals Nanostrukturen aus Eisen^[164] und Gallium^[165] enthaltenden Phasen synthetisiert werden. Zur Herstellung von $SnZnO_3(ZnO)_m$ -Nanostrukturen kann Zinn zum Einen als Element oder flüchtiges SnO der Zinkoxid-Quelle zugefügt^[166] oder zum Anderen als Metall-^[167] oder ITO-Beschichtung^[168] auf der Substratoberfläche vorgelegt werden.

Um auch Nanostrukturen aus quaternären Verbindungen mit Bestandteilen, die keine flüchtigen Oxide aufweisen (z. B. Aluminium), herstellen zu können, wird seit einigen Jahren verstärkt die Methode einer Reaktion von Metall- oder Metalloxid-Partikeln mit der Oberfläche bereits fertiger Zinkoxid-Nanostrukturen angewendet. Diese Partikel können entweder durch Abscheidung des jeweiligen Metalls aus der Gasphase und anschließende Oxidation^[169] oder durch Zersetzung geeigneter Vorläuferverbindungen aus organischer Lösung^[170] aufgebracht

werden. Sie reagieren dann bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Verbindungen des Typs $ARO_3(ZnO)_m$ mit der Nanostruktur.

Eindimensionale Nanostrukturen dieser Klasse von Verbindungen sind u. a. geeignet, die vorteilhaften physikalischen Eigenschaften der Verbindungen auf nanoskalige Anwendungen zu übertragen. Ferner eignen sich solche Nanostrukturen als Thermoelektrika, da in ihnen der Beitrag der Phononen zum thermischen Transport geringer ausfällt als in Bulkmaterialien oder dünnen Filmen.^[171] Abbildung 5.4 zeigt eine Auswahl von Nanowires verschiedener homologer Phasen $ARO_3(ZnO)_m$.

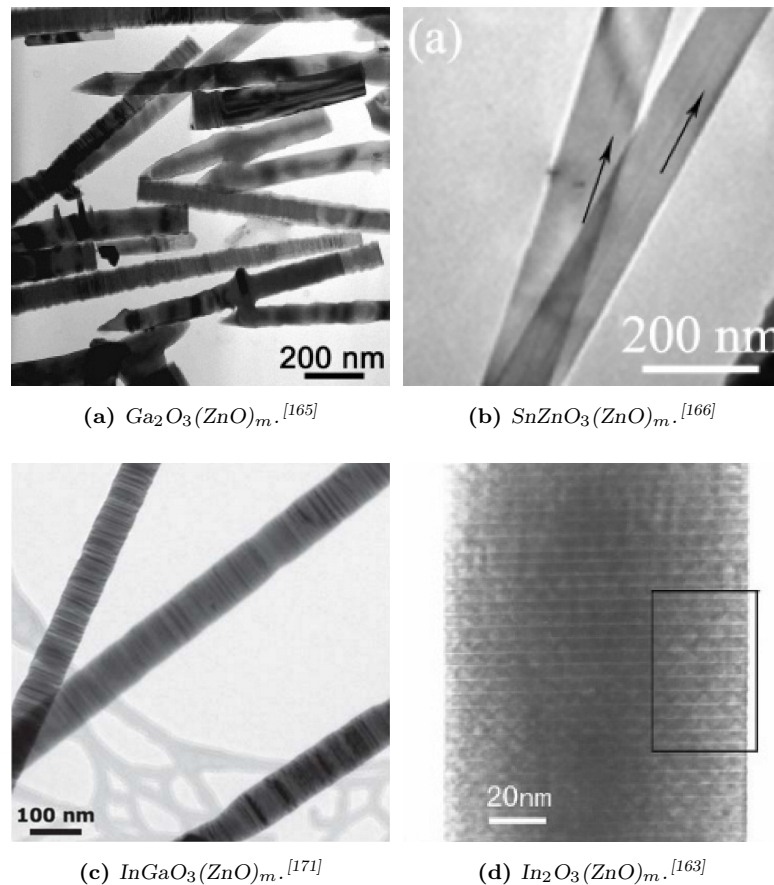


Abbildung 5.4 – Nanowires verschiedener Verbindungen $ARO_3(ZnO)_m$.

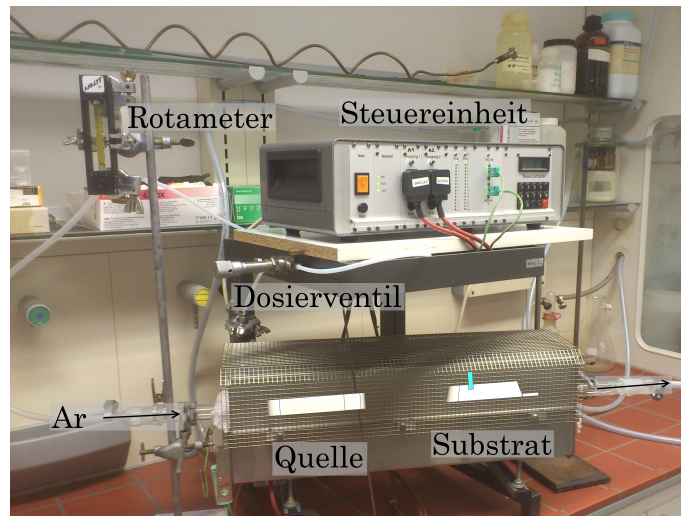
Kapitel 6

Experimenteller Aufbau

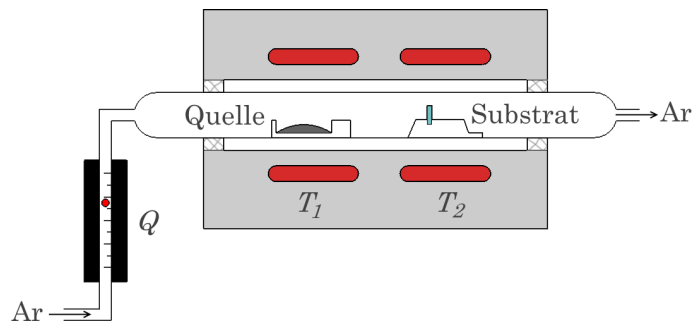
6.1 Herstellung von Nanowires

Falls nicht anders angegeben, wurden die in dieser Arbeit besprochenen Nanostrukturen mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Syntheseapparatur hergestellt. In Abbildung 6.1 sind ein Bild (a; die Größen von Korundschiffchen und Substrathalter sind nicht maßstabsgetreu) und der schematische Aufbau (b) der Apparatur gezeigt.

Durch einen horizontalen Röhrenofen mit zwei separat steuerbaren Heizelementen (*Zweizonenofen*) ist ein Kieselglasrohr mit Anschlüssen für die Zu- und Abfuhr von Gasen verlegt. In diesem wird die *Quelle*, meist zwischen 50 und 100 mg einer gründlich vermengten Mischung der jeweiligen Reaktanden, in einem Korundschiffchen auf $T_1 = 1000\text{ °C}$ erhitzt. Die bei dieser Temperatur in der Gasphase vorliegenden Verbindungen und Elemente werden in einem mit Feindosierventilen eingestellten und mit einem Schwebekörper-Durchflussmesser (*Rotameter*) kontrollierten Strom Q des inerten *Trärgases* Argon zum *Substrat* transportiert. Dies sind ein oder zwei Kieselglasplättchen einer Größe von etwa $6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$, die aufrecht stehend mit der Fläche senkrecht zur Strömungsrichtung des Trärgases in einem Korundträger fixiert sind und durch den Ofen auf eine Temperatur $T_2 < T_1$ geheizt werden. Die der Quelle zugewandte Seite des Substrats wurde zuvor mittels Magnetronsputtering eines Goldtargets



(a) Bild der Syntheseapparatur.



(b) Schematischer Aufbau und relevante Variablen.

Abbildung 6.1 – Einfache Syntheseapparatur zur Herstellung oxidischer Nanostrukturen.

mit Argonplasma mit Goldpartikeln, die einen Durchmesser von wenigen nm aufweisen, belegt. Nach der gewünschten Reaktionsdauer t wird der Gasstrom gestoppt, Substrat sowie Quelle aus der Apparatur entfernt und bei Raumtemperatur an Luft abgekühlt.

6.2 Liste verwendeter Chemikalien

In Tabelle 6.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien, ihre CAS-Nummer, Reinheit und Hersteller aufgeführt.

Tabelle 6.1 – Auflistung der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	CAS-Nummer	Reinheit/%	Hersteller
Aluminiumnitrat-Nonahydrat	7784-27-2	99,999	Alfa Aesar
Eisen(III)-acetylacetonat	14024-18-1	99,9	Sigma-Aldrich
Galliumacetylacetonat	14405-43-7	99,99	Sigma-Aldrich
Galliumnitrat-Hydrat	69365-72-6	99,999	Sigma-Aldrich
Graphit	7440-44-0	99,9995	Alfa Aesar
Indiumnitrat-Hydrat	207398-97-8	99,99	Alfa Aesar
Indiumoxid	1312-43-2	99,999	Roth
2-Methoxyethanol	109-86-4	99,0	Alfa Aesar
Schwefelsäure	7664-93-9	95,0	Merck
Zinkoxid	1314-13-2	99,99	Sigma-Aldrich
Zinn (Pulver)	7440-31-5	99,999	Alfa Aesar

6.3 Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wird die Unterseite des fertigen Substrats mit einem Kunststoff-Klebefilm auf einem Probenhalter aus Aluminium fixiert. Der Klebefilm enthält geringe Mengen Graphit und ist daher im Stande, die während der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung auftretende Ladung an den Probenhalter abzuleiten. Da das Substrat selbst sowie die darauf befindlichen Nanostrukturen jedoch nicht leitend sind, muss das gesamte Substrat mittels Magnetronspütering mit einer dünnen Schicht Platin überzogen werden, um Aufladungseffekte zu vermeiden und eine gute Bildqualität zu gewährleisten.

Da die Nanostrukturen durch ihre geringe Dicke bereits *elektronentransparent* sind, bedürfen sie keiner aufwändigen Präparation für die Transmissionselektronenmikroskopie. Um sie von der Substratoberfläche abzulösen, wird dieses in einer 5 ml-Rollrandflasche mit gerade soviel Ethanol überschichtet, dass die Oberfläche bedeckt ist. Durch eine einminütige Behandlung im Ultraschallbad werden zahlreiche Nanostrukturen abgelöst; eine farblos-trübe Suspension

bildet sich. Von dieser werden ein bis zwei Tropfen entnommen, in eine zweite Rollrandflasche überführt und mit fünf bis zehn Tropfen Ethanol verdünnt. Ein Tropfen der verdünnten Suspension wird anschließend auf ein mit einem amorphen Kohlenstofffilm überzogenes *Netzchen* aus Kupfer gegeben. Das *Netzchen* wird für einige Minuten unter einer Lampe getrocknet, bevor ein zweiter Tropfen der verdünnten Suspension daraufgegeben und das *Netzchen* für mindestens 30 min getrocknet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vorrangig *Lacey*-*Netzchen* sowie Lochfilm-*Netzchen* der Fa. Plano verwendet. Erstere sind aufgrund ihrer großen Löcher im Kohlenstofffilm zur Untersuchung eindimensionaler Nanostrukturen besonders geeignet, da diese somit häufig ohne störenden Untergrund abgebildet werden können.

Kapitel 7

Wachstum von ZnO-Nanostrukturen

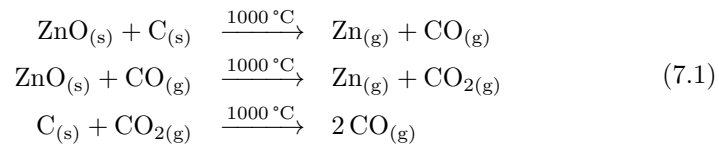
Die Herstellung eindimensionaler Zinkoxid-Nanostrukturen und die Optimierung der Syntheseparameter wurden bereits in früheren Arbeiten ausführlich behandelt.^[172] Darum soll das Hauptaugenmerk in der vorliegenden Arbeit auf dem Einfluss von Sauerstoff im Trägergas liegen.

7.1 Grundlegende Betrachtungen

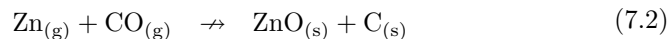
Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nanostrukturen wurden ausschließlich nach dem *Carbothermal-Verfahren* hergestellt. Diese Methode der chemischen Gasphasenabscheidung beruht anders als die MOCVD (*metal-organic chemical vapor deposition*) nicht auf der Zersetzung eines molekularen Vorläufers am Substrat. Stattdessen werden eine oder mehrere feste Verbindungen, meist Oxide, die die in der Zielverbindung gewünschten Kationen enthalten, bei hoher Temperatur mit Graphit zum Element (z. B. Zn) oder zu einer anderen flüchtigen Verbindung (z. B. SnO) umgesetzt. Dies beschränkt die Anwendbarkeit des Carbothermal-Verfahrens auf Systeme, in denen das Element selbst oder andere Verbindungen im gewählten Temperaturbereich einen ausreichend hohen

Dampfdruck aufweisen – für Eisen oder Gallium etwa ist dies jedoch nicht gegeben.

Im Falle von Zink wird Zinkoxid verwendet, das erst ab 1300 °C einen erhöhten Dampfdruck aufweist. Durch die Reaktion mit Graphit wird es bei etwa 1000 °C zu elementarem Zink und Kohlenmonoxid umgesetzt, das bei 907 °C verdampft. Somit wird der Dampfdruck um etwa sechs Größenordnungen gegenüber der Sublimation von reinem Zinkoxid erhöht. Da die Festkörperreaktion zwischen Zinkoxid und Graphit aber relativ langsam verläuft, ist der Zn-Dampfdruck besser kontrollier- und einstellbar, als er bei direkter Verwendung von elementarem Zink wäre. Die Gleichung (7.1) fasst die möglichen an der Quellenseite der Transportreaktion ablaufenden Reaktionen zusammen.



Die durch die carbothermale Reaktion entstandenen gasförmigen Spezies werden im Trägergasstrom zur Senkenseite der Syntheseapparatur transportiert. Über die Prozesse am Substrat, insbesondere darüber, welche Spezies das gasförmige Zink wieder zum Zinkoxid oxidiert, herrschte in der Literatur lange keine Einigkeit. Meist wurde berichtet, dass Kohlenmonoxid als Oxidationsmittel fungiere und es somit am Substrat lediglich zu einer Umkehrung der carbothermalen Verdampfung komme.^[141] Dies erscheint aufgrund der bekannten und u. a. in der Eisenverhüttung genutzten *reduzierenden* Eigenschaften des Kohlenmonoxids jedoch unwahrscheinlich. Außerdem würde diese Reaktion gemäß der Gleichung (7.2) eine Abscheidung von elementarem Kohlenstoff auf dem Substrat bewirken.



Das als Trägergas verwendete Argon weist trotz einer vom Hersteller angegebenen Reinheit von 99,999 % stets einen Restgehalt an Sauerstoff im Bereich weniger ppm auf. Zusätzlich kann Sauerstoff durch Schliff- und Schlauchverbindungen sowie nicht gasdichte Schlauchmaterialien (PVC, PE) in die Appa-

ratur eindringen und den Gehalt im Trägergas weiter erhöhen. In früheren Arbeiten wurde der Sauerstoffgehalt im Trägergas mit Hilfe einer Lambdasonde zu ca. 400 ppm bestimmt. Es erscheint somit wahrscheinlich, dass Sauerstoff gemäß der Reaktionsgleichung (7.3) eine zentrale Rolle bei der Abscheidung von Zinkoxid-Nanostrukturen zukommt.



Um den Einfluss des Sauerstoffgehalts im Trägergas genauer zu untersuchen, muss es von jeglichem Restgehalt *gereinigt* und anschließend mit einer kontrollierten Menge an Sauerstoff wieder *angereichert* werden. Hierzu wird das Argon zunächst durch Durchströmen eines Quarzrohrs, das in Strömungsrichtung Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb und Phosphor(V)-oxid enthält, von Wasser und anderen Verbindungen gereinigt. Durch Reaktion mit auf 650 °C erhitztem Titanschwamm werden außerdem Sauerstoff und Wasserstoff unter Bildung von Titanoxiden bzw. -hydriden entfernt. In Abbildung 7.1 ist ein Bild der Argon-Reinigungsanlage gezeigt. Um zu verhindern, dass durch Teile der Apparatur erneut Sauerstoff oder andere Verunreinigungen in das Trägergas eindringen, wurden außerdem Schläuche und Schlauchverbindungen durch Kupferleitungen und Kleinflansch-Verbindungen ersetzt. Wo dies nicht möglich war, wurden Schläuche aus gasdichtem PTFE verwendet.

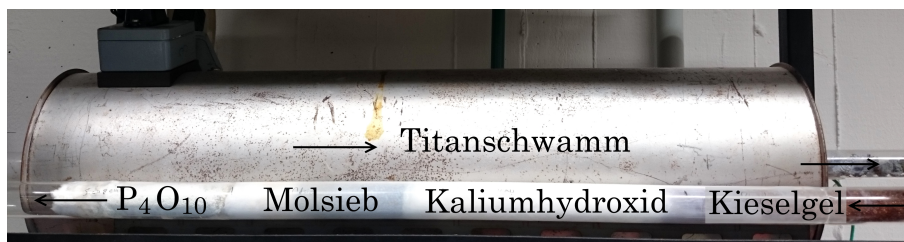
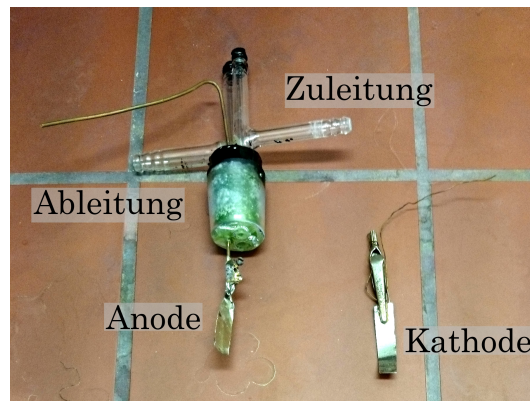


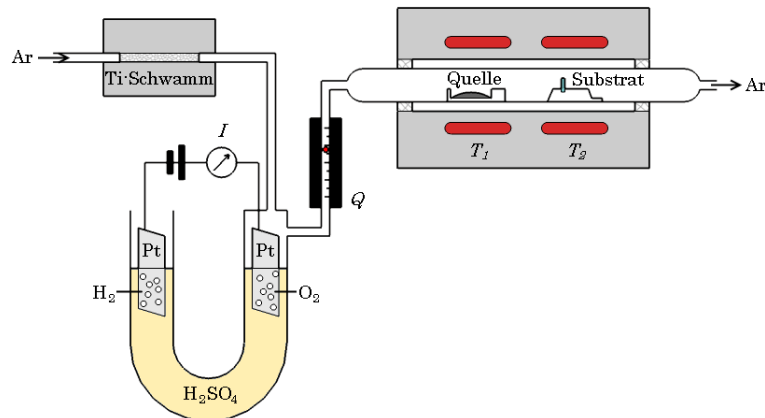
Abbildung 7.1 – Anlage zur Reinigung des Trägergases. Der Pfeil zeigt die Flussrichtung des Gases an.

Zur *kontrollierten Anreicherung des Trägergases mit Sauerstoff* wird der Gasstrom anschließend durch eine eigens entworfene und konstruierte Elektrolysezelle geleitet. Diese besteht aus einem U-Rohr mit NS 23-Schliffhülsen an beiden Enden. Eines der Enden wird mit einem Kernschliff verschlossen, der die

Zu- und Ableitungen des Gasstroms sowie einen elektrisch leitenden Anschluss für eine Elektrode enthält und mit dem Kunstharz Teknovit gasdicht versiegelt ist. Ein Foto der Elektrodenkonstruktion und eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus sind in Abbildung 7.2 gezeigt. Als Elektrode wird ein dünnes Platinblech einer Größe von ungefähr $4\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ verwendet. Je nach dem, mit welchem Gas der Argonstrom angereichert werden soll, kann diese Elektrode als Kathode oder Anode fungieren.



(a) Foto der Elektrodenkonstruktionen.



(b) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

Abbildung 7.2 – Synthesepapparat zur Herstellung von Zinkoxid-Nanostrukturen unter kontrolliertem Sauerstoff-Partialdruck.

Das U-Rohr wird mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, bis die Elektrode einige cm hoch bedeckt ist. Das andere Ende des Rohrs wird nicht verschlossen. Hier wird lediglich eine Platinelektrode mit einer elektrisch leitenden Klammer

in den Elektrolyten gehängt. Das Trägergas strömt nun durch das kleine Volumen zwischen Verschluss und Elektrolytoberfläche und reißt das bei aktiver Elektrolyse entstehende Gas mit.

Prinzipiell wären alle Elektrolyte, aus denen durch anodische Oxidation als einziges Produkt Sauerstoff entsteht, für diesen Verwendungszweck geeignet, z. B. auch Wasser. Schwefelsäure hat jedoch die Vorteile, bei Raumtemperatur einen fast vernachlässigbar geringen Dampfdruck aufzuweisen und darüber hinaus eventuell vorhandene Restmengen an Wasser aus dem Trägergas entfernen zu können. Aus Schwefelsäure entsteht an der Anode gemäß Gleichung (7.4) elementarer Sauerstoff, während an der Kathode durch Reduktion Wasserstoff und verschiedene Schwefel enthaltende Spezies erzeugt werden.



Der Sauerstoffgehalt des Gasstroms folgt gemäß Gleichung (7.5) direkt aus der Flussrate Q des Trägergases und dem während der Elektrolyse fließenden Strom I und kann über diesen innerhalb gewisser Grenzen stufenlos eingestellt werden. Vereinfachend wurde angenommen, dass Sauerstoff sich unter SATP-Bedingungen ($T = 298,15 \text{ K}$ und $p = 1013 \text{ mbar}$) wie ein ideales Gas verhält und dass V_{O_2} klein gegenüber Q ist.

$$x_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{t \cdot Q} = \frac{I \cdot R \cdot T}{4 \cdot Q \cdot p \cdot F} \quad (7.5)$$

- mit x_{O_2} = Molenbruch von Sauerstoff im Trägergas
 V_{O_2} = Volumen des erzeugten Sauerstoffs
 R = Allgemeine Gaskonstante = $8,3144589 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 F = Faraday-Konstante = $96485,33289 \text{ C mol}^{-1}$

Für $I = 1 \text{ A}$ und $Q = 500 \text{ ml min}^{-1}$ beträgt der Sauerstoffgehalt 7607 ppm.

7.2 Experimentelle Durchführung

Um den Einfluss des Sauerstoffgehalts im Trägergas auf die Herstellung von Zinkoxid-Nanostrukturen zu untersuchen, wurden Experimente unter den in Kapitel 6.1 beschriebenen Parametern mit Elektrolyseströmen zwischen 0 und 400 mA (Sauerstoffgehalten zwischen nahezu 0 und ca. 3000 ppm) durchgeführt. Als Quellenmaterial dienten 50 mg eines Gemischs von ZnO und Graphit im Stoffmengenverhältnis 1:1. Diese wurde zuvor aus 870 mg Zinkoxid ($\cong 10,7$ mmol) und 130 mg Graphit ($\cong 10,8$ mmol) hergestellt, indem die beiden Stoffe in einem Bornitridmörser unter wenig Ethanol gründlich miteinander verrieben wurden. Das Gemisch wurde anschließend bei 80 °C getrocknet. Die Quelle wurde auf 1000 °C, das Substrat auf 900 °C erhitzt. Nach 30 min wurde der Gasstrom gestoppt und das Substrat aus der Apparatur entfernt.

Die entstandenen Nanostrukturen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie qualitativ auf ihre Anzahl und Dichte auf der Substratoberfläche untersucht. Des Weiteren wurde anhand der längsten nach einer gewissen Abscheidungsdauer beobachteten Nanostrukturen für zwei verschiedene Sauerstoffgehalte die Geschwindigkeit des Längenwachstums bestimmt.

7.2.1 Reaktion in sauerstofffreiem Argon

Wird die Synthese ohne Zufuhr von Sauerstoff, also in reinem Argon durchgeführt, findet *keine Abscheidung* von Zinkoxid-Nanostrukturen auf der Substratoberfläche statt. Auf rasterelektronenmikroskopischen Übersichts- (Abbildung 7.3a) und Detailaufnahmen (Abbildung 7.3b) sind weder durch die Goldpartikel katalysiert noch anderweitig gewachsene Zinkoxid-Strukturen zu beobachten. Es befinden sich lediglich die zuvor aufgebrauchten Goldpartikel mit annähernd sphärischer Gestalt und Durchmessern im Bereich von 20 bis 50 nm auf der Oberfläche. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass das elementare Zink in der Gasphase bei der Abscheidung nicht durch Kohlenmonoxid oder -dioxid, sondern nur gemäß Gleichung (7.3) (Seite 79) durch molekularen Sauerstoff im Trägergas oxidiert wird.

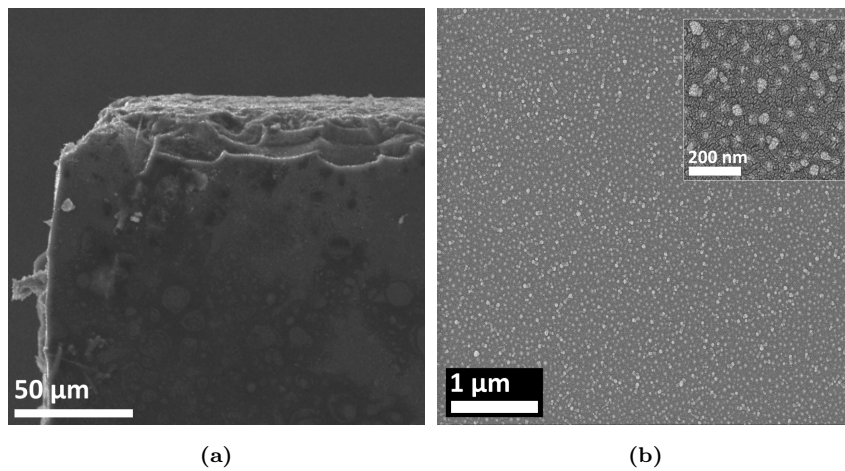


Abbildung 7.3 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Substrats nach Experiment in sauerstofffreiem Argon. Es hat keine Abscheidung von ZnO-Nanostrukturen stattgefunden.

7.2.2 Abscheidung bei niedrigen Sauerstoffgehalten

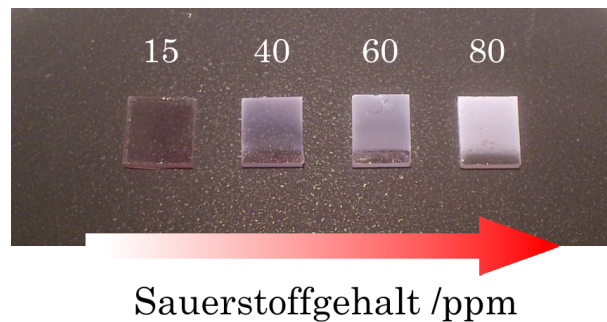


Abbildung 7.4 – Substrate nach Abscheidung bei verschiedenen Sauerstoffgehalten.

Werden die Experimente mit Sauerstoffgehalten zwischen 0 und 80 ppm (Elektrolyseströme zwischen 0 und 10 mA) durchgeführt, ist mit steigendem Sauerstoffgehalt eine *zunehmend dichte Belegung* der Substratoberfläche mit zunehmend langen Nanostrukturen festzustellen. In Abbildung 7.4 ist ein Bild von vier entsprechenden Substraten gezeigt. Weist das Substrat nach der Abscheidung bei 15 ppm ($\hat{=}$ 2 mA) lediglich einen leichten bläulich-grauen Schleier auf der Oberfläche auf, so ist es nach einer Abscheidung bei 80 ppm ($\hat{=}$ 10 mA) schon völlig opak und farblos. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

bestätigen diesen optischen Eindruck.

Nach einer Abscheidung bei ca. 15 ppm Sauerstoff (Elektrolysestrom 2 mA) weisen alle beobachteten Nanostrukturen eine Länge von unter $2\ \mu\text{m}$ auf und scheinen nicht senkrecht, sondern parallel zur Substratoberfläche zu wachsen. In Abbildung 7.5 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gezeigt.

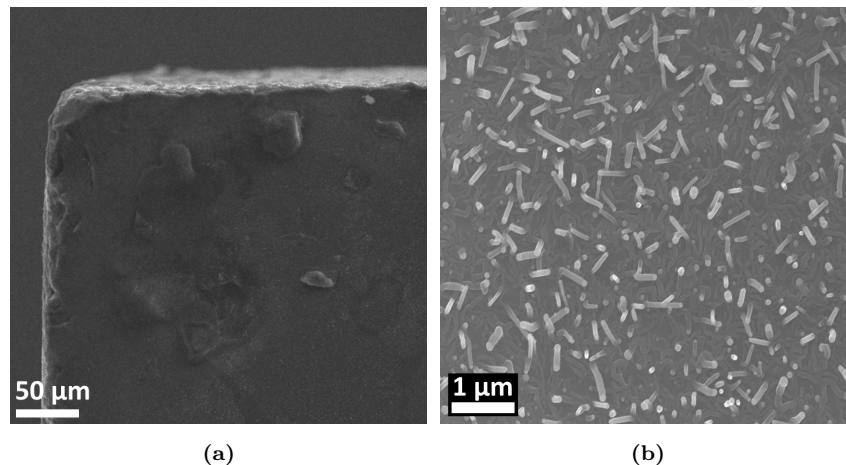
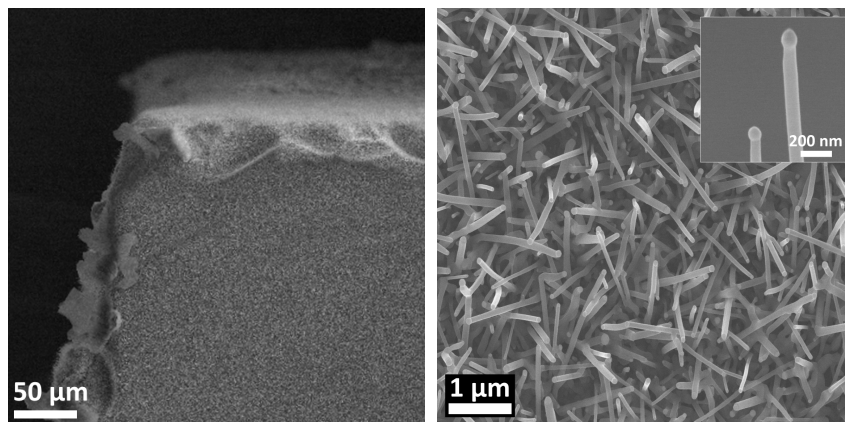


Abbildung 7.5 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei 15 ppm Sauerstoff abgeschiedener kurzer Nanorods.

Mit einem Sauerstoffgehalt von ca. 40 ppm (Elektrolysestrom 5 mA) hergestellte Nanostrukturen sind in Abbildung 7.6 zu sehen. Sie werden bereits mehrere μm lang und belegen dicht das ganze Substrat. Praktisch alle beobachteten Nanostrukturen weisen an ihrem oberen Ende das als Katalysator verwendete Goldpartikel auf.

Werden dem Trägergas 80 ppm Sauerstoff (Elektrolysestrom 10 mA) zugeführt, ist das Substrat komplett mit Nanostrukturen bedeckt, die eine Länge von mehreren $10\ \mu\text{m}$ erreichen.¹ Weiterhin sind keine Strukturen abweichender Morphologie zu beobachten, so dass 80 ppm als der für die Synthese langer Zinkoxid-Nanowires *ideale Sauerstoffgehalt* angesehen werden. In Abbildung 7.7 (Seite 86) sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des entsprechenden Substrats gezeigt.

¹Das Aspektverhältnis eines Nanowires mit einer Länge von $50\ \mu\text{m}$ und einem Durchmesser von $100\ \text{nm}$ entspricht dem eines ungefähr $35\ \text{cm}$ langen (europäischen) Kopfhaares.



(a)

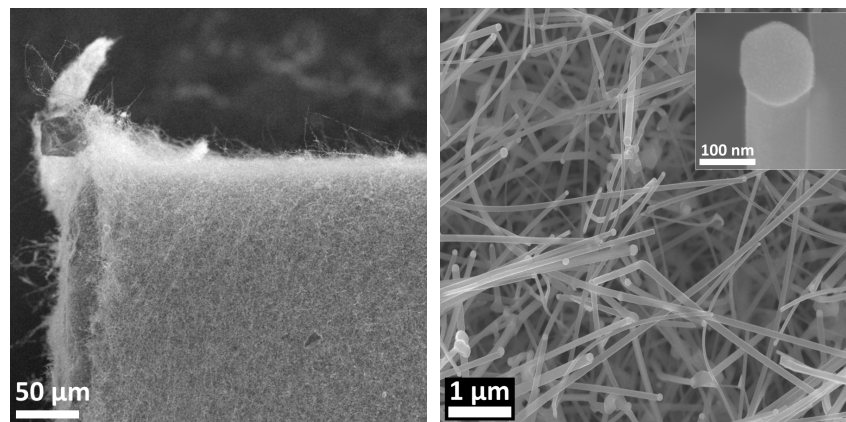
(b) Detailaufnahme. Im Inset sind mehrere Katalysatorpartikel zu erkennen.

Abbildung 7.6 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei 40 ppm Sauerstoff abgeschiedener Nanostrukturen.

Allen hergestellten Substraten ist gemein, dass die Nanostrukturen auf den parallel zur Strömungsrichtung des Trägergases liegenden Seitenflächen eine größere Länge erreichen als auf der Stirnfläche. Vor dieser kann es in einer laminaren Gasströmung zur Ausbildung einer *Totzone* kommen, in der stets dieselbe Gasportion zirkuliert. Die Totzone verarmt nach und nach an den reaktiven Spezies Zink und Sauerstoff, da ein Nachliefern der Reaktanden aus dem zuströmenden Trägergas ausbleibt.^[82] An den Seitenflächen, insbesondere nahe der Kanten, ist die Strömungsgeschwindigkeit im Gegensatz jedoch maximal, so dass Zink und Sauerstoff dort am raschesten nachgeliefert werden können. In Abbildung 7.8 (Seite 87) sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kanten von Substraten zu sehen, auf denen Nanostrukturen unter Sauerstoffgehalten von 40 ppm (a) und 80 ppm (b) abgeschieden wurden.

7.2.3 Abscheidung bei Sauerstoffgehalten über 100 ppm

Wird der Sauerstoffgehalt des Trägergases über die als günstig angesehenen 80 ppm erhöht, kommt es zunehmend zur Bildung von Nanostrukturen abweichender Morphologien. Neben den bereits gezeigten langen Nanowires werden insbesondere *segel- und bandförmige Strukturen* beobachtet. Erstere sind das



(a)

(b) Detailaufnahme. Im Inset ist ein einzelnes Gold-Katalysatorpartikel gezeigt.

Abbildung 7.7 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei 80 ppm Sauerstoff abgeschiedener Nanowires.

Resultat von *VS-Wachstum* (Vapor-Solid-Wachstum), einer direkten Reaktion und Kristallisation von Zink und Sauerstoff an der Oberfläche einer bereits bestehenden Nanostruktur infolge eines Überangebots an Sauerstoff. Auf diese Nanostrukturen wird in Kapitel 7.3 genauer eingegangen.

Die bandförmigen Nanostrukturen weisen kein Katalysatorpartikel auf und sind darum nach einem anderen Wachstumsmechanismus entstanden als die übrigen Nanostrukturen. Verschiedene Morphologien von Nanostrukturen sind in der Abbildung 7.9 (Seite 88) dargestellt.

Beträgt der Sauerstoffgehalt des Trägergases über 1000 ppm, kommt es direkt an der Wand des Korundschieffchens, das die Quellensubstanz enthält, zur Bildung von Zinkoxid in Gestalt mit dem bloßen Auge erkennbarer nadelförmiger Kristalle. Ein Foto eines solchen Korundschieffchens ist in der Abbildung 7.10 (Seite 88) gezeigt.

Darüber hinaus nimmt die Transportrate bzw. die Masse der aus der Quelle in die Gasphase überführten Reaktanden mit steigender Sauerstoffdosis stetig ab. In Tabelle 7.1 sind die eingewogenen Massen m sowie die absoluten und relativen Massenverluste der Quellensubstanz nach einer Reaktionsdauer von 30 min für drei verschiedene Sauerstoff-Gehalte x aufgeführt.

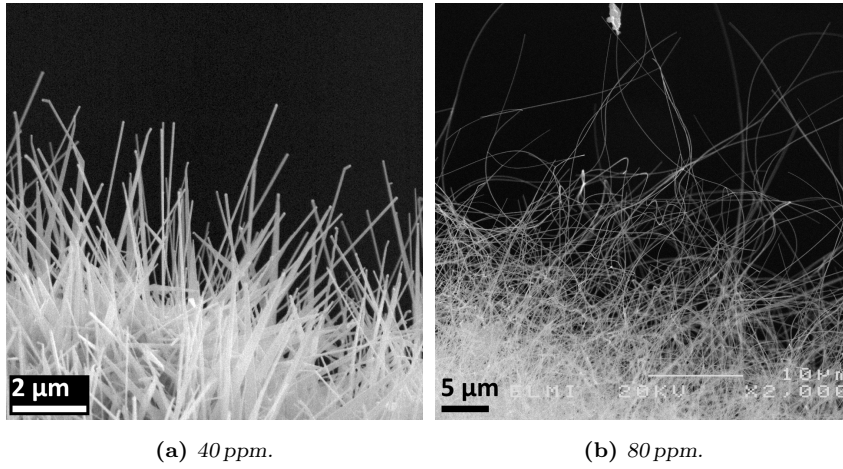
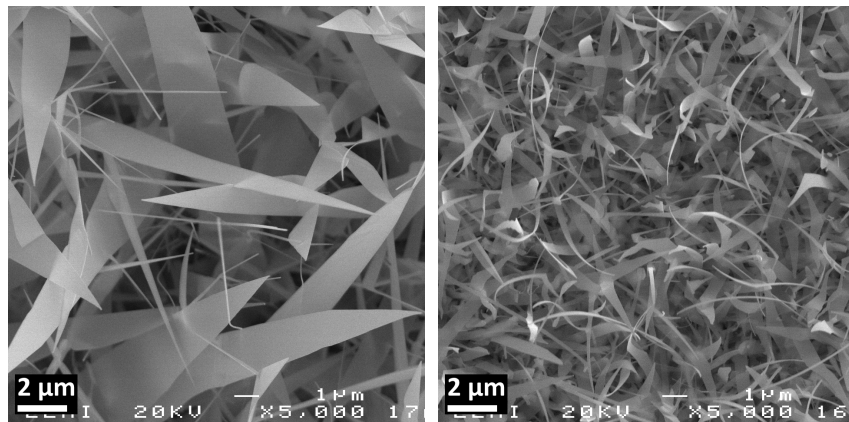


Abbildung 7.8 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Seitenflächen bei verschiedenen Sauerstoffgehalten hergestellter Substrate.

Tabelle 7.1 – Massen und Massenverluste der Quellensubstanz für verschiedene Sauerstoff-Partialdrücke

I	x	m	Δm	$\frac{\Delta m}{m}$
/ mA	/ ppm	/ mg	/ mg	/ %
0	0	51,3	36,2	70,6
50	400	50,4	23,7	47,0
400	>3000	50,8	10,1	19,9

Während ohne eine Zudosierung von Sauerstoff ein Großteil des Quellenmaterials in die Gasphase überführt wird, wird unter sehr hohen Sauerstoff-Partialdrücken nur ein geringer Teil verdampft und es bleibt ein hellgrauer bis rein weißer Rückstand vom Quellenmaterial zurück. Infolge des Überangebots an Sauerstoff läuft die Reaktion von Graphit mit Sauerstoff (siehe Gl. (7.1), Seite 78) sehr viel schneller ab als die grundsätzlich langsame Festkörperreaktion von Graphit mit Zinkoxid. Der Massenanteil von Graphit ($M_C = 12,011 \text{ g mol}^{-1}$) an einem idealen äquimolaren Gemisch mit Zinkoxid ($M_{\text{ZnO}} = 81,379 \text{ g mol}^{-1}$) beträgt 12,9%; in diesem Fall reagiert also nur ein sehr geringer Teil des in der Quelle vorliegenden Zinkoxids mit dem Graphit, was zu unzureichendem Wachstum von Nanowires führt.



(a) Mit 400 ppm Sauerstoff abgeschiedene draht- und segelförmige Nanostrukturen. (b) Mit 800 ppm Sauerstoff abgeschiedene bandförmige Nanostrukturen.

Abbildung 7.9 – Unter hohen Sauerstoffgehalten entstandene Nanostrukturen verschiedener Morphologien.

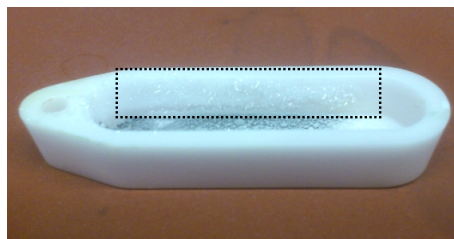


Abbildung 7.10 – Korundschiffchen nach der Abscheidung von Nanostrukturen bei 3000 ppm Sauerstoff. Im umrandeten Bereich sind nadelförmige Kristalle zu erkennen.

In sauerstofffreiem Argon kann die Reaktion von Graphit und Zinkoxid zwar ohne Konkurrenzreaktion ablaufen und eine hohe Transportrate erreicht werden, jedoch bleibt das Wachstum von Nanowires durch das Fehlen des für die erneute Oxidation des gasförmigen Zinks essentiellen Sauerstoffs gänzlich aus. In sauerstoffreichem Argon wird wiederum nur ein geringer Teil des Zinkoxids durch Reaktion mit Graphit als elementares Zink in die Gasphase überführt. Ein Sauerstoffgehalt von ca. 80 ppm stellt einen guten Kompromiss zwischen diesen beiden gegenläufigen Tendenzen dar.

7.2.4 Bestimmung der Geschwindigkeit des Längenwachstums

Aus der Rate des Längenwachstums von Nanowires können Informationen über den Wachstumsmechanismus gewonnen werden. Hierzu wurden für zwei verschiedene Sauerstoffgehalte (40 und 80 ppm) Nanowires für jeweils 5, 10 und 20 min abgeschieden. Das Substrat wurde bei diesen Experimenten erst etwa eine Minute nach der Quelle in die Apparatur eingegeben, um es sofort einer die Reaktanden enthaltenden Atmosphäre auszusetzen.

Auf zahlreichen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die jeweils längsten entstandenen Nanowires gesucht und vermessen. Für geringe Sauerstoffgehalte und/oder kurze Abscheidungsauern können dazu Nanowires auf der Oberfläche des Substrats herangezogen werden. Sobald diese jedoch eine gewisse Länge und Dichte auf der Substratoberfläche erreichen, können sie dort nicht mehr in Gänze abgebildet werden. In diesem Falle müssen auf den Seitenflächen gewachsene Nanostrukturen vermessen werden.

Die Länge des längsten Nanowires wurde jeweils gegen die Abscheidungs-dauer aufgetragen.² Der resultierende Graph ist in Abbildung 7.11 gezeigt. Im beobachteten Zeitintervall ergibt sich für beide Sauerstoffgehalte ein *linearer Zusammenhang*. Aus der Steigung der Regressionsgeraden kann die Wachstumsgeschwindigkeit zu $5,5 \text{ nm s}^{-1}$ (für 40 ppm Sauerstoff) bzw. 27 nm s^{-1} für 80 ppm Sauerstoff bestimmt werden. Letzterer Wert liegt um etwa eine Größenordnung über der Wachstumsrate nach dem VLS-Mechanismus gewachsener Silicium-Nanorods und etwa zwei Größenordnungen über der anderer halbleitender Verbindungen wie etwa Galliumnitrid.

Durch Extrapolation der Regressionsgeraden auf die x -Achse kann der Zeitpunkt, an dem das Wachstum der Nanostruktur einsetzt, bestimmt werden. Dieser liegt für beide Sauerstoffgehalte übereinstimmend bei ca. 30 s. Diese Zeitspanne ist *sehr kurz*, was weitere Rückschlüsse auf den Wachstumsmechanismus von Zinkoxid-Nanowires zulässt. In Kapitel 7.4 wird ein neuartiger, vom klassischen VLS-Mechanismus abweichender Wachstumsverlauf beschrieben.

²Als y -Fehlerbalken wurde eine geometrische Messungenauigkeit abgeschätzt.

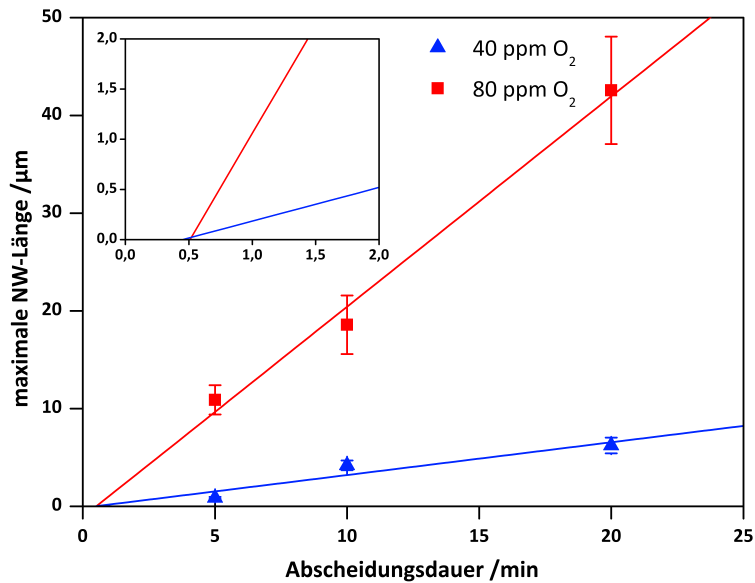


Abbildung 7.11 – Auftragung der maximalen Länge von Nanowires gegen die Abscheidungsdauer zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit.

7.3 Morphologien von ZnO-Nanostrukturen

Die vielfältigen Morphologien der beschriebenen Nanostrukturen sind eine direkte Konsequenz unterschiedlicher Kristalltrachten, die wiederum mit der Richtung des Längenwachstums der Nanostruktur zusammenhängt.

Erfolgt das Längenwachstum in Richtung der polaren c -Achse der Wurtzitstruktur, ist die entstehende Nanostruktur von Seitenflächen des Typs $\{10\bar{1}0\}$ terminiert und weist einen *nadelförmigen Habitus* auf. In Abbildung 7.12 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme eines solchen Nanowires, der eine gleichbleibende Breite von ca. 65 nm aufweist, und ein Modell der Kristalltracht gezeigt.

Wächst die Nanostruktur in Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, die mit dem Gittervektor \vec{a} einen Winkel von 30° einschließt (siehe Abbildung 2.2), weist der originär gebildete Nanowire einen *rechteckigen Querschnitt* und jeweils zwei Facetten der Typen $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ sowie $\{0001\}$ auf. Letztere weisen aufgrund der Polarität der c -Achse *stark unterschiedliche Reaktivität* auf: Die $+c$ -Fläche kann als von Zinkatomen terminiert betrachtet werden und ist darum sehr reaktiv, während

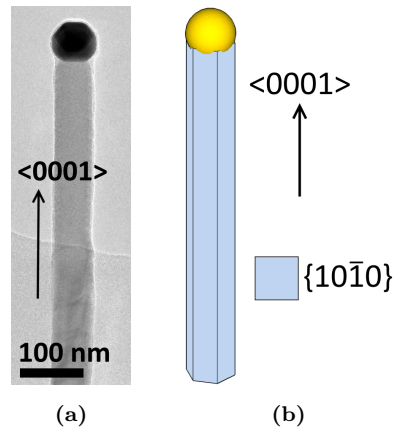


Abbildung 7.12 – Hellfeldaufnahme und Modell der Kristalltracht eines in Richtung $\langle 0001 \rangle$ gewachsenen ZnO-Nanowires.

die $-c$ -Fläche von Sauerstoffatomen abgeschlossen wird und praktisch keine Reaktivität zeigt.^[172]

Nur an der reaktiven $+c$ -Fläche kommt es zum *Vapor-Solid-Wachstum*, einer direkten Reaktion und Kristallisation von Zink und Sauerstoff aus der Gasphase ohne Einfluss des Katalysatorpartikels. Das Resultat ist eine flache, dreiecks- oder segelförmige Nanostruktur mit einer ebenen und einer gezackten Seitenfläche. Hellfeldaufnahmen verschiedener Vergrößerungen sind in Abbildung 7.13 gezeigt.³ Die neu gebildete Seitenfläche besteht aus einer Abfolge jeweils unterschiedlich langer Facetten des Typs $\{0001\}$ und eines weiteren Typs $\{h_2k_2l_2\}$, der mit den $\{0001\}$ -Facetten einen Winkel von $\alpha \approx 119^\circ$ einschließt. Mit $h_1, k_1 = 0$ und $l_1 = 1$ folgt aus der Gleichung

$$\cos \alpha = \frac{(h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + k_1h_2)) + \frac{3a^2}{4c^2}l_1l_2}{((h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2}{4c^2}l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2}{4c^2}l_2^2))^{\frac{1}{2}}}, \quad (7.6)$$

dass die neuartige Facette mit $\{10\bar{1}1\}$ indiziert ist.

Die $\{10\bar{1}1\}$ -Kristallfläche stellt die dicht mit Sauerstoffatomen besetzte „Einhüllende“ der Tetraederseitenflächen dar und kann damit als ähnlich unreaktiv wie die $-c$ -Fläche angesehen werden. In Abbildung 7.14 sind der Bezug einer

³Der markierte, schmale Bereich der Nanostruktur ist vermutlich der Teil des originären Nanowires, der unmittelbar auf der Substratoberfläche abgeschieden wurde. An diesem hat kein Vapor-Solid-Wachstum stattgefunden.

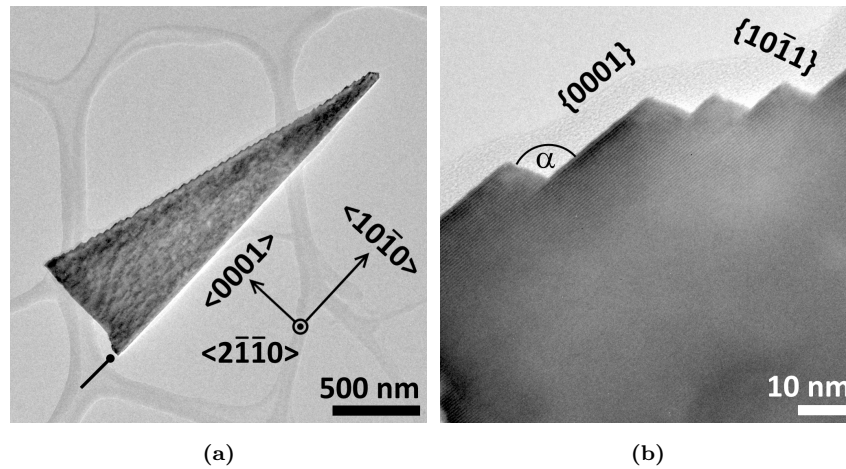


Abbildung 7.13 – Hellfeldaufnahmen einer segelförmigen Nanostruktur der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

Netzebene des Typs $\{10\bar{1}1\}$ zur Wurtzitstruktur sowie ein Modell der Entstehung einer segel- aus einer stäbchenförmigen Nanostruktur gezeigt. Die reaktive Seitenfläche des Typs $\{0001\}$ wird durch diesen Prozess nur anteilig durch unreaktive $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten ersetzt und kann somit *nie vollständig abgebaut werden*. Da die $+c$ -Fläche durch das Längenwachstum zudem *stetig anwächst*, läuft das Vapor-Solid-Wachstum weiter ab, so lange die Nanostruktur bei hoher Temperatur in Kontakt mit der Zink und Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre kommt. Die zuerst abgeschiedenen „unteren“ Teile der Nanostruktur sind dem Vapor-Solid-Wachstum am längsten ausgesetzt, so dass sich eine dreiecksförmige Struktur ausbildet.

Wird die Abscheidung in einem Trägergas mit geringem Sauerstoffgehalt durchgeführt ($x \lesssim 100$ ppm), sind praktisch keine segelförmigen Nanostrukturen zu beobachten. Dieser Umstand ist entweder auf ein *Ausbleiben des Vapor-Solid-Wachstums* oder eine vollständige *Unterdrückung des Längenwachstums in Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$* zurückzuführen. Da die ursprüngliche Wachstumsrichtung der Nanostruktur von der Art der Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysatorpartikel abhängt und somit bereits zum Zeitpunkt der Keimbildung festgelegt wird, ist erstere Ursache wahrscheinlicher. Ist der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre gering, stellt die Reaktion mit Zink an der Grenzfläche Nanowire-

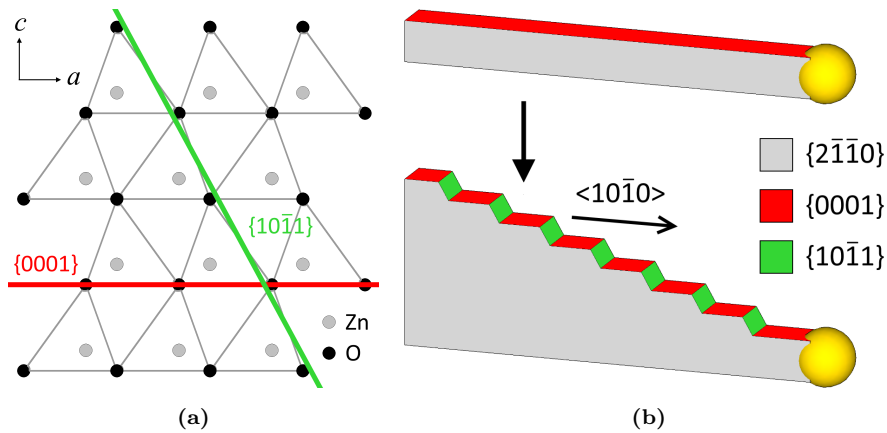


Abbildung 7.14 – Schema der Bildung einer segel- aus einer stäbchenförmigen Nanostruktur der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

Katalysatorpartikel die energetisch günstigere Alternative gegenüber der direkten Kristallisation auf der $+c$ -Kristallfläche dar.

Neben den Nanostrukturen der Wachstumsrichtungen $\langle 0001 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ wird auch ein dritter Typ beobachtet, der zwei unregelmäßig gezackte Seitenflächen mit Facetten der Typen $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}1\}$ aufweist. Aus Elektronenbeugungsaufnahmen wurde die Richtung des Längenwachstums dieses Typs als $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ bestimmt. Eine Hellfeldaufnahme einer solchen Nanostruktur ist in Abbildung 7.15 gezeigt.

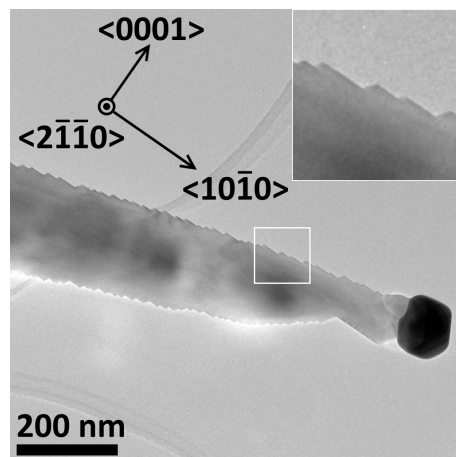


Abbildung 7.15 – Hellfeldaufnahme einer Nanostruktur mit der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$.

7.4 Beschreibung eines neuartigen Wachstumsmechanismus

Bisher wurde in der Literatur weithin angenommen, dass das durch Goldpartikel katalysierte Wachstum eindimensionaler Zinkoxid-Nanostrukturen nach dem in Kapitel 5.1 beschriebenen *VLS-Mechanismus* (Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus) abläuft. Sowohl theoretische Überlegungen als auch experimentelle Befunde in der vorliegenden und weiteren Arbeiten zeigen jedoch, dass das Wachstum oxidischer Nanostrukturen im Allgemeinen und von Zinkoxid im Speziellen nicht nach diesem früher vorgeschlagenen Mechanismus ablaufen kann:

Dampfdruck von Zn Zur Verflüssigung eines Partikels einer Legierung von Gold und Zink bei 900 °C müsste dieses gemäß des Phasendiagramms ca. 12 at.-% Zink enthalten. Durch spektroskopische Messungen an isolierten Goldköpfe im Rahmen einer früheren Arbeit wurde jedoch kein Restgehalt an Zink detektiert.^[172] Zink (Siedepunkt 907 °C) weist im Gegensatz zu den hoch siedenden Elementen Gold und Silicium bei der Synthesetemperatur bereits einen sehr hohen Dampfdruck über dem Legierungspartikel auf, der den Partialdruck des über die Gasphase nachgelieferten Zinks bei weitem übersteigt. Somit kann auf der Oberfläche des Partikels adsorbiertes Zink nicht mit diesem legieren und sich in seinem Volumen anreichern, sondern wird praktisch sofort desorbieren. Das Volumen des Katalysatorpartikels verbleibt also während der Reaktion stets im *festen Zustand*.

Löslichkeit von O₂ Zum Wachstum von Element-Nanostrukturen wie etwa Silicium genügt es, wenn dieses an der Grenzfläche zwischen Katalysatorpartikel und Substrat ausgeschieden wird und dort kristallisiert. Im Falle von Zinkoxid muss das Zink am Katalysatorpartikel jedoch zunächst durch Sauerstoff zu Zinkoxid oxidiert werden. Sauerstoff weist aber unabhängig von der Temperatur des Systems praktisch *keine Löslichkeit* in Gold auf. Somit kann die Reaktion von Zink und Sauerstoff nicht im *Volumen* des Goldpartikels, sondern ausschließlich an seiner *Oberfläche* stattfinden.

Geschwindigkeit des Wachstums Das Längenwachstum von Zinkoxid-Nanowires ist in hohem Maße abhängig vom Sauerstoffgehalt des Trägergases. Es läuft wie in Abschnitt 7.2.4 berechnet mit bis zu 27 nm s^{-1} ab und damit um eine Größenordnung schneller als das VLS-Wachstum von Silicium-Nanorods. Weiterhin setzt das Wachstum bereits wenige Sekunden, nachdem das Substrat auf eine ausreichend hohe Temperatur geheizt worden ist, ein. Diese Zeitspanne reicht für eine Anreicherung ausreichend hoher Mengen Zink im Katalysatorpartikel nicht aus.

Im Unterschied zum VLS-Mechanismus, der durch das Volumen des Katalysatorpartikels abläuft, spielt dessen Oberfläche für das katalysierte Wachstum von Zinkoxid-Nanowires eine größere Rolle. Elementares Zink aus der Gasphase adsorbiert auf der Oberfläche des Partikels. Diese wird durch *lokale Legierungsbildung* in einer dünnen Schicht verflüssigt, während ein Großteil des Partikels im festen Zustand verbleibt. In dieser Schicht ist das adsorbierte Zink flüssig und kann zur ringförmigen Dreiphasengrenze Gasphase–Katalysatorpartikel–Substrat/Nanowire diffundieren. Es reagiert dort mit Sauerstoff aus der Gasphase zu Zinkoxid und wird rasch verbraucht.^[137] Die Abbildung 7.16 stellt die unterschiedlichen Wachstumsmechanismen von Silicium– (a) sowie Zinkoxid-Nanostrukturen (b) vergleichend dar.

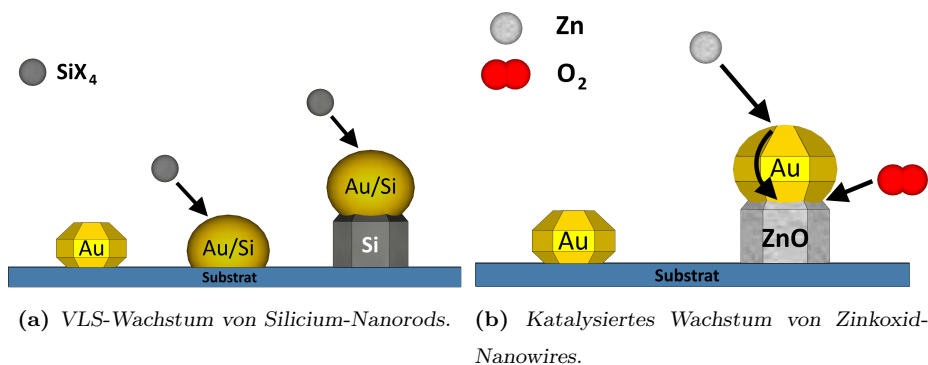


Abbildung 7.16 – Unterschiedliche Wachstumsmechanismen von elementaren sowie oxidischen Nanostrukturen.

Da das Wachstum am Rand der Grenzfläche Katalysatorpartikel–Substrat bzw. –Nanowire beginnt, werden einige zunächst unvollständige ringförmige Ter-

rassen gebildet, die nach und nach zur Mitte hin vollendet werden. Eine jede solcher Lagen schiebt das Katalysatorpartikel während des Wachstums weiter nach oben, so dass dieses stets am oberen Ende der Nanostruktur verbleibt. Dieses Detail des Wachstumsmechanismus konnte in früheren Arbeiten mit Hilfe hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie aufgeklärt werden.^[172] Das terrassenweise Wachstum ist in der Abbildung 7.17 schematisch dargestellt.

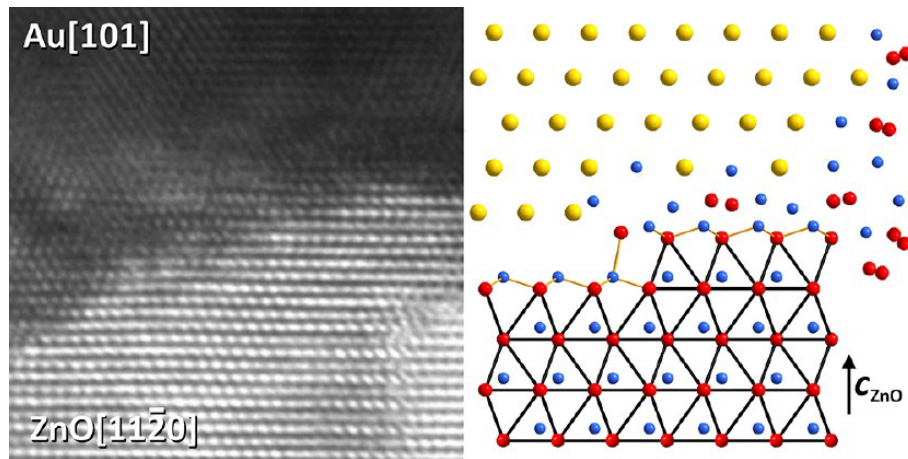


Abbildung 7.17 – Wachstum einzelner Terrassen an der Grenzfläche Katalysatorpartikel-Nanowire.^[137]

7.5 Zusammenfassung zum Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen

Die Herstellung von Zinkoxid-Nanowires nach dem Carbothermalverfahren wurde modifiziert, indem das zuvor gereinigte Trägergas durch anodische Oxidation von konzentrierter Schwefelsäure mit einer definierten Menge an Sauerstoff angereichert wurde. Zwischen dem Sauerstoffgehalt des Trägergases und der Anzahl sowie Länge der abgeschiedenen Nanostrukturen besteht ein deutlicher Zusammenhang: Während in komplett sauerstofffreiem Argon keine Nanostrukturen abgeschieden werden, ermöglicht ein Sauerstoffgehalt von 80 ppm eine gleichmäßige Bedeckung der Substratoberfläche mit Nanowires einer Länge von bis zu 60 μm . Zwischen der Abscheidungsdauer und der maximalen Länge

der Nanowires besteht ein linearer Zusammenhang. Die maximal erreichten Raten des Längenwachstums betragen $5,5 \text{ nm s}^{-1}$ für 40 ppm bzw. 27 nm s^{-1} für 80 ppm Sauerstoff. Durch Extrapolation der Werte kann gezeigt werden, dass das Wachstum bereits ca. 30 s nach Einbringen des Substrats in die Apparatur einsetzt.

Durch Verwendung eines Trägergases mit einem Sauerstoffgehalt von mehr als 100 ppm werden zunehmend viele Nanostrukturen unterschiedlicher Morphologien gebildet. Nanowires, deren Längenwachstum in Richtung der c -Achse des hexagonalen Kristallsystems abläuft, sind von unreaktiven $\{10\bar{1}0\}$ -Flächen terminiert und behalten ihre ursprüngliche Tracht und nadelförmigen Habitus bei. Nanostrukturen mit der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ verfügen über eine reaktive $+c$ -Facette. Sie nehmen durch eine direkte Reaktion von Zink und Sauerstoff aus der Atmosphäre und Kristallisation von Zinkoxid an dieser Fläche (Vapor-Solid-Wachstum) im Laufe des Wachstums eine einseitig segelförmige Gestalt an. Durch die Bildung von Facetten der Typen $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}1\}$ wird die Energie und damit die Reaktivität des Systems gesenkt. Nanostrukturen der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ sind – neben unreaktiven $\{2\bar{1}10\}$ -Facetten – von zwei Flächen mit einem partiellen $+c$ -Charakter terminiert. Infolge von Vapor-Solid-Wachstum weisen sie eine unregelmäßige Morphologie mit $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten auf beiden Seitenflächen auf.

Das nahezu sofort einsetzende und mit einer hohen Geschwindigkeit ablaufende Wachstum sowie weitere Ergebnisse früherer Arbeiten weisen darauf hin, dass das durch Goldpartikel katalysierte Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen nicht nach dem Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus von WAGNER und ELLIS abläuft. Da der Dampfdruck von Zink über einer Au-Zn-Legierung bei den Temperaturen der Herstellung weit über dem Zink-Partialdruck in der Atmosphäre liegt und Sauerstoff eine vernachlässigbar geringe Löslichkeit in Gold aufweist, kann die Reaktion von Zink und Sauerstoff zu Zinkoxid nicht im Volumen eines verflüssigten Au-Zn-Legierungspartikels stattfinden. Stattdessen wird das Goldpartikel nur in einer dünnen Schicht an der Oberfläche partiell verflüssigt, um eine schnelle Diffusion des adsorbierten Zinks zur Dreiphasengrenze Katalysatorpartikel-Atmosphäre-Substrat bzw. -Nanowire zu ermöglichen. Dort reagieren Zink und Sauerstoff zu Zinkoxid, das in Form zunächst unvollständiger Terrassen an

der bestehenden Zinkoxid-Nanostruktur, dem idealen Keimbildungsort, kristallisiert.

Kapitel 8

Reaktion von ZnO-Nanostrukturen mit Sesquioxiden

Die Herstellung von Nanowires auf Zinkoxid basierender Verbindungen war bereits Mitte der 2000er Jahre Gegenstand intensiver Forschung (siehe Kapitel 5.5).^[163,165,166] Die damals gängige Syntheseroute, die in der Zielverbindung enthaltenen Bestandteile elementar oder in Form verschiedener Verbindungen gleichzeitig in die Gasphase zu überführen und gemeinsam auf einem Substrat abzuscheiden, weist jedoch einige Nachteile auf:

Geringe Dampfdrücke Elemente wie Eisen, Aluminium, Gallium, Indium oder Zinn, deren Sesqui- bzw. Dioxide mit Zinkoxid homologe Phasen der Zusammensetzung $ARO_3(ZnO)_m$ bilden, weisen hohe Siedepunkte zwischen 2072 °C (In) und 2862 °C (Fe) auf. Ihre Dampfdrücke sind damit bei der Temperatur einer typischen Abscheidungsreaktion (ca. 1000 °C) sehr gering. Zwar weisen einige dieser Elemente flüchtige niedervalente Oxide wie etwa In_2O oder SnO auf, jedoch gilt dies nicht für Al oder Fe. Dies schränkt die Bandbreite an Verbindungen, aus denen auf direktem Wege

eindimensionale Nanostrukturen aus der Gasphase abgeschieden werden können, bereits deutlich ein.

Unterschiedliche Dampfdrücke und Löslichkeiten Die Dampfdrücke der einzelnen gasförmigen Spezies sowie ihre Löslichkeiten im Katalysatormaterial können sich unter den gewählten Synthesebedingungen in der Apparatur stark voneinander unterscheiden. Besonders für quaternäre oder noch komplexere Verbindungen ist somit nicht gewährleistet, dass die Kationenverhältnisse von der Quellensubstanz kontrolliert auf das Produkt übertragen werden können.

Die alternative Strategie, $ARO_3(ZnO)_m$ -Nanostrukturen durch Reaktion vorab hergestellter Zinkoxid-Nanostrukturen mit Sesqui- oder Dioxid-Partikeln auf ihrer Oberfläche herzustellen, könnte diese Probleme umgehen. Diese Syntheseroute wurde bereits in früheren Arbeiten erfolgreich auf dünne Zinkoxid-Filme angewandt^[173,174] und gewinnt seit einigen Jahren auch im Bereich eindimensionaler Nanostrukturen an Bedeutung.^[169,170]

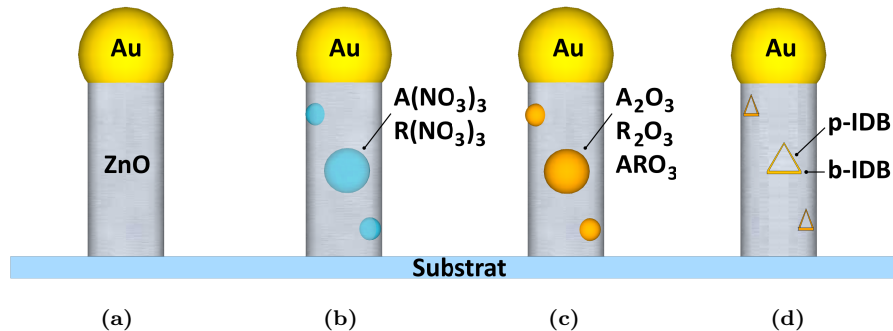


Abbildung 8.1 – Schematischer Verlauf der Reaktion von ZnO-Nanostrukturen mit Sesquioxid-Partikeln.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden nach dem in Abbildung 8.1 dargestellten Schema durchgeführt. Durch Goldpartikel katalysiert gewachsene Zinkoxid-Nanostrukturen werden auf einem Substrat vorgelegt (a). Ein Tropfen einer organischen Lösung einer oder mehrere löslicher Verbindungen von Eisen, Aluminium, Gallium und/oder Indium wird auf die Oberfläche aufgebracht und mit Hilfe eines Rotationsbeschichters in Form feiner

Tröpfchen über die Oberfläche der Nanostrukturen verteilt (b). Die Tröpfchen werden durch erhöhte Temperatur an Raumluft zu Partikeln der jeweiligen Oxide zersetzt (c). Die Partikel reagieren bei derselben Temperatur im Sinne einer nanoskaligen Festkörperreaktion mit der Nanostruktur unter Bildung verschiedener Phasen $ARO_3(ZnO)_m$, die anhand ihrer charakteristischen strukturellen Merkmale identifiziert werden können (d).

8.1 Experimentelle Durchführung

Mit Zinkoxid-Nanostrukturen bedeckte Substrate wurden mit Hilfe der in Kapitel 7.2 beschriebenen Apparatur unter den folgenden Syntheseparametern hergestellt: Quellensubstanz ca. 80 mg einer Mischung von Zinkoxid (99,99 %, Fa. Sigma-Aldrich) und Graphit (99,9995 %, Fa. Alfa Aesar) im Stoffmengenverhältnis 1:1, $T_1 \approx 1000\text{ °C}$, $T_2 = 900\text{ °C}$, $Q = 500\text{ ml min}^{-1}$, $I = 20\text{ mA}$ ($\approx 150\text{ ppm O}_2$), $t = 60\text{ min}$. Die vergleichsweise lange Reaktionsdauer und die erhöhte Sauerstoffdosierung wurden bewusst gewählt, um eine möglichst dichte Bedeckung der Substratoberfläche mit Nanostrukturen verschiedener Morphologie (siehe Kapitel 7.2.3 und 7.3) zu gewährleisten.

Zur Behandlung der Substrate wurden Lösungen verschiedener Konzentrationen der Verbindungen Eisen(III)-acetylacetonat (99,9 %, Fa. Sigma-Aldrich), Aluminiumnitrat-Nonahydrat (99,999 %, Fa. Alfa Aesar), Galliumnitrat-Hydrat (99,999 %, Fa. Sigma-Aldrich) und Indiumnitrat-Hydrat¹ (99,99 %, Fa. Alfa Aesar) in 2-Methoxyethanol (99,0 %, Fa. Alfa Aesar) erstellt. Die Einwaagen der Metallverbindungen und Volumina der Lösungen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Die angegebene Menge des jeweiligen Metallsalzes wurde im angegebenen Volumen des Lösungsmittels unter stetigem Rühren bei einer Temperatur von 50 – 70 °C gelöst.

Durch Verdünnen von 1 ml einer der Lösungen **1** bis **4** und/oder Mischen

¹Der Kristallwasseranteil der letzteren beiden Nitrate ist im Gegensatz zu dem des Aluminium-Analogons nicht genau bestimmt. Es wurde jeweils die molare Masse der wasserfreien Basisverbindung angenommen.

Tabelle 8.1 – Einwaagen und Volumina der Metallsalzlösungen zum Spin-coating von Zinkoxid-Nanostrukturen

Lösung	Metallsalz	c	$m_{\text{Metallsalz}}$	$n_{\text{Metallsalz}}$	V_{LM}
		/ $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	/ mg	/ mmol	/ ml
1	Fe(acac) ₃	0,1	353,0	1,00	10,0
2	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	0,1	376,0	1,00	10,0
3	Ga(NO ₃) ₃	0,1	256,0	1,00	10,0
4	In(NO ₃) ₃	0,1	300,0	1,00	10,0
5	In(NO ₃) ₃	0,5	765,3	2,54	5,1

von jeweils 1 ml zweier der Lösungen wurden weiterhin die in Tabelle 8.2 aufgeführten Lösungen hergestellt.

Tabelle 8.2 – Verdünnte und/oder gemischte Metallsalzlösungen zum Spin-coating von Zinkoxid-Nanostrukturen

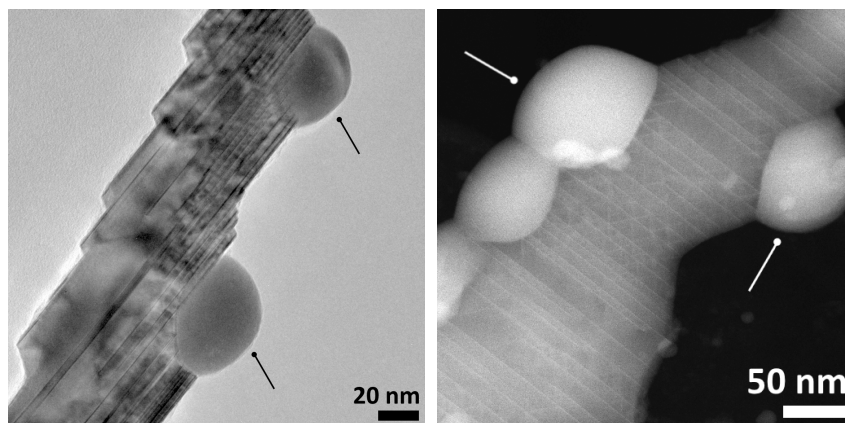
Lösung	Metall 1	Metall 2	$c_{\text{Metall 1}}$	$c_{\text{Metall 2}}$
			/ $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	/ $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
6	Indium	—	0,01	—
7	Indium	Eisen	0,05	0,05
8	Indium	Aluminium	0,005	0,005
9	Indium	Aluminium	0,05	0,05
10	Indium	Gallium	0,005	0,005
11	Indium	Gallium	0,05	0,05

Ein mit Zinkoxid-Nanostrukturen bewachsenes Substrat wird auf dem Drehteller des Rotationsbeschichters fixiert. Ein Tropfen einer der aufgeführten Lösungen wird während einer 6 s andauernden Rotation mit 2000 min^{-1} auf die Substratoberfläche gegeben, um eine gleichmäßige Benetzung sicherzustellen. Durch eine 30 s andauernde Rotation mit 5500 min^{-1} wird die Lösung in Gestalt feiner Tröpfchen auf der Oberfläche der Nanostrukturen verteilt; eventuell überschüssige Lösung wird abgeschleudert.

Im Anschluss an diese Behandlung wird das Substrat für die Reaktionsdauer t in einen zuvor auf die Temperatur T aufgeheizten Kammer- oder Röhrenofen

eingelegt. Nach Ablauf der Reaktion wird das Substrat aus dem Ofen entfernt und an der Raumluft abgekühlt. Die verwendeten Lösungen und weiteren Reaktionsparameter sind in den Kapiteln 8.3.1 bis 8.3.4 tabellarisch zusammengefasst.

Die mit Metalloxidpartikeln umgesetzten Nanowires werden anschließend nach dem in Kapitel 6.3 beschriebenen Verfahren für die Transmissionselektronenmikroskopie vorbereitet. Nur in seltenen Fällen verbleiben die Metalloxide auch nach der Präparation in Gestalt annähernd sphärischer Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 100 nm an der Oberfläche der Nanostruktur. Durch ADF-Abbildung lassen sie sich anhand ihres ggf. höheren Materialkontrasts qualitativ als reines Sesquioxid (hier In_2O_3) identifizieren. In Abbildung 8.2 sind jeweils eine Hellfeld- und eine ADF-Aufnahme solcher Partikel auf einer Nanostruktur gezeigt.



(a) Lösung 6, $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ min}$. (b) Lösung 6, $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10\text{ min}$.

Abbildung 8.2 – Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Metalloxidpartikeln auf der Oberfläche von ZnO-Nanostrukturen.

8.1.1 Abschätzung der Dicke

In Richtung $\langle 0001 \rangle$ gewachsene Nanowires weisen eine beträchtliche Dicke von bis zu 100 nm und aufgrund ihres runden oder sechseckigen Querschnitts einen steilen Verlauf der Dicke, also nur sehr begrenzte dünne Bereiche auf. Fläche

Nanostrukturen der Wachstumsrichtungen $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ sind für die im Folgenden besprochenen Untersuchungen gut geeignet, da ihre Tracht genau bestimmt (siehe Kapitel 7.3) und ihre Dicke bedingt durch den tafeligen Habitus über große Bereiche hinweg unverändert ist.

Die Dicke einer solchen Nanostruktur kann mit Hilfe einer geometrischen Überlegung abgeschätzt werden, indem sie um die Achse $[10\bar{1}0]$ parallel zu ihrer Wachstumsrichtung rotiert und die Änderung ihrer projizierten Breite in der transmissionselektronenmikroskopischen Abbildung untersucht wird. Den Ausgangspunkt der Rotation stellt die Abbildung in Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$ dar, da Nanostrukturen dieser Wachstumsrichtungen große $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ -Flächen aufweisen. Die in $[2\bar{1}\bar{1}0]$ -Orientierung gemessene projizierte Breite entspricht der realen Breite der Nanostruktur. Von dieser Orientierung ausgehend wurde die Probe um die Achse $[10\bar{1}0]$ (in Richtung der Achse $[0001]$) rotiert, wobei in regelmäßigen Winkelabständen Hellfeldaufnahmen erstellt wurden. In Abbildung 8.3 sind drei dieser Aufnahmen gezeigt.

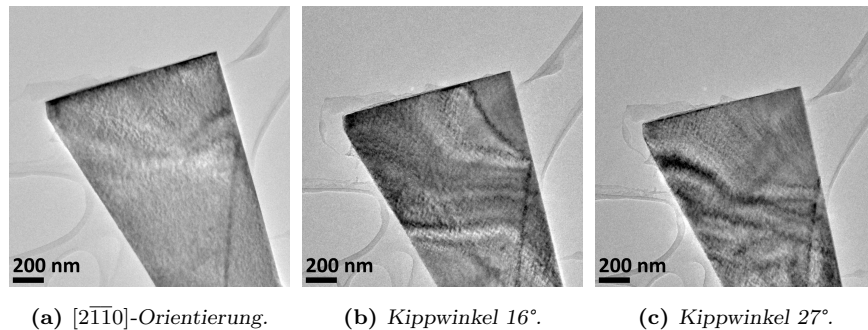


Abbildung 8.3 – Serie von Hellfeldaufnahmen unter verschiedenen Kippwinkeln zur Abschätzung der Dicke einer Nanostruktur.

Die projizierte Breite L einer Nanostruktur, deren Querschnitt als rechteckig angenommen wird, ergibt sich zu

$$L = d \sin \alpha + b \cos \alpha \quad (8.1)$$

mit d = Dicke der Nanostruktur,
 b = reale Breite der Nanostruktur,
 α = Kippwinkel.

Daraus folgt für die Dicke d :

$$d = \frac{L - b \cos \alpha}{\sin \alpha}. \quad (8.2)$$

In Abbildung 8.4 ist diese Überlegung geometrisch dargestellt.

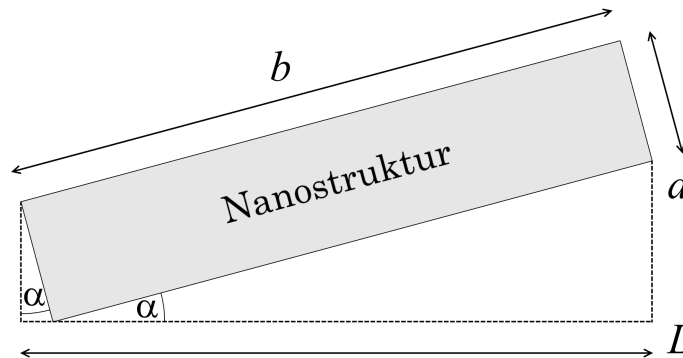


Abbildung 8.4 – Geometrische Darstellung des Zusammenhangs zwischen projizierter Breite und Dicke einer Nanostruktur.

Tabelle 8.3 fasst die unter verschiedenen Kippwinkeln α gemessenen projizierten Breiten L und die jeweils individuell daraus berechneten Dicken d zusammen.

Die mittlere berechnete Dicke \bar{d} beträgt $28,6 \pm 6,8$ nm. Typische segelförmige Nanostrukturen der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ oder $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ sind also *deutlich dünner* als in Richtung $\langle 0001 \rangle$ gewachsene Nanowires und damit sehr gut für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen geeignet.

8.2 Reaktion von ZnO-Nanostrukturen mit Fe₂O₃

Die direkte Abscheidung eindimensionaler Nanostrukturen im System ZnO–Fe₂O₃ aus der Gasphase wird durch die ungleich höheren Siede- bzw. Zersetzungstemperaturen von Eisen und seiner Oxide gegenüber der Oxide von Zink

Tabelle 8.3 – Projizierte Breiten und berechnete Dicken einer Nanostruktur

α	L	d
/°	/ nm	/ nm
0,0	1202,1	—
4,9	1200,3	30,7
10,5	1186,1	22,9
15,9	1161,5	19,8
21,3	1134,2	39,2
26,7	1087,4	30,3

und den hier besprochenen Hauptgruppenelementen Aluminium, Gallium, Indium und Zinn erschwert. Aus diesem Grund wurde versucht, über die Reaktion von Zinkoxid-Nanostrukturen mit Fe_2O_3 -Partikeln auf ihrer Oberfläche einen alternativen Zugang zu Nanostrukturen mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ zu erlangen. In Abbildung 8.5a ist eine transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme einer Nanostruktur gezeigt, die mit einer 0,1-molaren Lösung von Eisen(III)-acetylacetonat behandelt und anschließend für 120 min bei einer Temperatur von 1000 °C getempert wurde.

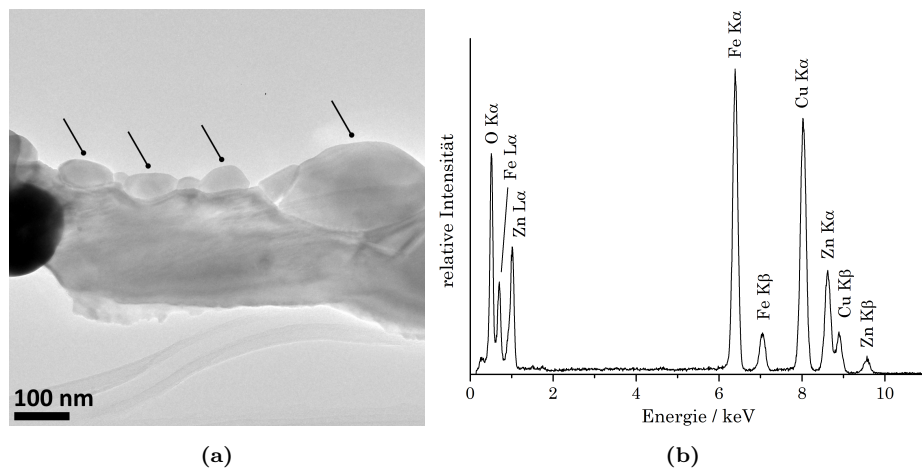


Abbildung 8.5 – Hellfeldaufnahme und EDX-Spektrum eines mit $\text{Fe}(\text{acac})_3$ behandelten Nanowires; $T = 1000\text{ °C}$, $t = 120\text{ min}$.

Trotz der vergleichsweise langen Reaktionsdauer ist die Oberfläche der Nano-

struktur mit zahlreichen, bis zu mehreren hundert nm großen Partikeln belegt. Mit Hilfe der EDX-Spektroskopie (Abbildung 8.5b) wurde das größte Partikel auf seine chemische Zusammensetzung untersucht; die Quantifizierung des Spektrums ergibt ein Kationenverhältnis von $72,24 \pm 0,56$ Atom-% Fe und $27,76 \pm 0,55$ Atom-% Zn. Es könnte sich bei dem Partikel um einen eisenreichen Spinell der Zusammensetzung $(\text{Zn}, \text{Fe}^{\text{II}})\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ handeln. Da die Reaktion unter stark oxidierenden Bedingungen durchgeführt wurde, ist eine Reduktion des eingesetzten Fe^{III} zu Fe^{II} jedoch so gut wie ausgeschlossen. Das Zink-Signal im Spektrum rührt sicherlich von der unter den Partikeln liegenden Nanostruktur her, während es sich bei den Partikeln um reines Fe_2O_3 handelt.

Da in Blickrichtung $[2\bar{1}10]$ keinerlei basale oder pyramidale IDBs zu beobachten sind, ist anzunehmen, dass *keine Reaktion* der Partikel mit der Nanostruktur stattgefunden hat. Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ sind *thermodynamisch weniger stabil* als etwa solche der Zusammensetzung $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ und darum synthetisch schwerer zugänglich. Für ihre Bildung werden häufig Temperaturen über 1300°C benötigt,^[175] denen eindimensionale Zinkoxid-Nanostrukturen nicht über einen längeren Zeitraum ausgesetzt werden können, ohne ihre Form und evtl. Zusammensetzung irreversibel zu verändern.

Gemäß des Zustandsdiagramms $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ führt die Reaktion von ZnO und Fe_2O_3 bereits bei Temperaturen von 700°C zunächst zum Spinell ZnFe_2O_4 , dann erst zu Verbindungen des Typs $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$. Die Bildung einer dünnen Spinellschicht an der Oberfläche der Nanostruktur kann ebenso wenig kategorisch ausgeschlossen werden wie die Entmischung intermediär entstandener $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Schichten zu Lamellen von ZnO und ZnFe_2O_4 .^[174] Allerdings liefert keine der verwendeten Analysemethoden einen konkreten Hinweis auf das Vorhandensein des Spinells.

8.3 Einfluss von Temperatur und Dauer des Tempervorgangs

Mit Hilfe des in Kapitel 8.1 beschriebenen Verfahrens wurden erfolgreich Nanostrukturen verschiedener Verbindungen $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ mit $R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga},$

In} hergestellt. Besondere Aufmerksamkeit galt dem Zusammenhang zwischen Temperatur und Dauer des Temperprozesses einerseits und der Gestalt und Zusammensetzung des Produkts im Hinblick auf die Anzahl und Ausdehnung der gebildeten Inversionsdomänen andererseits.

8.3.1 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

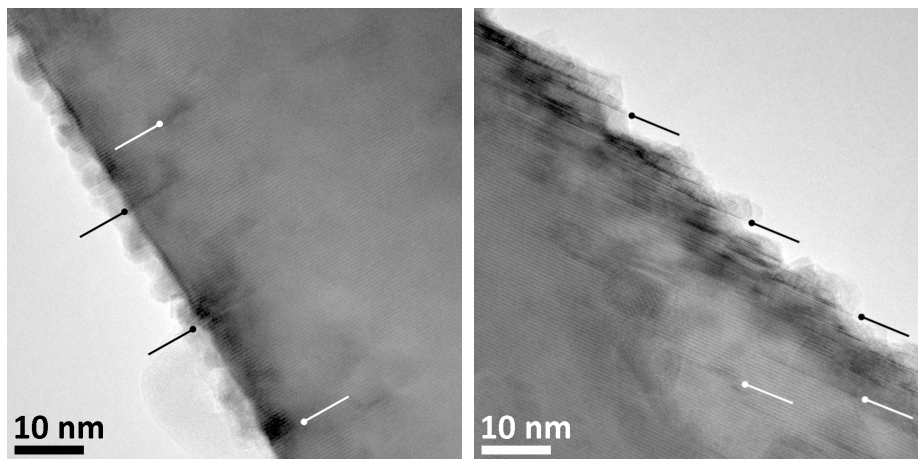
Im Stoffsystem $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ wurden die in Tabelle 8.4 aufgeführten Experimente durchgeführt, um den Einfluss von Temperatur und Reaktionsdauer zu untersuchen.

Tabelle 8.4 – Experimentelle Parameter der Reaktionen von ZnO-Nanostrukturen mit In_2O_3 -Partikeln.

Versuch	Lösung	c / $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	T / $^{\circ}\text{C}$	t / min
IZO-1	6	0,01	1000	5
IZO-2	6	0,01	1000	10
IZO-3	6	0,01	1000	15
IZO-4	6	0,01	1000	30
IZO-5	6	0,01	1000	60
IZO-6	4	0,1	1000	5
IZO-7	4	0,1	1000	10
IZO-8	5	0,5	700	60
IZO-9	5	0,5	900	60
IZO-10	5	0,5	1000	5
IZO-11	5	0,5	1000	10
IZO-12	5	0,5	1000	15
IZO-13	5	0,5	1000	30
IZO-14	5	0,5	1000	60

Einfluss der Temperatur

Die Reaktion zwischen Nanostruktur und Oxidpartikeln läuft bei einer Temperatur von 700 °C nur *sehr langsam* ab. Auch nach einer relativ langen Reaktionsdauer von 60 min können nur wenige basale IDBs in den Nanostrukturen abgebildet werden. Sie sind meist zwischen 10 und 20 nm lang und befinden sich im Falle von Nanostrukturen der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ häufiger in unmittelbarer Nähe der $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten am Rand der Nanostruktur als auf der großen $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ -Fläche. Hellfeldaufnahmen von Nanostrukturen verschiedener Morphologie sind in Abbildung 8.6 gezeigt.

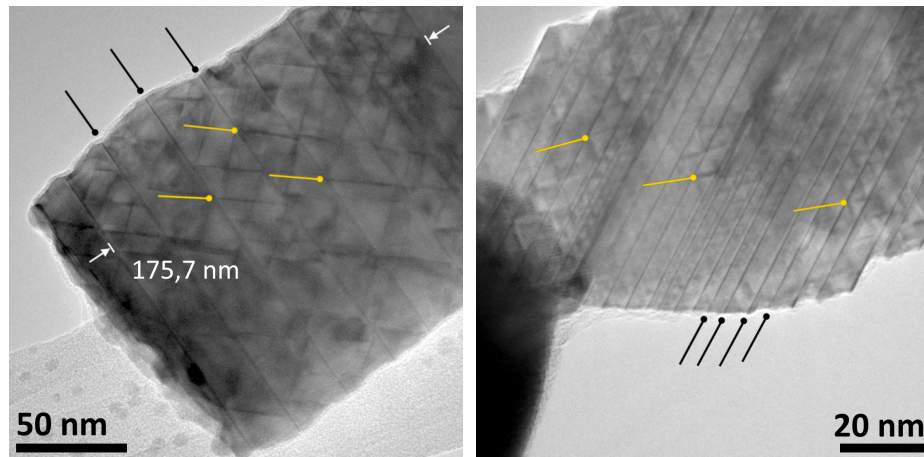


(a) Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$, Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$. (b) Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

Abbildung 8.6 – Hellfeldaufnahmen bei 700 °C getemperter $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen; Versuch IZO-8.

Werden die Nanostrukturen für einen ebenso langen Zeitraum bei 1000 °C getempert, sind sie über Distanzen von bis zu mehreren μm *vollständig von IDBs durchdrungen*, die untereinander variable Abstände zwischen 4 und 30 nm aufweisen. Darüber hinaus sind in den Schichten zwischen den basalen IDBs auch pyramidenförmige Kontraste abgebildet, die die komplette Dicke der Schicht umfassen und mit der basalen IDB einen Winkel von ca. 51° einschließen (in den Aufnahmen gelb markiert). Dieser Wert entspricht dem von T. HÖRLIN *et al.* berichteten Winkel von 58 – 60° zwischen der basalen IDB und der mit $R = \text{In}$

besetzten $\{11\bar{2}3\}$ -Netzebene relativ gut (siehe Kapitel 4.6.1). Das System befindet also bereits *nahe am thermodynamischen Gleichgewicht*, obwohl zur Bildung von Verbindungen des Typs $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ im massiven Festkörper meist Temperaturen über $1200\text{ }^\circ\text{C}$ und Reaktionsdauern von mehreren Tagen benötigt werden. Hellfeldaufnahmen bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ getemperter $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen sind in Abbildung 8.7 gezeigt.



(a) Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$, Blickrichtung $[10\bar{1}0]$. (b) Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, Blickrichtung $[10\bar{1}0]$.

Abbildung 8.7 – Hellfeldaufnahmen bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ getemperter $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen; Versuch IZO-14.

Da Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ einen isotropen Querschnitt senkrecht zur c -Achse aufweisen, kann aus Abbildung 8.7a nicht zweifelsfrei abgeleitet werden, dass die basale IDB die komplette Querschnittsfläche des Nanowires umfasst. Aus dem mittleren Abstand der basalen IDBs untereinander kann die Zusammensetzung eines beliebigen Segments der Nanostruktur berechnet und mit dem Ergebnis der EDX-Spektroskopie verglichen werden.

In Verbindungen des Typs $\text{AR}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ steht die chemische Zusammensetzung unmittelbar mit dem Gitterparameter c in Zusammenhang. Somit kann m durch Messung des Abstandes zwischen den basalen IDBs genau und hochlokal bestimmt werden. N. KIMIZUKA *et al.* stellten diese Zusammenhänge 1995 für $A = \text{In}$ und $R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}\}$ vor.^[19] Für $R = \text{In}$ gilt:

$$c \approx (6,349 \text{ \AA} + m \cdot 2,602 \text{ \AA}) \cdot Z \quad (8.3)$$

mit Z = Anzahl Formeleinheiten in der Elementarzelle
(3 für $m = (2n - 1)$, 2 für $m = 2n$).

Daraus folgt für den Zusammenhang zwischen m und dem Abstand l der basalen IDBs:

$$m \approx \frac{l - 6,349 \text{ \AA}}{2,602 \text{ \AA}}. \quad (8.4)$$

Aus Abbildung 8.7a wurde der Abstand zwischen neun basalen IDBs zu 175,7 nm, der mittlere Abstand l also zu 21,96 nm bestimmt. Aus Gl. (8.4) folgt damit für diesen Probenbereich $m = 82$. Die Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{82}$ weist ein Kationenverhältnis von 2,38 Atom-% In zu 97,62 Atom-% Zn auf, während die Quantifizierung des in Abbildung 8.8 gezeigten Spektrums ein Verhältnis von $2,71 \pm 0,42$ Atom-% In zu $97,29 \pm 1,00$ Atom-% Zn ergibt. Die Werte weichen nur wenig voneinander ab, also kann angenommen werden, dass alle abgebildeten basalen IDB die *komplette Querschnittsfläche* des Nanowires einschließen.

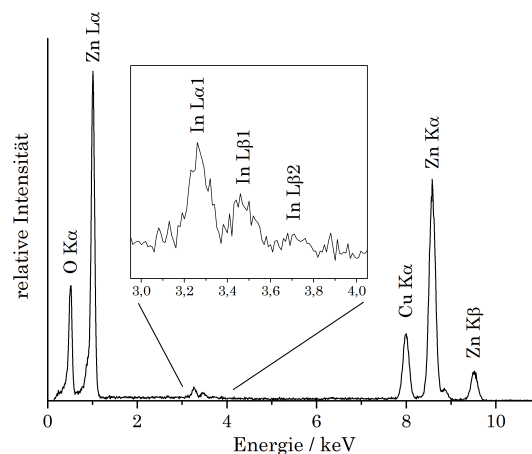


Abbildung 8.8 – EDX-Spektrum einer bei 1000 °C getemperten $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur.

Einfluss der Reaktionsdauer

Bei einer Temperatur von 1000 °C kann bereits nach einer *extrem kurzen Reaktionsdauer* von 5 min eine Bildung basaler IDBs beobachtet werden. Im Falle von Nanostrukturen mit segelförmiger Morphologie befinden sie sich vorwiegend an den reaktiven $\{0001\}$ -Flächen, einige setzen sich an den Innenkanten (*kinks*) von $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten ins Volumen der Nanostruktur fort. Darüber hinaus können wenige IDBs stark unterschiedlicher Länge zwischen ca. 10 und 30 nm auf den großen $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ -Flächen abgebildet werden.

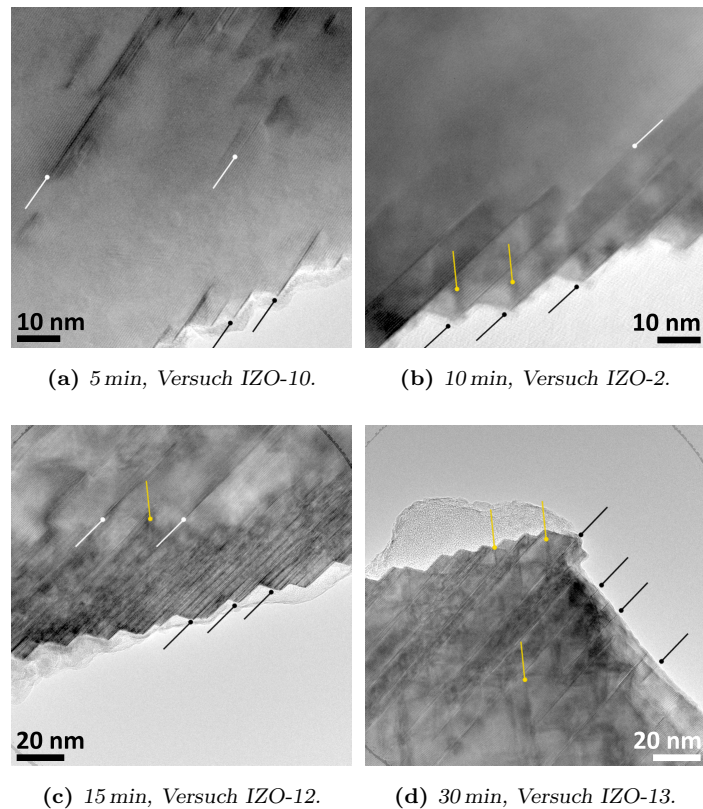


Abbildung 8.9 – Hellfeldaufnahmen von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen nach verschiedenen Temperzeiten; Wachstumsrichtung jeweils $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, Zonenachse $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

Nach 10 min dringen die IDBs bereits um mehrere 10 nm ins Volumen der Nanostruktur ein. Zusätzlich sind in ausreichend dicken Schichten auch pyramidale IDBs in Gestalt diffuser, zickzackförmiger Kontraste zu beobachten, die die ganze Schicht umfassen. Mit zunehmender Reaktionsdauer wird der von IDBs

durchdrungene Bereich in der Nähe der $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Seitenflächen breiter, bis nach 30 min die Mehrzahl der IDBs die Nanostruktur in ihrem kompletten Umfang durchdringt. Hellfeldaufnahmen von Nanostrukturen nach vier verschiedenen Reaktionsdauern sind in Abbildung 8.9 vergleichend gezeigt. Die genaue Struktur basaler IDBs, ihre Relation zur umgebenden Nanostruktur und die Mechanismen von Bildung und Wachstum werden in Kapitel 8.5 besprochen.

8.3.2 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Mit Hilfe der in Tabelle 8.5 aufgelisteten Experimente ist es gelungen, Nanostrukturen aus Verbindungen des Typs $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ herzustellen.

Tabelle 8.5 – Experimentelle Parameter der Reaktionen von ZnO-Nanostrukturen mit In_2O_3 - und Fe_2O_3 -Partikeln.

Versuch	Lösung	c / $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	T / $^\circ\text{C}$	t / min
IFZO-1	7	0,05	900	2
IFZO-2	7	0,05	900	5
IFZO-3	7	0,05	900	10
IFZO-4	7	0,05	900	15
IFZO-5	7	0,05	1000	2
IFZO-6	7	0,05	1000	5
IFZO-7	7	0,05	1000	10
IFZO-8	7	0,05	1000	15
IFZO-9	7	0,05	1000	20
IFZO-10	7	0,05	1000	30
IFZO-11	7	0,05	1000	60
IFZO-12	7	0,05	1000	120

Die Einflüsse von Temperatur und Dauer des Tempervorgangs auf die Beschaffenheit des Produkts stimmen qualitativ mit denen im System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ überein (siehe Kapitel 8.3.1). Darum soll im Folgenden vor allem auf die Unterschiede zwischen den beiden Systemen eingegangen werden. Hellfeldaufnahmen für verschiedene Dauern getemperter $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen sind in

Abbildung 8.10 gezeigt. Ein repräsentatives EDX-Spektrum, das an der Nanostruktur in Abbildung 8.10b aufgenommen wurde, ist in Anhang A enthalten.

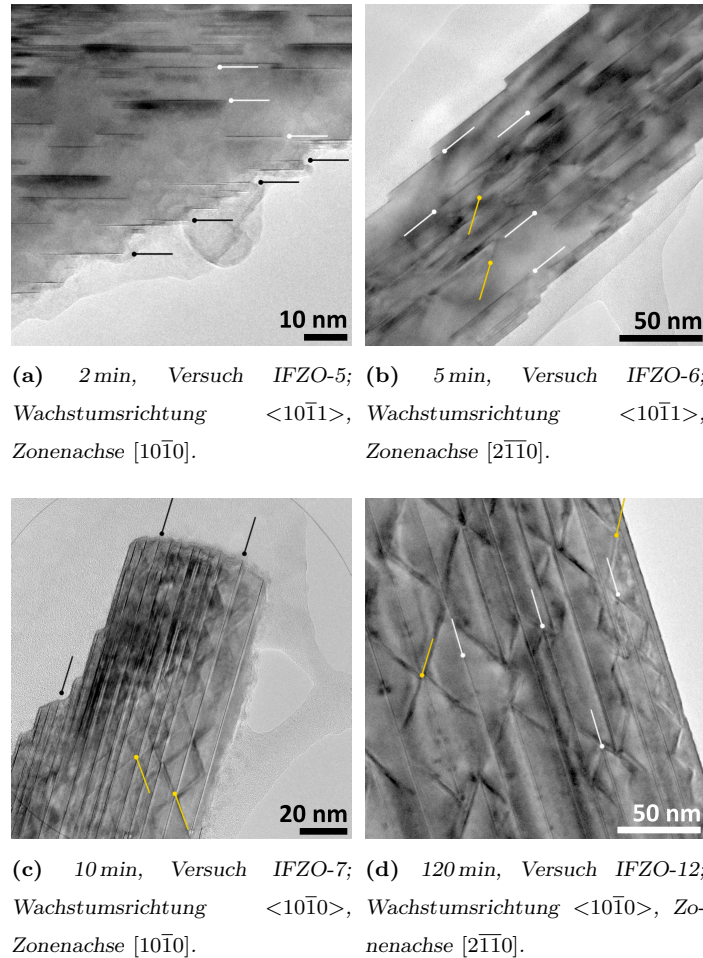


Abbildung 8.10 – Hellfeldaufnahmen von $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen nach verschiedenen Temperzeiten.

Der Reaktion zwischen Oxidpartikeln und Nanostruktur läuft im System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ bei gleicher Temperatur, in diesem Fall $1000\text{ }^\circ\text{C}$, *deutlich schneller ab als im System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$* . Bereits nach einer Reaktionsdauer von 2 min können zahlreiche unvollständige basale IDBs über große Bereiche der Nanostruktur verteilt beobachtet werden. Nach 10 min ist die Nanostruktur vollständig von basalen IDBs, die über Längen von mehreren 100 nm ununterbrochen vorliegen, durchdrungen. Zwischen den basalen IDBs können auch

pyramidale IDBs in Form scharfer Kontraste, die sich über die komplette Dicke der Schicht erstrecken, beobachtet werden. Dieser Zustand des Produkts bleibt auch nach einer Reaktionsdauer von 120 min unverändert.

Die erhöhte Reaktivität im Vergleich zum System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ geht mit einer *verminderten Selektivität* für bestimmte Kristallflächen der Nanostruktur einher. Auf den $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ -Flächen befinden sich ebenso viele und ebenso dicht angeordnete basale IDBs wie in unmittelbarer Nähe der $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten (vgl. Abbildung 8.10a mit Abbildung 8.9a und c).^[176]

Zusammensetzung, Struktur und Bildung pyramidalen IDBs am Beispiel des Systems $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ werden in Kapitel 8.4 ausführlich besprochen.

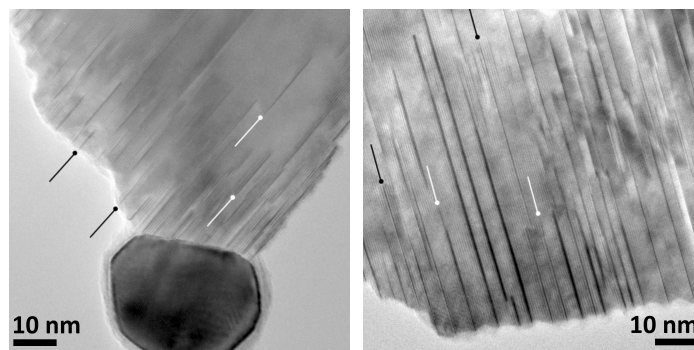
8.3.3 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Nanostrukturen aus Verbindungen des Typs $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ konnten mit Hilfe der in Tabelle 8.6 aufgelisteten Syntheseparameter hergestellt werden.

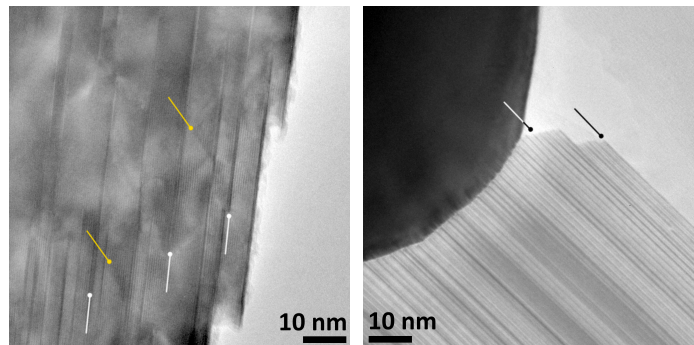
Tabelle 8.6 – Experimentelle Parameter der Reaktionen von ZnO-Nanostrukturen mit In_2O_3 - und Ga_2O_3 -Partikeln.

Versuch	Lösung	c / $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	T / $^\circ\text{C}$	t / min
IGZO-1	10	0,005	900	2
IGZO-2	10	0,005	900	10
IGZO-3	10	0,005	1000	2
IGZO-4	10	0,005	1000	10
IGZO-5	11	0,05	900	2
IGZO-6	11	0,05	900	5
IGZO-7	11	0,05	900	10
IGZO-8	11	0,05	1000	2
IGZO-9	11	0,05	1000	5
IGZO-10	11	0,05	1000	10
IGZO-11	11	0,05	1000	30
IGZO-12	11	0,05	1000	120

Wie im Falle der $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen läuft auch die Bildung von $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen *sehr schnell* ab. Bereits nach 2 min können kurze Ansätze basaler IDBs abgebildet werden, während nach Reaktionsdauern ab 10 min ein Großteil der Nanostruktur vollständig von IDBs durchdrungen ist. Zwischen den basalen IDBs durchziehen zickzackförmige Kontraste die gesamte Dicke der Schicht. In Abbildung 8.11 sind Hellfeldaufnahmen von $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen mit Reaktionsdauern zwischen 2 und 30 min gezeigt.



(a) 2 min, Versuch IGZO-3; (b) 5 min, Versuch IGZO-6;
Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$. Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$.



(c) 10 min, Versuch IGZO-10; (d) 30 min, Versuch IGZO-11;
Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

Abbildung 8.11 – Hellfeldaufnahmen von $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen nach verschiedenen Temperzeiten; Zonenachse jeweils $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

Abweichend von den Systemen In_2O_3 -ZnO und In_2O_3 - Fe_2O_3 -ZnO ist festzustellen, dass die IDBs häufig *sehr geringe Abstände untereinander aufweisen*, lokal also Verbindungen $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ mit kleinem m gebildet wurden.^[177] Diese werden in Kapitel 8.6 eingehend behandelt.

8.3.4 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

In Tabelle 8.7 sind Experimente zur Herstellung von $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen aufgeführt.

Tabelle 8.7 – Experimentelle Parameter der Reaktionen von ZnO-Nanostrukturen mit In_2O_3 - und Al_2O_3 -Partikeln.

Versuch	Lösung	c / $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	T / $^\circ\text{C}$	t / min
IAZO-1	8	0,005	900	2
IAZO-2	8	0,005	900	10
IAZO-3	8	0,005	1000	2
IAZO-4	8	0,005	1000	10
IAZO-5	9	0,05	900	2
IAZO-6	9	0,05	900	10
IAZO-7	9	0,05	1000	2
IAZO-8	9	0,05	1000	10
IAZO-9	9	0,05	1000	15
IAZO-10	9	0,05	1000	30

Die erhaltenen Nanostrukturen ähneln denen des Typs $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ stark. Die Bildung einzelner IDBs setzt bereits nach einer sehr kurzen Reaktionsdauer ein, während nach längeren Reaktionsdauern Nanostrukturen mit einer großen Anzahl die komplette Struktur durchdringender IDBs, also hohen Konzentrationen an In^{3+} und Al^{3+} , gebildet werden.^[177] Hellfeldaufnahmen von $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen, die zwischen 2 und 30 min getempert wurden, sind in Abbildung 8.12 gezeigt. Ferner ist ein EDX-Spektrum der in Abbildung 8.12d gezeigten Nanostruktur in Anhang A enthalten.

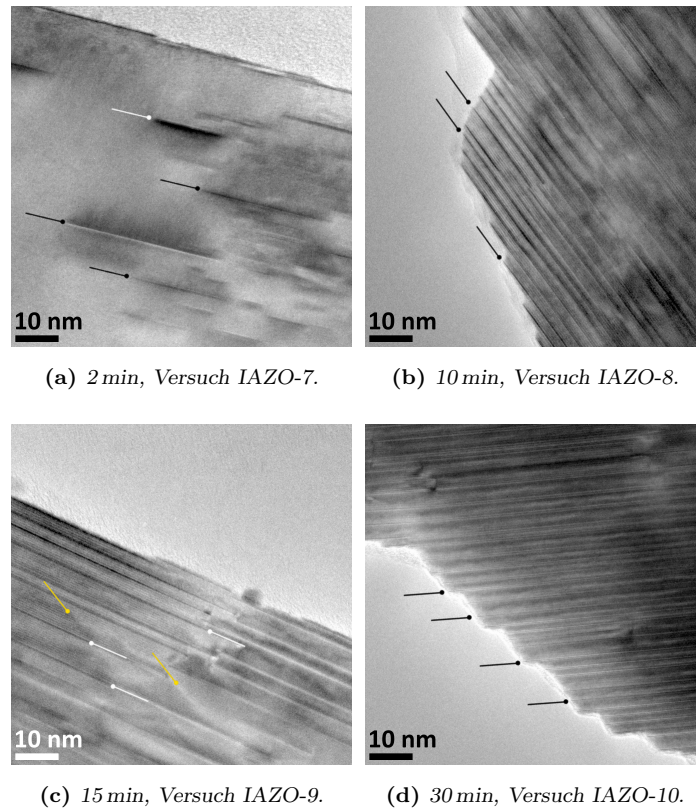


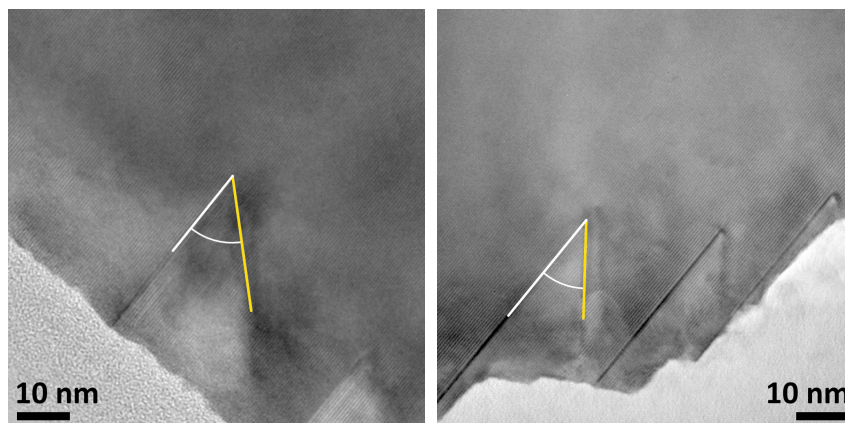
Abbildung 8.12 – Hellfeldaufnahmen von $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen nach verschiedenen Temperzeiten; Wachstumsrichtung jeweils $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, Zonenachse $[2\bar{1}10]$.

8.4 Zusammensetzung und Struktur pyramida- ler IDBs

Aufgrund der für eine Festkörperreaktion sehr milden Synthesebedingungen kann nicht zweifelsfrei angenommen werden, dass die in den Nanostrukturen enthaltenen Kationen bereits diejenigen Lücken besetzen, die sie im massiven Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht einnehmen. Im folgenden Abschnitt wird diskutiert, in welcher Zusammensetzung und Form die pyramidale IDB in verschiedenen Stadien ihrer Bildung und ihres Wachstums vorliegt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Ebene $\{\bar{1}12l\}$, auf der sich das R^{3+} -Kation ausordnet, und damit der Winkel α , den basale und pyramidale IDB einschließen, maßgeblich durch die Atomsorte von R bestimmt wird.^[120] Der

Winkel α kann also einen qualitativen, indirekten Hinweis darauf geben, welche der in der Verbindung enthaltenen Kationen die pyramidale IDB vorwiegend besetzen. In Abbildung 8.13 sind Hellfeldaufnahmen von Nanostrukturen der Verbindungen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ (a) und $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ (b) vergleichend gezeigt. Die Nanostrukturen wurden mit Metallsalzlösungen geringer Konzentration behandelt und für vergleichsweise lange Zeiträume (15 bzw. 30 min) bei einer Temperatur von 1000°C getempert, um wenige, voneinander isolierte IDBs nahe am Gleichgewichtszustand zu erzeugen.



(a) Versuch IZO-3; Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$, Zonenachse $[2\bar{1}\bar{1}0]$. (b) Versuch IFZO-10; Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, Zonenachse $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

Abbildung 8.13 – Mit In^{3+} bzw. Fe^{3+} besetzte pyramidale IDBs.

Die mit In^{3+} dekorierte pyramidale IDB schließt mit der basalen IDB einen Winkel von ca. 47° ein. In der $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur, in der die pyramidale IDB ebenfalls teilweise oder komplett mit In^{3+} besetzt sein könnte, beträgt α auch nach einer doppelt so langen Reaktionsdauer nur ca. 38° . Dieser Wert entspricht dem Winkel zwischen der $\{0001\}$ -Fläche der basalen IDB und der Netzebene $\{\bar{1}\bar{1}24\}$ ^[120] und zeigt an, dass die pyramidale IDB hauptsächlich mit Fe^{3+} und allenfalls zu einem sehr geringen Anteil mit In^{3+} dekoriert ist.²

Mittels ortsaufgelöster EDX-Spektroskopie kann die unterschiedliche Besetzung der beiden Typen von IDBs in Nanostrukturen des Typs $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$

²In Anhang A ist gezeigt, dass In^{3+} und Fe^{3+} im Rahmen der Messgenauigkeit der EDX-Spektroskopie stets zu gleichen Teilen in der Verbindung enthalten sind.

direkt nachgewiesen werden. Verteilungskarten der Elemente In und Fe, ein overlay der beiden Karten und eine korrespondierende ABF-Aufnahme sind in Abbildung 8.14 zusammengestellt.

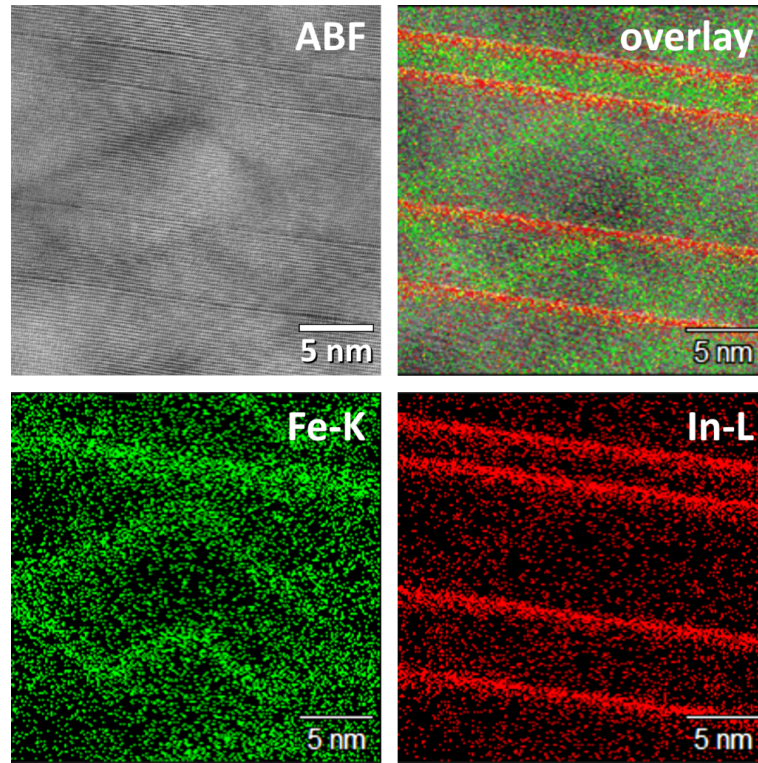
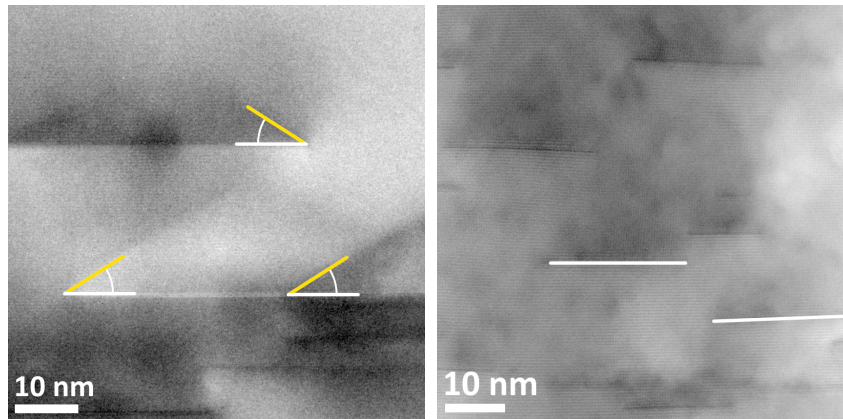


Abbildung 8.14 – ABF-Aufnahme und EDX-Elementverteilungskarten einer für 10 min getemperten $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur; Versuch IFZO-7; Zonenachse $[10\bar{1}0]$.

Indium erscheint ausschließlich auf basalen IDBs lokalisiert, während Fe in hinreichend dicken Schichten in Gestalt pyramidaler IDBs ausgeordnet ist. In einer einzelnen, sehr dünnen Schicht der Zusammensetzung $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_8$ ist Fe außerdem gleichmäßig über alle Lagen der Schicht verteilt. Bereits nach einer Reaktionsdauer von 10 min liegen alle in der Verbindung enthaltenen Kationen auf den für sie *energetisch günstigsten IDBs* vor. Die Koordinationssituation der einzelnen Kationen wird in Kapitel 8.4.1 genauer beschrieben.

Nach noch kürzeren Tempervorgängen von 2 bis 5 min haben die pyramidalen IDBs noch nicht ihre endgültige Gestalt angenommen. Sie treten in Form flacher, zickzackförmiger (5 min; $\alpha \approx 32^\circ$) bzw. diffuser Kontraste ohne definierte Form

(2 min) in Hellfeld- und ABF-Aufnahmen auf. Zwei solcher Aufnahmen sind in Abbildung 8.15 gezeigt.



(a) 5 min, Versuch IFZO-6; Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, Zonenachse $[2\bar{1}\bar{1}0]$. (b) 2 min, Versuch IFZO-5; Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$, Zonenachse $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

Abbildung 8.15 – Hellfeld- und ABF-Aufnahmen pyramidaler IDBs in verschiedenen Stadien ihrer Bildung.

Ergebnisse der ortsaufgelösten EDX-Spektroskopie in den Abbildungen 8.16 und 8.17 (Seite 123) zeigen, dass das Element Fe in einer für 2 min getemper-ten Nanostruktur in einem Bereich lokalisiert ist, der unmittelbar an die basale IDB *angrenzt* und wie diese eine *planare Form* aufweist. Intensitätsprofile der Verteilungskarten orthogonal zur Ebene der IDBs verdeutlichen, dass die Bereiche einander nicht etwa überlappen, sondern dass das Intensitätsmaximum der In-Verteilung sogar mit einem Minimum der Fe-Verteilung zusammenfällt und umgekehrt.

Es liegt *keine Vermischung* der Kationen In^{3+} und Fe^{3+} in oktaedrischen und trigonal-bipyramidalen Lücken vor. Die ausschließlich mit Fe^{3+} besetzten trigonal-bipyramidalen Lücken grenzen in diesem frühen Stadium des Wachstums *direkt an die Oktaederlücken der basalen IDB*. Diese Anordnung ermöglicht es den IDBs, eine gewisse Distanz ins Innere der Nanostruktur einzuwachsen, ohne die umgebende ZnO-Matrix großräumig zu verändern, da die *head-to-head-* und die *tail-to-tail-*Verknüpfung von basaler bzw. pyramidaler IDB unmittelbar aufeinander folgen. Gleichzeitig stellt diese Anordnung – dreiwertige Kationen

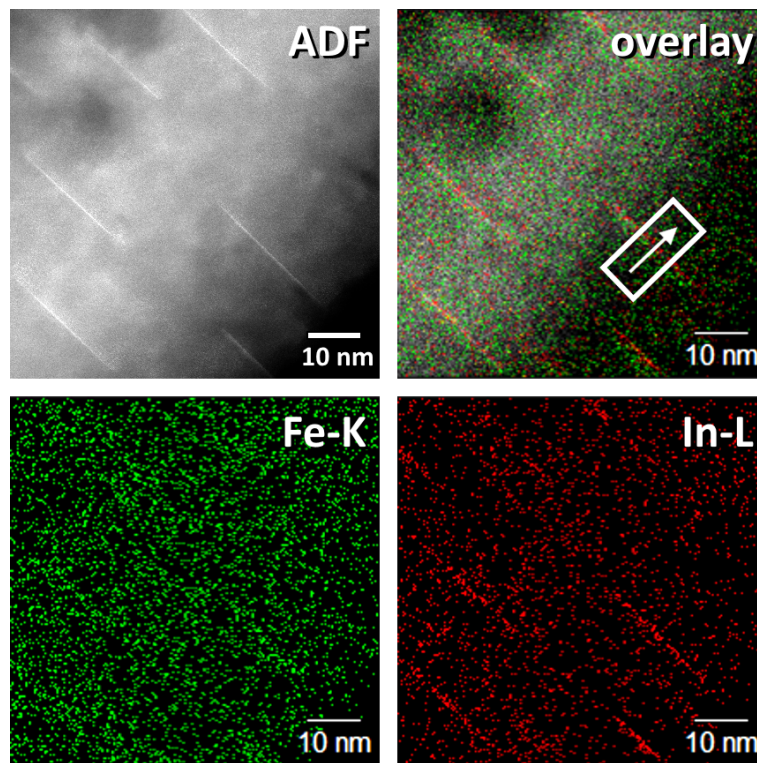


Abbildung 8.16 – ADF-Aufnahme und EDX-Elementverteilungskarten einer für 2 min getemperten $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur; Versuch IFZO-5; Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$, Zonenachse $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

in direkt benachbarten Lücken inmitten eines Wirtsgitters, das ausschließlich zweiwertige Kationen enthält – einen energetisch ungünstigen Zustand dar. Dieser wird durch die Ausbildung einer zickzackförmigen Anordnung, in der die trigonal-bipyramidalen Lücken nur an wenigen Stellen direkt mit der basalen IDB benachbart sind, aufgehoben. Dieser Vorgang nimmt in Verbindungen des Typs $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ bei einer Temperatur von 1000°C zwischen 5 und 10 min in Anspruch und läuft unabhängig vom lateralen Wachstum der IDBs in Innere der Nanostruktur ab.

8.4.1 Strukturelle Entwicklung der pyramidalen IDB

In den Abbildungen 8.18 bis 8.20 ist die Änderung der Struktur einer pyramidalen IDB in verschiedenen, konsekutiven Stadien am Beispiel des Systems

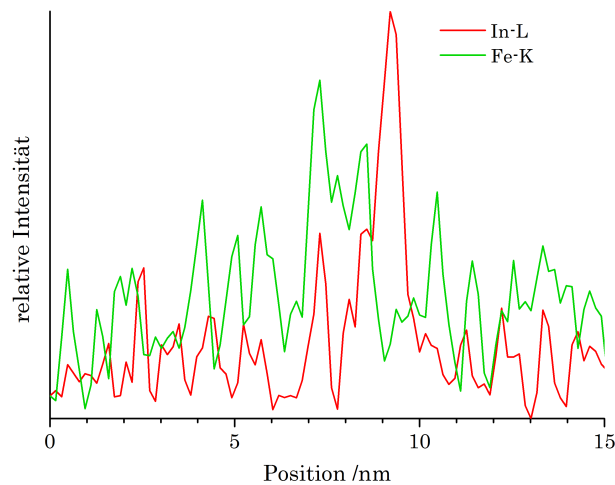


Abbildung 8.17 – Intensitätsprofile der EDX-Elementverteilungskarten entlang des gekennzeichneten Bereichs in Abbildung 8.16.

$\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ illustriert. Das Modell geht von zwei vereinfachenden Annahmen aus. Erstens wird das Anionengitter in diesem frühen Stadium der Reaktion als starr angenommen. Es kommt also in der Umgebung der pyramidalen IDB nicht zu einer Verschiebung der Sauerstoff-Anionen in Richtung der c -Achse. Zweitens wird angenommen, dass das R^{3+} -Kation exakt auf jeder trigonal-bipyramidal koordinierten Position lokalisiert ist.³

In Stadium **1** liegen basale und pyramidale IDB parallel und direkt aneinander angrenzend vor (siehe Abbildung 8.18; vgl. Abbildung 8.16); mit In^{3+} besetzte Oktaederlücken sind also über die komplette Fläche der basalen IDBs einseitig mit R^{3+} enthaltenden trigonal-bipyramidalen Lücken verknüpft. Diese Atomanordnung inmitten einer Matrix, die ausschließlich zweiwertige Zn-Kationen enthält, ist aufgrund der höheren Coulomb-Abstoßung energetisch ungünstig, ermöglicht jedoch die *initiale Bildung* von basaler und pyramidaler IDB, während die Orientierung der umgebenden ZnO-Matrix erhalten bleibt.

In Stadium **2** entfernen sich die R^{3+} -Kationen in trigonal-bipyramidaler Koordination mit fortschreitender Reaktionsdauer aufgrund von elektrostatischer

³Im thermodynamisch equilibrierten Festkörper werden messbare Verschiebungen der Anionen beobachtet. Weiterhin ist die pyramidale IDB keine atomar dünne Grenzfläche, sondern vielmehr ist der Aufenthaltsbereich des R^{3+} -Kations über eine Breite von 3 – 4 Atompositionen delokalisiert.^[178]

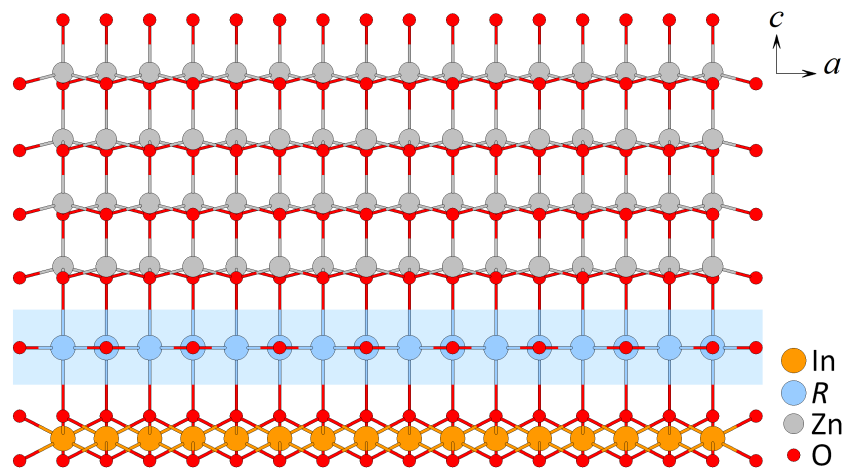


Abbildung 8.18 – Stadium 1: direkte Verknüpfung von basaler IDB und trigonal-bipyramidaler Lage.

Abstoßung durch Platzwechselfvorgänge und Diffusion weiter von der basalen IDB. Durch diesen Prozess wird eine *neue Domäne* mit einer Grenzfläche gebildet. Es kommt jedoch nicht zur Ausbildung einer ebenen Grenzfläche; stattdessen entfernen sich benachbarte R^{3+} -Kationen unterschiedlich weit von der basalen IDB, so dass eine gewinkelte Grenzfläche entsteht (siehe Abbildung 8.19).

Die aufzuwendende Energie für eine ideal planare Grenzfläche mit der spezifischen Grenzflächenenergie γ_1 und dem Flächeninhalt A_1 ergibt sich zu

$$E_1 = \gamma_1 \cdot A_1. \quad (8.5)$$

Für eine zickzackförmige Grenzfläche, die mit der basalen IDB den Winkel α einschließt, gilt analog

$$E_2 = \gamma_2 \cdot A_2, \quad (8.6)$$

jedoch nimmt diese einen größeren Flächeninhalt ein, der sich geometrisch zu

$$A_2 = \frac{A_1}{\cos \alpha}. \quad (8.7)$$

berechnet. Zur Bildung einer zickzackförmigen anstelle einer planaren Grenzfläche muss daher E_2 kleiner als E_1 sein. Da das System die zickzackförmige Geometrie einnimmt, obwohl A_2 für jeden Winkel $\alpha \neq 0^\circ$ größer als A_1 ist, muss gemäß der Gln. (8.5) bis (8.7) die spezifische Grenzflächenenergie γ_2 mindestens um den Faktor $\cos \alpha$ kleiner sein als γ_1 :

$$\gamma_2 < \gamma_1 \cdot \cos \alpha. \quad (8.8)$$

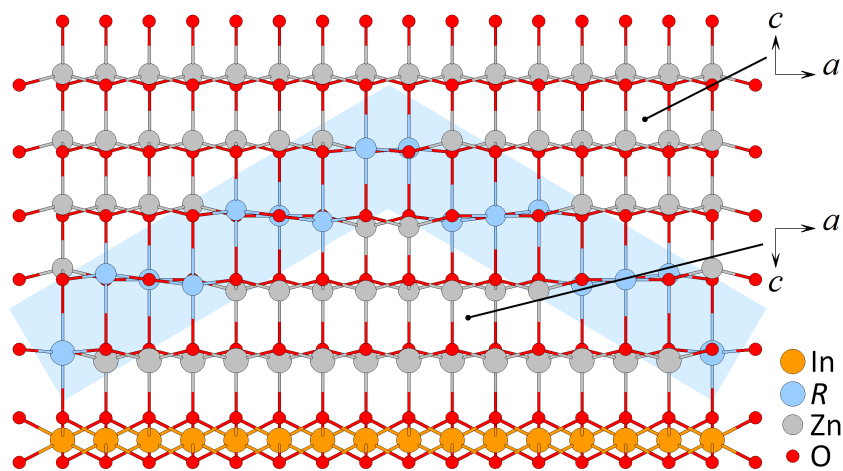


Abbildung 8.19 – Stadium 2: Ausbildung einer Inversionsdomäne mit einer pyramidalen IDB.

Die R^{3+} -Kationen können durch die Bildung einer zickzackförmigen Grenzfläche mit größerem Winkel α nicht nur einen größeren Abstand von der basalen IDB, sondern auch voneinander einnehmen. Durch diesen Umstand wird der ungünstigen elektrostatischen Abstoßung der Kationen entgegengewirkt und γ_2 wird kleiner als γ_1 sein. Für jede Atomsorte von R^{3+} existiert ein Gleichgewichtswinkel α , für den $E_2 \leq E_1$ gilt. Kleinere Kationen wie etwa Fe^{3+} oder Ga^{3+} weichen einander weniger stark aus, so dass zwischen zwei Domänen mehrere R^{3+} -Kationen trigonal-bipyramidal koordinierte Positionen parallel zur Basalebene besetzen können und dadurch eine pyramidale IDB mit kleinem Winkel α gebildet wird. Größere Kationen wie etwa In^{3+} werden einander in c -Richtung weiter ausweichen; der im Gleichgewicht vorliegende Winkel α ist größer als für Fe^{3+} oder Ga^{3+} (vgl. Abbildung 8.13).

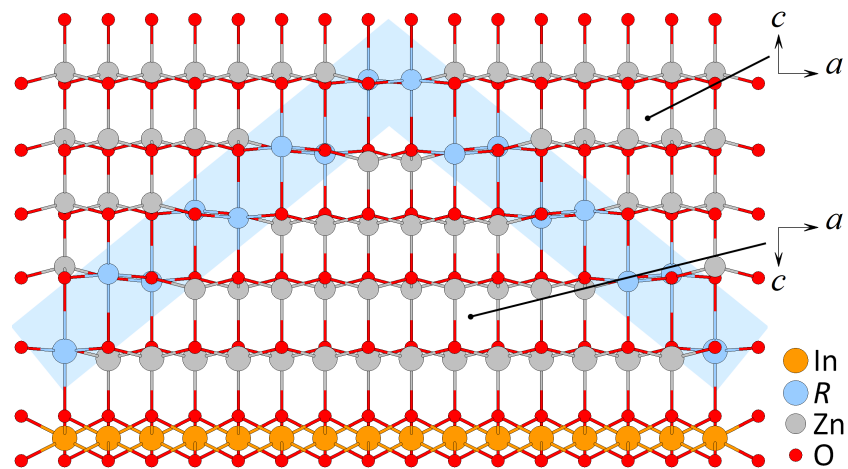


Abbildung 8.20 – Stadium 3: Gleichgewichtszustand der pyramidalen IDB.

Der Winkel α beträgt zu Beginn des Prozesses 0° und steigt dann bis zum Erreichen des Gleichgewichts stetig an. Für $R = \text{Fe}$ erreicht das System also *früher* den Gleichgewichtszustand als für $R = \text{In}$ (Stadium 3, siehe Abbildung 8.20; vgl. Abbildung 8.14). Dies ist einer der Gründe, warum die pyramidale IDB im Falle von $R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}\}$ in einem kürzeren Zeitraum gebildet wird als für $R = \text{In}$. Darüber hinaus kann sich ein kleineres Kation bei gleicher Ladung schneller durch Diffusion im Festkörper fortbewegen.

Die Zn^{2+} -Kationen zwischen der basalen und der abgelösten, neu gebildeten pyramidalen IDB liegen tetraedrisch koordiniert vor, wobei die Spitze der Tetraeder infolge der Inversion in Richtung der basalen IDB zeigt. Außerhalb dieser Domäne bleibt ihre Orientierung erhalten. Der *graduelle Übergang* der beiden Orientierungen findet über eine verzerrte und/oder unverzerrte trigonalbipyramidale Koordination in der pyramidalen IDB statt. Der Lageunterschied der Tetraederschwerpunkte und damit die maximale Verschiebung einer Atomposition relativ zum Gittervektor \vec{c} im Laufe der Bildung der IDBs beträgt in der gezeigten Darstellung ca. $0,9 \text{ \AA}$.

8.5 Bildung und Wachstum basaler IDBs

Durch Untersuchung der Atomanordnung innerhalb der Inversionsdomänen und an ihrer Grenzfläche können Informationen über den genauen Mechanismus der Bildung von Verbindungen des Typs $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ aus den enthaltenen binären Oxiden gewonnen werden. Hierzu wurden sowohl Nanostrukturen, die nach langer Reaktionsdauer vollständig von IDBs durchdrungen sind, als auch solche, die voneinander isolierte, unvollständige IDBs enthalten, untersucht.

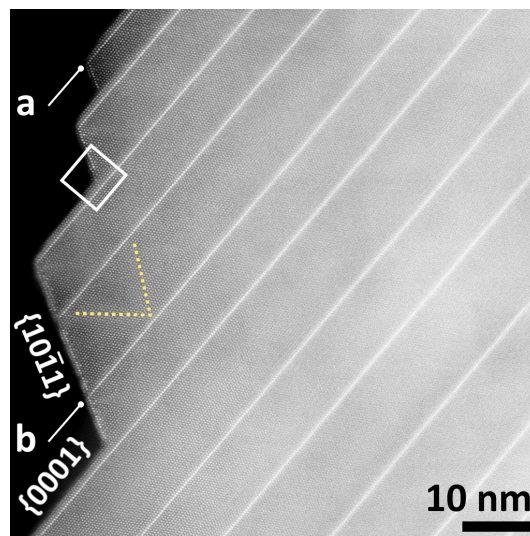


Abbildung 8.21 – ADF-Aufnahme die komplette Nanostruktur durchdringender IDBs in $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$; Versuch IZO-14, Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, Zonenachse $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

Nanostrukturen, deren Längenwachstum in Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (vgl. Abbildung 7.13) oder $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ (vgl. Abbildung 7.15) ablief, sind aufgrund ihrer typischen Facettierung mit Flächen der Typen $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$ und $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen besonders geeignet. Hellfeldaufnahmen an Nanostrukturen aller untersuchten Systeme zeigen, dass sich die basalen IDBs mit einer gewissen, vom Stoffsystem abhängigen Präferenz in der Nähe der $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten sowie ihrer gemeinsamen Grenze bilden (siehe u. a. Abbildung 8.9c und 8.10a). Die in Abbildung 8.21 gezeigte ADF-Aufnahme belegt anhand der stark unterschiedlichen Materialkontraste, dass sich in unmittelbarer Nähe einer jeden $\{0001\}$ -Facette *stets eine basale IDB be-*

findet (a); weiterhin existieren auch IDBs, die auf den $\{10\bar{1}1\}$ -Flächen beginnen (b).

Auf höher vergrößerten Aufnahmen mit aufgelösten Atomsäulen ist zu erkennen, dass *nicht die mit In^{3+} dekorierte IDB selbst die neu gebildete $\{0001\}$ -Fläche darstellt*, sondern mindestens zwei vollständige Atomlagen mit geringem Materialkontrast die Oberfläche der Nanostruktur bilden. Die Stapelfolge der Kationen in der IDB und den angrenzenden Domänen entspricht der allen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{AO}_3(\text{ZnO})_m$ gemeinen Abfolge $[c h_{m+1}]$, wobei die Lage mit der kubischen Stapelfolge c der basalen IDB entspricht. Anhand einer ADF-Detailaufnahme ist in Abbildung 8.22 der Zusammenhang zwischen der Oberflächenbeschaffenheit der Nanostruktur und der Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ dargestellt.

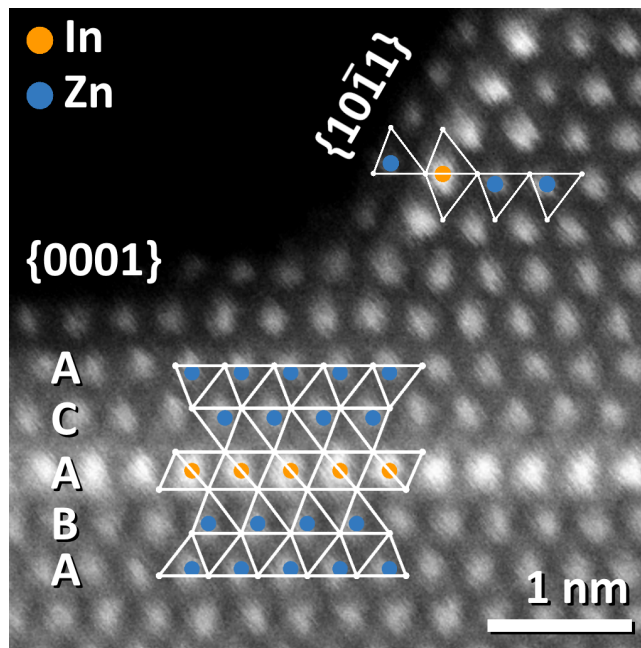


Abbildung 8.22 – ADF-Detailaufnahme aus Abbildung 8.21 und Modell der Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$.

Aus verschiedenen Zusammenhängen ist ersichtlich, dass die $\{0001\}$ -Facetten des $+c$ -Typs den reaktivsten Teil der Oberfläche reiner ZnO-Nanostrukturen bilden: sie sind anfällig für das direkte Wachstum von ZnO aus der Gasphase (siehe Kapitel 7.3) und stellen trotz ihres relativ geringen Anteils an der Oberfläche

der Nanostruktur den *bevorzugten Ort für das Anhaften von und die Reaktion mit Sesquioxid-Partikeln dar* (siehe Abbildung 8.2). Durch die Bildung einer basalen IDB in der Nähe dieser Fläche und der damit verbundenen Inversion der ZnO_4 -Tetraeder wird die reaktive $+c$ -Fläche jedoch in eine *unreaktive $-c$ -Fläche transformiert*. Die Lagen von Metallatomen geringeren Materialkontrasts, die die Nanostruktur terminieren, können nur einen *geringen oder keinen Gehalt an In^{3+}* aufweisen.

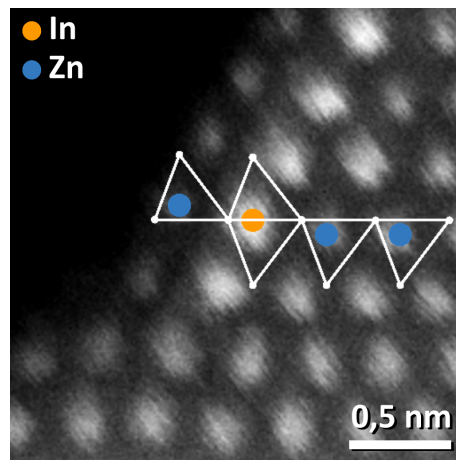


Abbildung 8.23 – Hoch vergrößerte ADF-Detailaufnahme der $\{10\bar{1}1\}$ -Facette.

$\{10\bar{1}1\}$ -Facetten nahe der Oberfläche der Nanostruktur sind in Abbildung 8.23 vergrößert dargestellt. Sie weisen einen *signifikant höheren Z -Kontrast auf* als Atomsäulen, die weiter im Inneren der Struktur liegen. Die Facetten müssen daher zu einem größeren Anteil mit In^{3+} besetzt sein.⁴ Darüber hinaus ist die beobachtete Atomposition geringfügig in Richtung \vec{c} auf die Basalfläche der Tetraederlücke zu verschoben, so dass die zumindest anteilig mit In^{3+} besetzte Atomsäule eine günstige trigonal-bipyramidale Koordination aufweist. Die direkt an der Oberfläche liegenden Atomsäulen weisen wieder eine tetraedrische, gegenüber dem Inneren des Kristalls jedoch invertierte Koordination auf, wodurch die $\{10\bar{1}1\}$ -Facette parallel zur dicht mit Sauerstoffatomen belegten und damit unreaktiven Seitenfläche der ZnO_4 -Tetraeder liegt. Eine *Segregation* von In^{3+} aus dem Volumen der Nanostruktur und anteilige *Anreicherung auf einer*

⁴In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die $\{10\bar{1}1\}$ -Facette *nicht* der mit In^{3+} besetzten pyramidalen IDB entspricht, die mit $\{11\bar{2}3\}$ indiziert ist.

zusätzlichen IDB wirkt sich offenbar günstig auf die spezifische Oberflächenenergie dieser reaktiven Facette des Kristalls aus.

8.5.1 Struktur partieller IDBs

In Nanostrukturen, die nur für eine kurze Zeit und/oder bei einer geringen Temperatur getempert wurden, liegen Bereiche, in denen die Bildung von Verbindungen des Typs $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ eingesetzt hat, und Domänen mit unveränderter Wurtzitstruktur nebeneinander vor. Die IDBs weisen eine diskrete Grenze zur umgebenden ZnO-Matrix auf und werden in diesem Zusammenhang als *partiell* oder *unvollständig eingewachsene IDBs* bezeichnet.

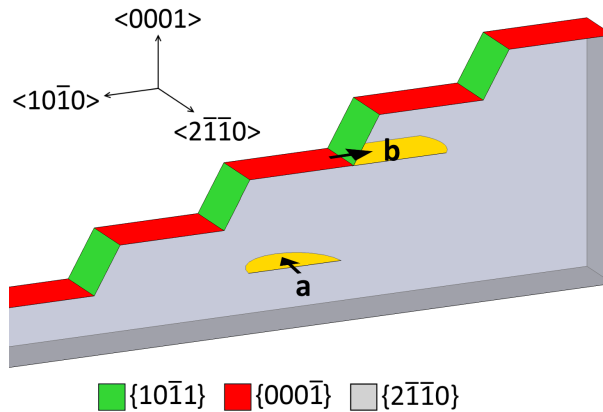


Abbildung 8.24 – Zusammenhang zwischen dem Ort der Reaktion und den Wachstumsrichtungen der basalen IDBs: parallel (a) und orthogonal (b) zur Blickrichtung.

Um die atomare Struktur am Übergang der beiden Bereiche zu untersuchen, sind segelförmige Nanostrukturen der Wachstumsrichtungen $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ besonders geeignet. Aufgrund der anisotropen Gestalt dieser Nanostrukturen und ihrer bevorzugten Ausrichtung auf dem TEM-Trägernetzchen mit der Normalen der $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ -Flächen parallel zur optischen Achse kann die Grenze zwischen basaler IDB und ZnO-Schichten aus *zwei unterschiedlichen Blickrichtungen* betrachtet werden. Der Zusammenhang zwischen dem Ort der Reaktion, der Wachstumsrichtung der IDB und der Blickrichtung im Elektronenmikroskop ist in Abbildung 8.24 schematisch dargestellt.

Reagiert ein Sesquioxid-Partikel auf einer der großen $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ -Fläche mit der

ZnO-Nanostruktur, läuft das Wachstum der gebildeten IDBs ins Volumen der Nanostruktur parallel zur Flächennormalen und damit *entlang der Blickrichtung* der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung ab (Fall a). Bildet sich die IDB zunächst auf einer $\{10\bar{1}1\}$ -Facette und dringt von dort aus ins Volumen ein, läuft das Wachstum vorrangig in der Bildebene bzw. *orthogonal zur Blickrichtung* ab (Fall b).

Blickrichtung in Richtung des Wachstums

Eine nicht vollständig eingewachsene IDB in einer Nanostruktur der Verbindung $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ mit der Blickrichtung parallel zur primären Wachstumsrichtung ist in Abbildung 8.25 gezeigt.

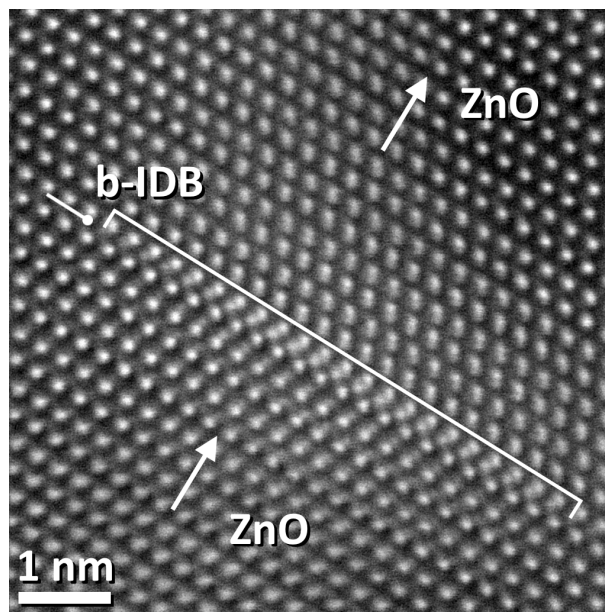


Abbildung 8.25 – Partuell eingewachsene basale IDB mit Blickrichtung parallel zur Wachstumsrichtung; Versuch IGZO-3, Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, Zonenachse $[2\bar{1}10]$.

Die IDB scheint sehr eng zwischen zwei Atomlagen der umgebenden ZnO-Matrix zu liegen, jedoch sind die resultierenden projizierten Kationenabstände mit 0,2 – 0,3 nm unplausibel kurz für eine Verbindung dieses Typs. Zusätzlich fällt auf, dass der Kontrast der die IDB bildenden Atomsäulen lateral *in Rich-*

tung ihrer beiden Enden gegen Null abnimmt. Auch im kontrastreichsten Teil in der Mitte hebt sich die IDB nicht so deutlich von den umgebenden ZnO-Schichten ab, wie es die komplette Nanostruktur durchdringende IDBs (vgl. Abbildung 8.21) tun.

Sowohl die extrem kurzen projizierten Abstände als auch der Verlauf der Intensität weisen darauf hin, dass die partiell eingewachsene IDB in Form eines *Kreissegments* vorliegt, dessen Atomsäulen in der Mitte die meisten, zu den Rändern hin zunehmend weniger Atome beinhalten. Aufgrund des insgesamt geringen Kontrastunterschieds zu den umgebenden ZnO-Schichten ist zu schließen, dass weniger als die halbe Dicke der Nanostruktur von der IDB durchdrungen ist. Der Zusammenhang zwischen der Ausdehnung einer basalen IDB und ihrer projizierten Intensität in der transmissionselektronenmikroskopischen Abbildung ist in Abbildung 8.26 grafisch dargestellt. Die absolute Konfiguration der besetzten Tetraederlücken in der ZnO-Matrix lässt sich allein aus der gezeigten Abbildung nicht bestimmen, sondern hängt maßgeblich von der Lage und Form der pyramidalen relativ zur basalen IDB ab.

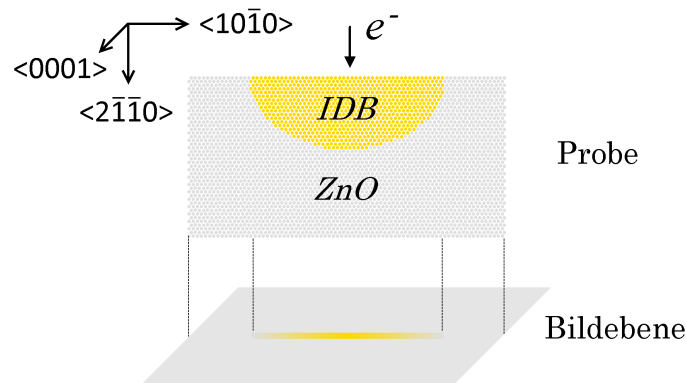


Abbildung 8.26 – Zusammenhang zwischen der Ausdehnung einer basalen IDB und ihrer projizierten Intensität.

Eine höher vergrößerte ADF-Detailaufnahme der basalen IDB mit Strukturmodellen von ZnO (Wurtzitstruktur) und $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ ist in Abbildung 8.27 gezeigt. Nicht direkt an die basale IDB angrenzenden Atomsäulen erscheinen länglich verzerrt sind bzw. aus zwei individuellen, nicht getrennt aufgelösten Atomsäulen bestehen. Die Intensität einer dieser beiden Atomsäulen korreliert

mit derjenigen der Atomsäulen der basalen IDB und nimmt ebenfalls zu den Rändern der IDB hin ab. Diese Atomsäulen lassen sich einem Bereich der Nanostruktur zuordnen, der bereits von der IDB durchdrungen und somit in der Orientierung der Tetraederlücken invertiert ist.

Im Gegenzug gewinnt die jeweils andere der beiden Atomsäulen zu den Rändern der IDB hin stetig an Intensität. Diese Kontraste korrelieren mit den Zn-Position in der Wurtzitstruktur. Die beiden Strukturen mit entgegengesetzter Orientierung der ZnO_4 -Tetraeder liegen „übereinander“ in *unterschiedlichen Bereichen der Nanostruktur*, die einander in Blickrichtung $[2\bar{1}10]$ *überschneiden*, vor (siehe Abbildung 8.24a). In der Projektion führt dies zu *einander überlappenden Strukturmotiven*.

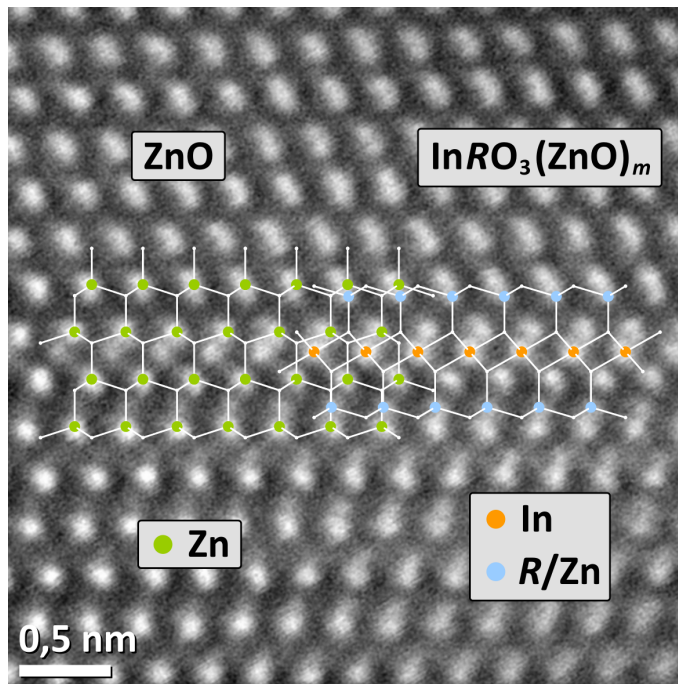


Abbildung 8.27 – Partielle eingewachsene basale IDB und Strukturmodelle von ZnO (Wurtzitstruktur) und $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$.

Blickrichtung orthogonal zur Wachstumsrichtung

Entsteht eine IDB auf einer $\{0001\}$ - oder $\{10\bar{1}1\}$ -Facette, so wächst sie vorrangig in Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ in die Nanostruktur ein, also *orthogonal zur Blickrichtung*.

Abbildung der transmissionselektronenmikroskopischen Abbildung. Diese Anordnung ermöglicht eine unmittelbare Abbildung der Grenze des Bereichs, in der die Bildung von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ eingesetzt hat, und des unveränderten ZnO-Kristalls. ADF-Abbildungen unterschiedlicher Vergrößerung in der Zonenachse $[10\bar{1}0]$ sind in Abbildung 8.28 gezeigt.

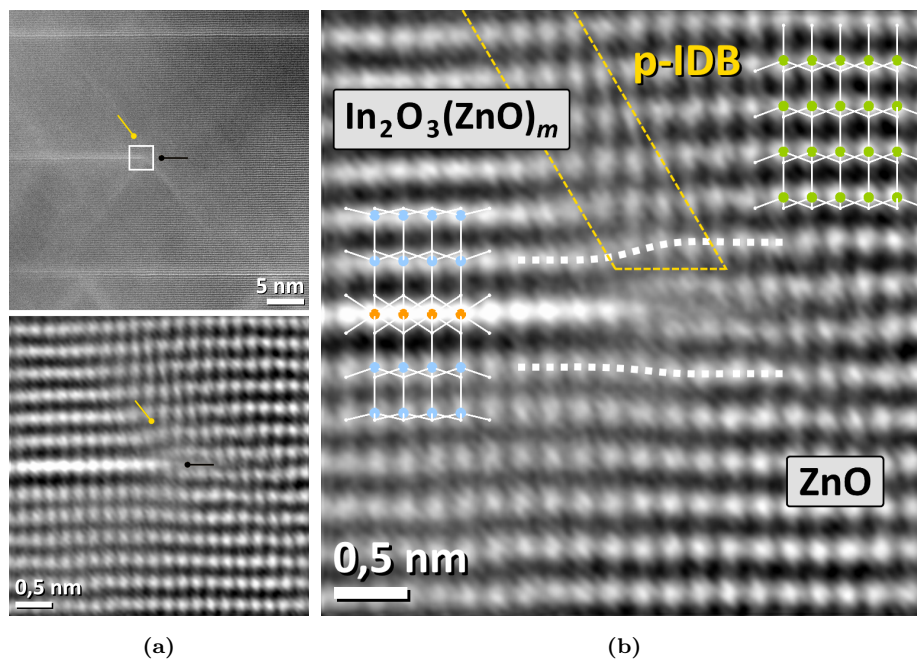


Abbildung 8.28 – Partuell eingewachsene basale IDB mit Blickrichtung orthogonal zur Wachstumsrichtung; Versuch IZO-2, Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, Zonenachse $[10\bar{1}0]$.

Die durch ihren höheren Materialkontrast deutlich erkennbare basale IDB endet relativ abrupt und grenzt an zwei ebenso scharf endende Kationenlagen von ZnO. Da das Wachstum parallel zur Blickrichtung durch die relativ geringe Dicke der Nanostruktur begrenzt ist, wird die Front der basalen IDB nur eine geringe Krümmung aufweisen (siehe Abbildung 8.24b). In Projektion findet der Übergang zwischen den Bereichen in einem schmalen Raumbereich statt.

Die angrenzenden Kationenlagen beiderseits der IDB werden am Übergang der Domänen in Richtung der kristallographischen c -Achse verformt, da die unveränderte ZnO-Schicht eine Kationenlage mehr enthält. Der Effekt ist auf den

beiden Seiten der IDB unterschiedlich stark ausgeprägt und wird mit zunehmendem Abstand in Richtung c von der IDB schwächer. Die deutlichste Verformung findet in einem nur auf einer Seite der IDB vorliegenden, etwa drei Atomsäulen breiten Bereich statt (siehe Abbildung 8.28b oberhalb der basalen IDB), der dem *Ort der pyramidalen IDB* entspricht. Hier wird die direkt an die IDB angrenzende Kationenlage um ca. $0,9 \text{ \AA}$ in c -Richtung verformt. Dieser Wert entspricht dem in Kapitel 8.4.1 diskutierten maximalen Lageunterschied besetzter Tetraederlücken mit entgegengesetzter Orientierung sehr gut.

Zur Abschätzung der Anionenpositionen am Übergang der Domänen wurde ein Modell auf Basis der aus ADF- und ABF-Aufnahmen ersichtlichen Kationenpositionen sowie der bekannten Kristallstrukturen von ZnO und $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ erstellt. In der $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Region wurde vereinfachend angenommen, dass alle Zn^{2+} -Kationen den Schwerpunkt der jeweiligen Tetraederlücke besetzen. Die Anionenpositionen im Übergangsbereich wurden durch lineare Interpolation zwischen den bekannten Positionen in den beiden Domänen bestimmt. Das Modell ist in Abbildung 8.29 gezeigt.

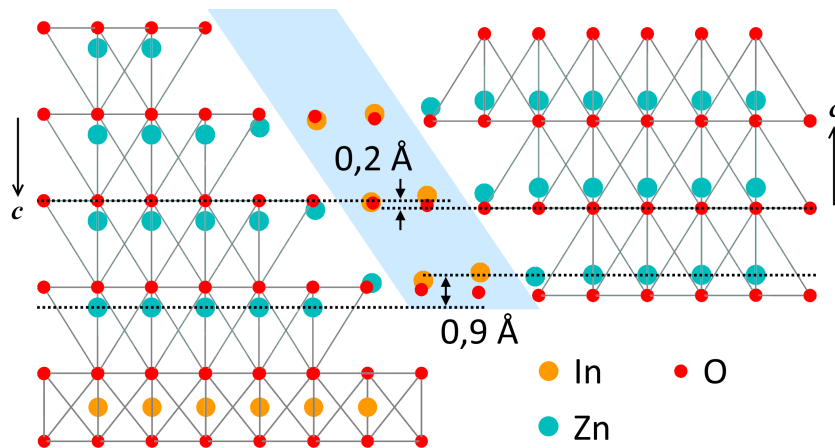


Abbildung 8.29 – Modell der Anionenpositionen am Übergang der Domänen.

Die Anionenpositionen relativ zur c -Achse unterscheiden sich in den beiden Domänen nur um ca. $0,2 \text{ \AA}$; die Verformung des Anionen-Wirtsgitters wird im Stadium des Bildungs und Wachstums der IDBs als *signifikant geringer als die des Kationengitters* angenommen. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu massiven Festkörpern der Zusammensetzung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m \geq 50$) im thermo-

dynamischen Gleichgewicht, in denen nur geringfügige Verformungen des Kationengitters, aber deutliche Verschiebungen im Anionengitter zu beobachten sind.^[178]

Beim Übergang von der invertierten Domäne in die ZnO-Matrix entlang der Basalebene rückt das Kation im Bereich der pyramidalen IDB sukzessive aus dem Schwerpunkt des Tetraeders auf die Basalfläche zu, passiert diese und rückt schließlich in die Tetraederlücke der ZnO-Matrix mit der ursprünglichen Orientierung. Dieser Prozess läuft, abhängig von der Besetzung der pyramidalen IDB und dem Stadium ihrer Bildung, in einem etwa vier Atomsäulen breiten Bereich ab. Diese Beobachtung stimmt gut mit früheren Untersuchungen überein.^[178] Die Koordinationssituation im Übergangsbereich entspricht exakt der in Kapitel 8.4.1 gezeigten Anordnung der Kationen in der pyramidalen IDB.

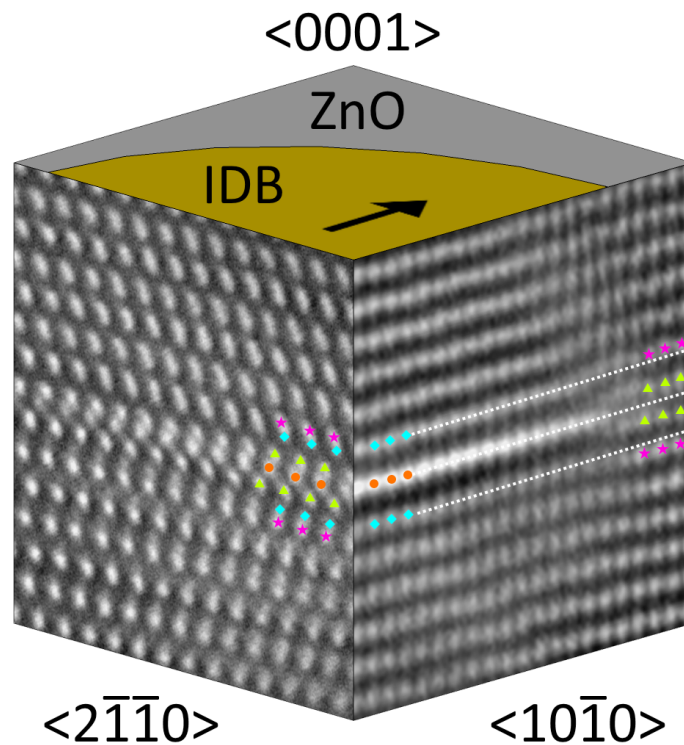


Abbildung 8.30 – Perspektivische Darstellung einer partiell eingewachsenen IDB, kombiniert aus den Abbildungen 8.27 und 8.28.

In der *perspektivischen Darstellung* von Abbildung 8.30 wird deutlich, dass sich alle individuellen Atompositionen der verformten Kationenlagen aus beiden

Blickrichtungen miteinander in Relation bringen lassen. Die Darstellung kann als pseudo-dreidimensionaler Ausschnitt der Reaktionsfront im Inneren der Nanostruktur aufgefasst werden.

Wachstumsrate basaler IDBs

Die Geschwindigkeit, mit der die basalen IDBs in die Nanostruktur eindringen, wurde bestimmt, indem die mittlere Länge zahlreicher IDBs in der Bildebene von Hellfeldaufnahmen gegen drei verschiedene Reaktionsdauern bei $T = 1000\text{ °C}$ aufgetragen wurde.

In einem Nanowire der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ hängt die projizierte Länge einer IDB stets von ihrer Position relativ zum Nanowire und zur Bildebene ab (siehe Abbildung 8.6a) und kann daher nicht zum Vermessen ihrer tatsächlichen Länge herangezogen werden. Dieser Sachverhalt ist in Anhang A.3 ausführlicher erklärt.

Nur diejenigen IDBs, die auf $\{10\bar{1}1\}$ -Flächen oder an den Innenkanten der $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten beginnen und deren Wachstum vorrangig parallel zur Bildebene verläuft, können für diese Untersuchung verwendet werden. Eine IDB, die sich auf einer reaktiven $\{0001\}$ -Facette bildet, erstreckt sich bereits nach einer sehr kurzen Reaktionsdauer t über deren *kompletten Flächeninhalt* und wächst mit einer relativ *ebenen Front* über die $\{10\bar{1}1\}$ -Facette hinaus in das Volumen der Nanostruktur ein.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Einwachsens einer IDB in den Festkörper wurde jeweils die Strecke zwischen „Beginn“ und „Ende“ einer IDB aus der Abbildung bestimmt. Die gemessenen Längen zahlreicher IDBs wurden gemittelt und gegen die Reaktionsdauer t im Zeitintervall zwischen 5 und 15 min aufgetragen. Nach längeren Reaktionsdauern durchdringen die IDBs häufig bereits die gesamte Nanostruktur (siehe Abbildung 8.9d), so dass die Strecke des Wachstums durch die Größe der Nanostruktur beschränkt wird. Der resultierende Graph der Ergebnisse ist in Abbildung 8.31 gezeigt.

Im Zeitintervall zwischen 5 und 15 min ist ein linearer Zusammenhang zwischen der mittleren Länge der basalen IDBs und der Reaktionsdauer t zu be-

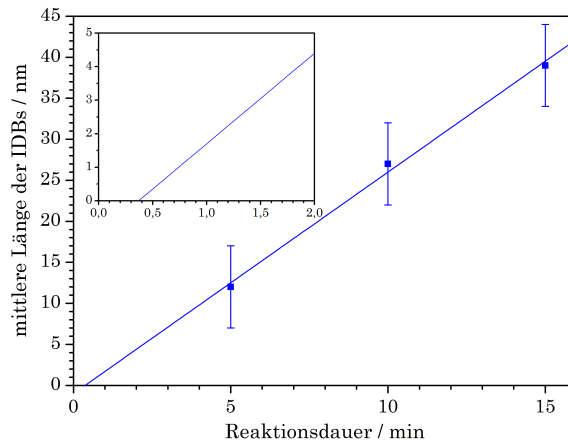


Abbildung 8.31 – Auftragung der mittleren Länge basaler IDB gegen die Reaktionsdauer zur Bestimmung ihrer Wachstumsgeschwindigkeit.

obachten: Die Front einer IDB dringt mit einer Rate von $2,7 \text{ nm min}^{-1}$ in die Nanostruktur ein. Durch Extrapolation der Regressionsgeraden auf die x -Achse kann ferner bestimmt werden, dass das Wachstum bereits nach ca. 20s einsetzt.^[179] Der lineare Verlauf erscheint zunächst wenig plausibel, da die durch Diffusion zurückgelegte Strecke x von Teilchen in einem Festkörper nach dem parabolischen Geschwindigkeitsgesetz von \sqrt{t} abhängt. In einem hinreichend kurzen Zeitintervall kann ein begrenzter Bereich einer solchen Funktion jedoch linear angenähert werden.

Stoffbilanz und Mechanismus

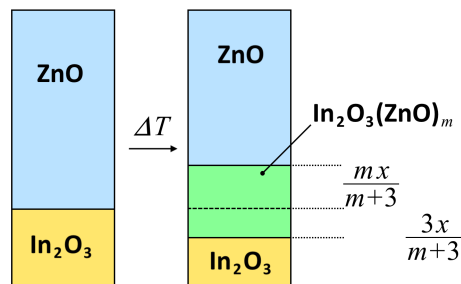
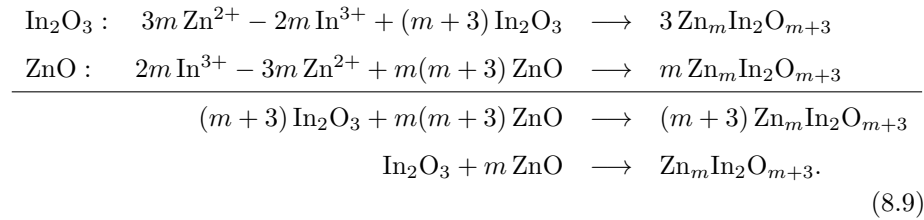


Abbildung 8.32 – Schematischer Ablauf einer Festkörperreaktion von In_2O_3 und ZnO .

Die Reaktion der ZnO-Nanostruktur mit einem Sesquioxid-Partikel kann als

Festkörperreaktion nach dem Mechanismus von C. W. WAGNER und H. SCHMALZ-RIED formuliert werden. Eine schematische Darstellung der Reaktion ist in Abbildung 8.32 gezeigt. Für die Reaktanden ZnO und In_2O_3 sowie das allgemeine Produkt $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ lauten die an den Grenzflächen der beteiligten Phasen ablaufenden Reaktionen:



An der Grenzfläche von In_2O_3 und Produkt kommt es zur Eindiffusion von Zn^{2+} und zum Abtransport von In^{3+} ; an der Grenzfläche von ZnO und Produkt laufen die entgegengesetzten Prozesse ab. Die genauen stöchiometrischen Koeffizienten hängen von der Zusammensetzung des Produkts $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ab; aus Gründen der Ladungsneutralität werden jedoch stets Zn^{2+} und In^{3+} im Verhältnis 3:2 ausgetauscht. Dies wird aus den Ergebnissen der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen direkt ersichtlich: Aus Abbildung 8.28b geht hervor, dass die partielle basale IDB direkt an zwei Atomlagen ZnO grenzt. Durch diesen Vorgang wird jedoch pro Äquivalent *eine positive Ladung* ausgebaut. Zum Ladungsausgleich kommt es in der pyramidalen IDB zum Austausch eines Äquivalents Zn^{2+} durch das höher geladene In^{3+} , d. h. zum Ausbau einer formal negativen Ladung.

Im Sinne des *Kirkendall-Effekts* kommt es zu einer Verschiebung der ursprünglichen Grenzfläche, deren Richtung und Betrag sich aus den stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte in den individuellen Grenzflächenreaktionen ergeben. Für alle Produkte $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m > 3$ wird die Grenzfläche *in die ursprüngliche ZnO-Matrix hinein* verschoben. Dass die Reaktion extrem schnell abläuft und nahe der Oberfläche der Nanostruktur keine viel In enthaltenden Bereiche zu beobachten sind, kann durch drei Sachverhalte erklärt werden:

1. Durch die beschriebenen Synthesen werden vorrangig Produkte mit großem m gebildet. Somit wird das *Streckenverhältnis* $m:3$, mit dem die Grenzfläche in die ZnO-Matrix hinein verschoben wird, ebenfalls groß.

2. Ein In_2O_3 -Partikel weist gegenüber der ZnO-Nanostruktur ein sehr kleines Volumen auf, so dass nur relativ wenig Zn^{2+} aus der Nanostruktur heraus transportiert wird.
3. Die „*Reaktionsfront*“ besteht aus zahlreichen eingewachsenen basalen und pyramidalen IDBs. Hinter dieser bildet sich eine Struktur mit Inversionsdomänen. Trotz der geringen Stoffmenge an In^{3+} , die ein kleines In_2O_3 -Partikel enthält, kann die Reaktionsfront somit eine beträchtliche Strecke in die ZnO-Matrix einwachsen.

8.6 Nanostrukturen des Typs $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m \leq 4$ nahe dem Gleichgewicht

Unter den Verbindungen $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ mit kleinem m ($1 \leq m \leq 4$) stellen diejenigen mit $R = \text{Ga}$ die energetisch stabilsten dar. Während beispielsweise $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ im Festkörper in reiner Form nicht bekannt ist, sondern nur hergestellt werden kann, wenn das die bipyramidale Lage besetzende In^{3+} anteilig durch andere Kationen wie etwa Al^{3+} oder Ga^{3+} substituiert wird,^[16] ist die Verbindung $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ schon 2009 in einkristalliner Form hergestellt und vollständig charakterisiert worden.^[180] Dieser Umstand zeigt, warum es mit Hilfe des hier beschriebenen Verfahrens trotz vergleichsweise geringer Temperatur und kurzer Reaktionsdauer gelingt, Nanostrukturen, die über ausgedehnte Bereiche aus Verbindungen $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ mit kleinem m bestehen, herzustellen.

Um die mit dem schweren Element In ($Z = 49$) dekorierten basalen IDBs anhand ihres höheren Materialkontrasts zu identifizieren und aus der Dicke der einzelnen Schichten die lokale Zusammensetzung der Nanostruktur zu bestimmen, sind *Annular dark field*-Aufnahmen (siehe Kapitel 3.1.7) mit atomarer Auflösung gut geeignet. Eine solche Aufnahme einer zuvor gezeigten Nanostruktur (siehe Abbildung 8.11d) in Blickrichtung der \vec{a} -Achse des Kristallsystems und ein Elektronenbeugungsbild der Zonenachse $[01\bar{1}0]$ sind in Abbildung 8.33 gezeigt.

In der ADF-Abbildung enthalten die Schichten zwischen den hell erschei-

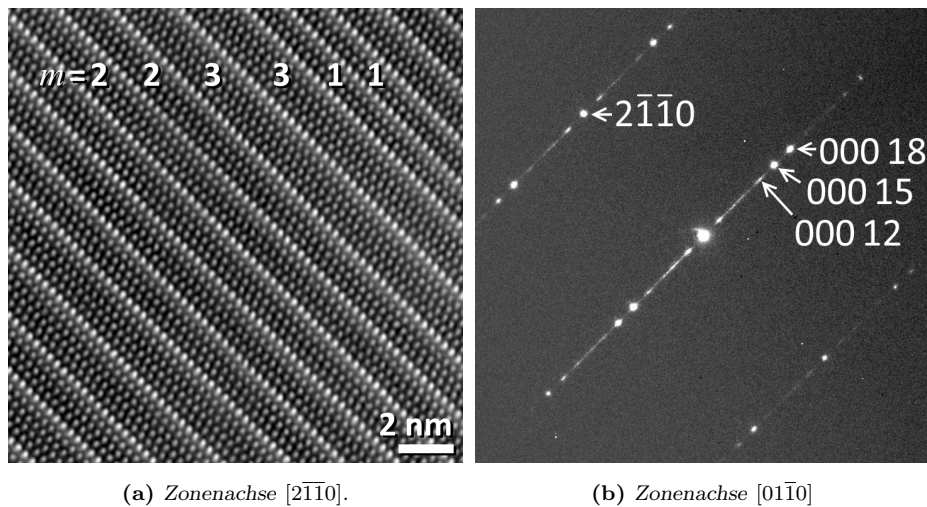


Abbildung 8.33 – ADF- und SAED-Aufnahme einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur mit kleinem m .

nenden IDBs jeweils zwei bis vier weniger intensive Kationenlagen, ohne dass eine regelmäßige Abfolge der Lagen und ihrer chemischen Zusammensetzung zu beobachten ist. Da in allen Verbindungen des Typs $\text{ARO}_3(\text{ZnO})_m$ jeweils $m + 1$ Kationenlagen zwischen den IDBs liegen (siehe Kapitel 4.6.1), kann die lokale Zusammensetzung der einzelnen Schichten zu $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ mit $1 \leq m \leq 3$ bestimmt werden.

Im Beugungsbild sind aufgrund des relativ großen Durchmessers der SAED-Blende von ca. 100 nm Strukturinformationen aus einem größeren Raumbereich der Nanostruktur enthalten als in der hochlokalen ADF-Abbildung. Neben scharfen, intensiven Reflexen treten auch nicht vollständig aufgelöste, *vergleiste* Reflexe (*streaks*) mit leichten Häufungen der Intensität auf. Die markierten Reflexe wurden anhand ihrer d -Werte auf Basis der Kristallstruktur von $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ ^[114] mit $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{000\ 12\}$, $\{000\ 15\}$ und $\{000\ 18\}$ indiziert, wobei der $\{000\ 15\}$ -Netzebenenabstand dem Abstand zweier Tetraederlagen entspricht. $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ ist damit die vorwiegend, aber nicht ausschließlich im von der Elektronenbeugung erfassten Bereich vorhandene *Majoritätsphase*. Die vergleisten Reflexe können verschiedenen Netzebenenscharen $\{000l\}$ und $\{2\bar{1}\bar{1}l\}$ anderer Phasen wie etwa $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ zugeordnet werden, die ebenfalls in der

Nanostruktur vorliegen.

EDX-spektroskopische Untersuchungen unterstützen diesen Befund: Die Quantifizierung des in Abbildung 8.34 gezeigten Spektrums ergibt ein Kationenverhältnis von $19,99 \pm 0,73$ Atom-% In zu $22,42 \pm 0,89$ Atom-% Ga zu $57,60 \pm 1,09$ Atom-% Zn. Dies entspricht etwa der chemischen Zusammensetzung der Verbindung $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ mit einem geringen Überschuss an Ga und gleichzeitigem Mangel an In und Zn. Dieser Mangel an Zn kann durch die Anwesenheit einer geringen Zahl von Schichten mit abweichender Zusammensetzung, vor allem $m = 2$, erklärt werden. Eine teilweise Absorption der energiearmen In-L-Röntgenstrahlung ($3 \text{ keV} \leq E \leq 4 \text{ keV}$) kann außerdem zu einer Überbetonung der energiereicheren K-Röntgenstrahlung von Zn und Ga ($8,5 \text{ keV} \leq E \leq 10 \text{ keV}$) führen.

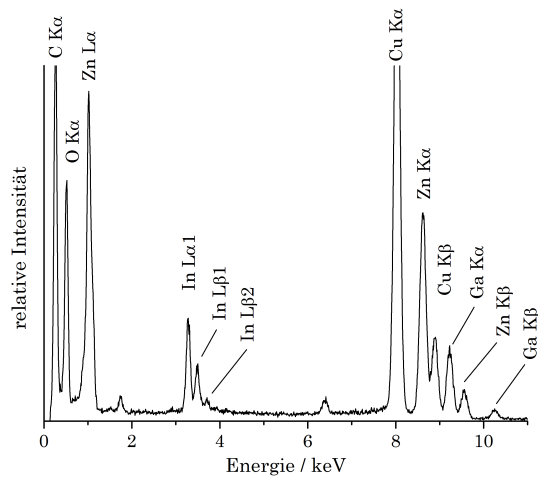


Abbildung 8.34 – EDX-Spektrum der $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ -Nanostruktur.

Ortsaufgelöste EDX- und EELS-Untersuchungen

Die milden Synthesebedingungen werfen die Frage auf, ob in der in Abbildung 8.33 gezeigten Nanostruktur alle Kationensorten bereits diejenigen Lücken besetzen, die sie im thermodynamischen Gleichgewicht im massiven Festkörper besetzen oder ob eine gewisse statistische Unordnung vorliegt.

Mit Hilfe ortsaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie kann nachgewiesen werden, ob In ausschließlich auf den basalen IDBs lokalisiert ist und

ob Ga sowie Zn unabhängig von der Dicke einer Schicht *über alle Kationenlagen verteilt* vorliegen. Eine ADF-Aufnahme und korrespondierende EELS-Elementverteilungskarten der Elemente In, Ga und Zn sind in Abbildung 8.35 gezeigt. Ergänzende EELS-Spectral Images sind im Anhang A.2 gezeigt. Nach einer Reaktionsdauer von 30 min ist die Reaktion weitestgehend abgeschlossen und alle Kationen besetzen bereits die für sie energetisch günstigsten Lücken.

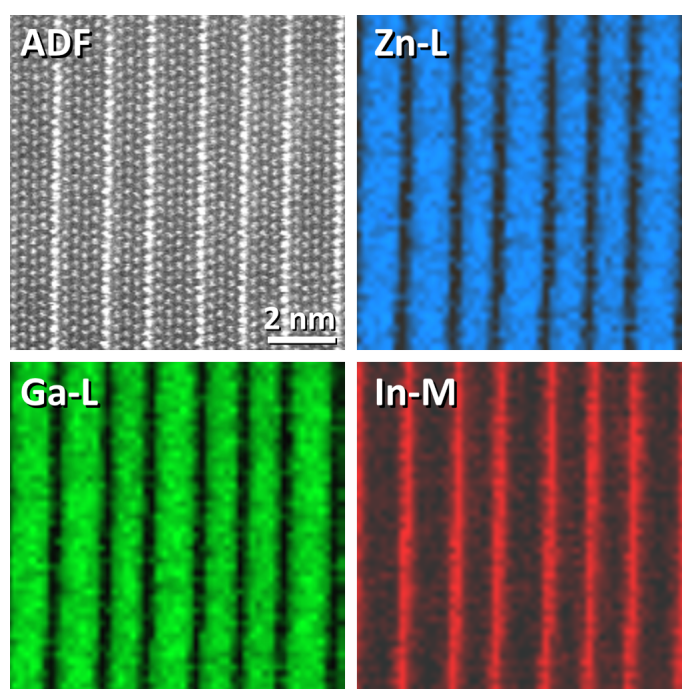


Abbildung 8.35 – ADF-Aufnahme und EELS-Elementverteilungskarten einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur.

Ortsaufgelöste EDX-Spektroskopie liefert qualitativ dasselbe Ergebnis und ermöglicht es darüber hinaus, mit Hilfe von Intensitätsprofilen senkrecht zu den Kationenlagen zu überprüfen, ob die Elemente Ga und Zn innerhalb der Schichten vollkommen statistisch verteilt sind oder ob Gradienten der Konzentration vorliegen. In Abbildung 8.36 sind eine ADF-Aufnahme und am selben Probenbereich aufgenommene EDX-Verteilungskarten der Elemente In, Ga und Zn gezeigt. Abbildung 8.37 (Seite 145) enthält eine Auftragung von Intensitätsprofilen dieser Elemente, die senkrecht zu den basalen IDBs erstellt wurden.

Das Intensitätsprofil des Elements Ga weist etwa in der Mitte einer jeden

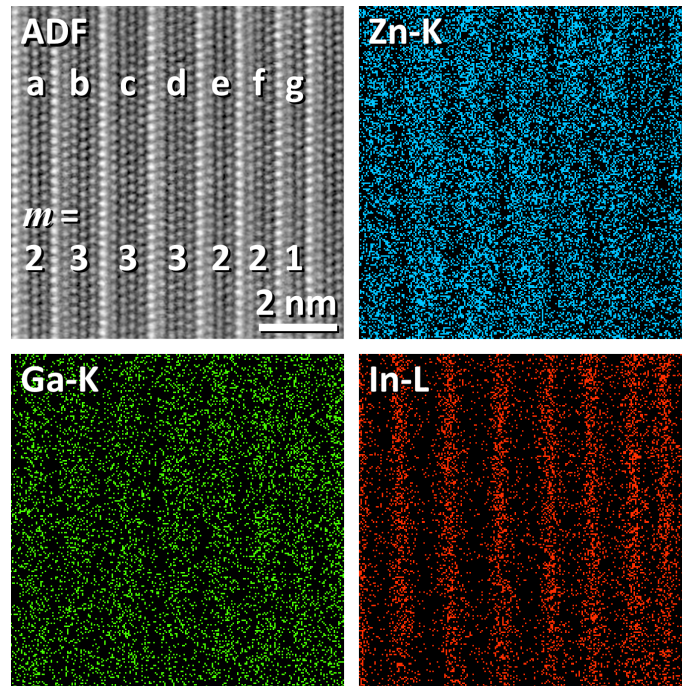


Abbildung 8.36 – ADF-Aufnahme und EDX-Elementverteilungskarten einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur mit Bezeichnung der Schichten und ihrer Zusammensetzung.

Schicht ein leichtes Maximum auf. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass es in Verbindungen des Typs $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m < 10$ zwar noch nicht zu einer Ausordnung der Ga^{3+} -Kationen auf pyramidalen IDBs kommt, die Kationen aufgrund ihrer höheren Ladung aber dennoch eine *leichte Präferenz für die trigonal-bipyramidale gegenüber der tetraedrischen Koordination* zeigen.^[180] Des Weiteren kann mit Hilfe der Daten die unterschiedliche Zusammensetzung einzelner Kationenlagen in verschieden dicken Schichten verdeutlicht werden. Die allgemeine Verbindung $\text{ARO}_3(\text{ZnO})_m$ enthält jeweils $m + 1$ Kationenlagen zwischen zwei basalen IDBs. Im Falle einer idealen statistischen Verteilung der R^{3+} -Kationen innerhalb der Schicht ist also jede Lage zu $\frac{1}{m+1}$ mit R^{3+} und zu $\frac{m}{m+1}$ mit Zn^{2+} besetzt. Die Konzentration an Ga^{3+} je Kationenlage nimmt *mit steigender Dicke der Schicht ab*, wohingegen die Konzentration an Zn^{2+} *zunimmt*.

In einer Schicht (Abbildung 8.36g) der lokalen Zusammensetzung $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_1$,

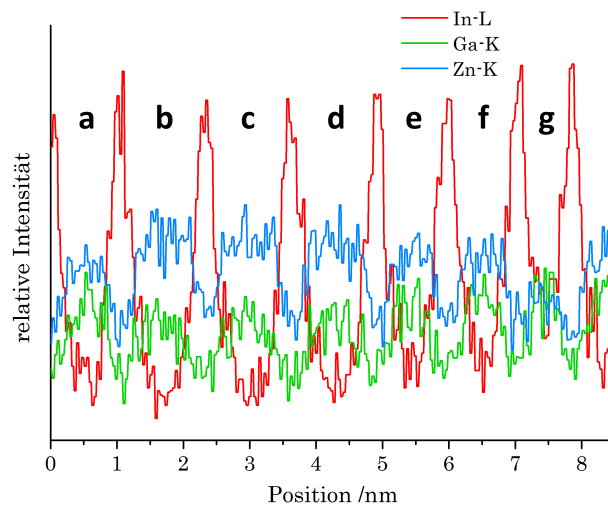


Abbildung 8.37 – Intensitätsprofile der EDX-Elementverteilungskarten.

die nur zwei Kationenlagen zwischen den basalen IDBs enthält, erscheint das Ga-K-Signal geringfügig intensiver, vor allem aber das Zn-K-Signal auffällig weniger intensiv als in dickeren Schichten. Im Intensitätsprofil weisen die beiden Signale in dieser Schicht eine nahezu identische Intensität auf, was in einer Schicht der Zusammensetzung $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ zu erwarten ist.

8.7 Zusammenfassung zur Reaktion von ZnO-Nanostrukturen mit Sesquioxiden

Mit Hilfe einer einfachen Synthesemethode, bei der zuvor hergestellte ZnO-Nanostrukturen mit Lösungen verschiedener Metallsalze behandelt und anschließend getempert wurden, konnten erfolgreich Nanostrukturen aus mehreren Verbindungen des Typs $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ mit $R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}\}$ hergestellt werden. Allen Systemen ist gemein, dass bereits nach kurzen Tempervorgängen von 2 – 5 min bei 1000 °C die Bildung von Inversionsdomänen auftritt. In den Systemen mit $R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}\}$ läuft die Bildung noch deutlich schneller ab als für $R = \text{In}$. Für $R = \text{Ga}$ können auch Nanostrukturen der Verbindungen mit kleinem m hergestellt werden.

In Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ oder $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ gewachsene, segelförmige Nanostrukturen

der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ wurden als Modellsysteme verwendet, um die Keimbildung und das Wachstums von IDBs in frühen Stadien der Reaktion zu untersuchen. Die schnellste Reaktion läuft an den reaktiven $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten sowie den gemeinsamen Innenkanten ab. Diese Kristallflächen können durch den Einbau der In^{3+} -Kationen nahe der Oberfläche eine Inversion der Tetraederlücken erfahren und in unreaktive, dicht mit Sauerstoffatomen belegte Flächen umgewandelt werden.

Basale IDBs wachsen in kurzen Reaktionszeiten mit einer mittleren Rate von $2,7 \text{ nm min}^{-1}$ ins Innere der Nanostruktur ein, wobei die Wachstumsrate in diesem Zeitintervall als konstant angenähert werden kann. An der Reaktionsfront kommt es zum Austausch von drei Äquivalenten Zn^{2+} durch zwei Äquivalente In^{3+} , während die Front ins Innere der Nanostruktur verschoben wird.

Die Ausbildung der Inversionsdomänen und ihrer Grenzflächen durchläuft mehrere Stadien. Im Anfangsstadium bzw. an der Reaktionsfront existiert noch keine pyramidale IDB: In^{3+} enthaltende trigonal-bipyramidale Lücken sind zunächst einseitig direkt mit der basalen IDB verknüpft und wachsen gemeinsam in die Nanostruktur ein. Im zweiten Stadium kommt es durch elektrostatische Abstoßung der dreiwertigen Kationen voneinander zur Ablösung der zunächst planaren pyramidalen IDB. Im Bereich zwischen der basalen und der pyramidalen IDB weisen die besetzten Tetraederlücken nun die entgegengesetzte Orientierung im Vergleich zum übrigen ZnO-Kristall auf, wodurch eine Inversionsdomäne gebildet wird. Im Endstadium schließen die basale und pyramidale IDB einen Gleichgewichtswinkel α ein, der durch die Atomsorte des Kations, das die pyramidale IDB besetzt, vorgegeben wird. Für diesen Winkel muss die zur Bildung einer gewinkelten Grenzfläche aufzuwendende Energie E_2 kleiner als die Energie E_1 sein, die zur Bildung einer planaren Grenzfläche benötigt wird.

Kapitel 9

Herstellung von Nanowires im System $\text{In}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$

Eindimensionale Nanostrukturen aus $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ sind zwar bereits seit 2001^[154] bzw. 2004^[163] bekannt, doch sind beide Arten bisher im Hinblick auf ihren Wachstumsmechanismus nicht gründlich charakterisiert worden. In dieser Arbeit sollen die Parameter und Prozesse, die zur Abscheidung der verschiedenen Phasen führen, untersucht werden. Besondere Aufmerksamkeit gilt dem Zusammenhang zwischen der Substrattemperatur und der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Nanowires.

9.1 Experimentelle Durchführung

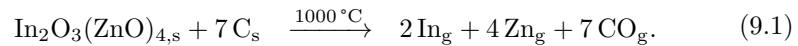
Alle Synthesen wurden mit Hilfe der in Kapitel 6.1 beschriebenen Apparatur unter den folgenden Parametern durchgeführt: $T_1 = 1000\text{ °C}$, $T_2 = 900 - 950\text{ °C}$, $Q = 500\text{ ml min}^{-1}$, $t = 60\text{ min}$.

Werden ca. 45 mg eines Gemischs aus $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$,¹ und Graphitpulver (99,9995 %, Fa. Alfa Aesar) bei hoher Temperatur zur Reaktion gebracht und

¹Die Verbindung wurde zuvor in einer Festkörperreaktion bei einer Temperatur von 1200 °C aus den binären Oxiden Zinkoxid (99,99 %, Fa. Sigma-Aldrich) und Indium(III)-oxid (99,999 %, Fa. Roth) hergestellt.

in die Gasphase überführt, werden auf der mit Goldpartikeln belegten Substratoberfläche Nanostrukturen verschiedener Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $In_2O_3(ZnO)_m$ abgeschieden. Diese Verbindung wurde als Ausgangssubstanz gewählt, um ein zeitlich relativ konstantes Verhältnis von Zink zu Indium enthaltenden Spezies in der Gasphase sicherzustellen.

Da nicht geklärt ist, in welcher Form Indium unter diesen Bedingungen in der Gasphase vorliegt, wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass es analog zum Zink elementar vorliegt. Die Einwaage der Reaktanden wurde also gemäß Gl. (9.1) im Stoffmengenverhältnis 1:7 gewählt:



Nach Ablauf der Reaktionsdauer $t = 60$ min wurde der Trägergasstrom gestoppt, das Substrat aus der Apparatur entfernt und an Luft abgekühlt. Die Vorder- und Seitenflächen aller Substrate sind mit einer dichten, farblosen bis schwach gelblichen Schicht bedeckt. In Tabelle 9.1 sind die Einwaagen und Reaktionsparameter der Synthesen zusammengefasst, wobei Δm den Massenverlust der Quellensubstanz während des Experiments bezeichnet.

Tabelle 9.1 – Reaktionsparameter der Synthesen von $In_2O_3(ZnO)_m$ -Nanowires

T_2 / °C	m_{IZO4} / mg	n_{IZO4} / mmol	m_C / mg	n_C / mmol	Δm / mg
900	40,4	0,067	6,0	0,500	16,0
910	40,2	0,067	5,5	0,458	18,3
920	40,0	0,066	5,3	0,441	17,3
930	40,2	0,067	5,4	0,450	22,7
940	39,9	0,066	5,5	0,458	21,9
950	40,2	0,067	5,5	0,458	22,5

9.2 Einfluss der Substrattemperatur auf die Zusammensetzung

Um den Einfluss der Substrattemperatur T_2 auf die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Nanowires zu untersuchen, wurden Syntheseexperimente bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen 900 und 950 °C durchgeführt und stichprobenartig jeweils 30 der erhaltenen Nanowires mittels EDX-Spektroskopie auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. In Abbildung 9.1 ist die Häufigkeitsverteilung der relativen Zusammensetzung in jeweils 5 Atom-% breiten Bereichen zwischen 0 und 50 Atom-% In für die Substrattemperaturen 900, 930 und 950 °C gezeigt. Tabelle 9.2 fasst die relevanten statistischen Kenngrößen der drei Verteilungen zusammen. Die Quantifizierung der einzelnen Spektren ist in Anhang B.2 aufgeführt.

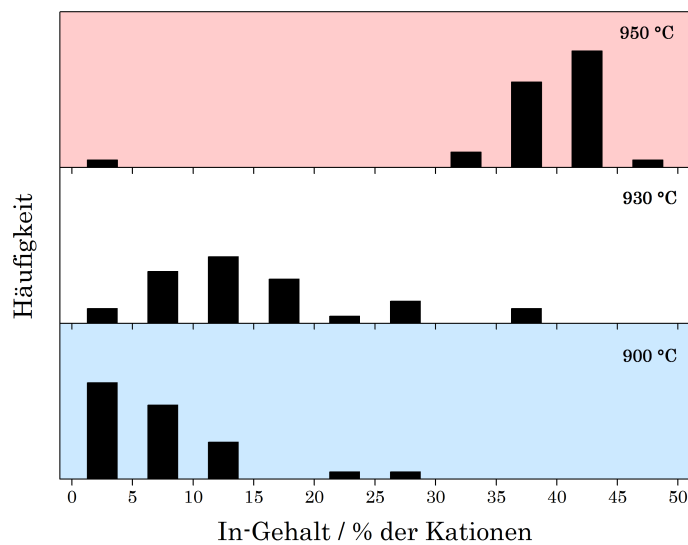
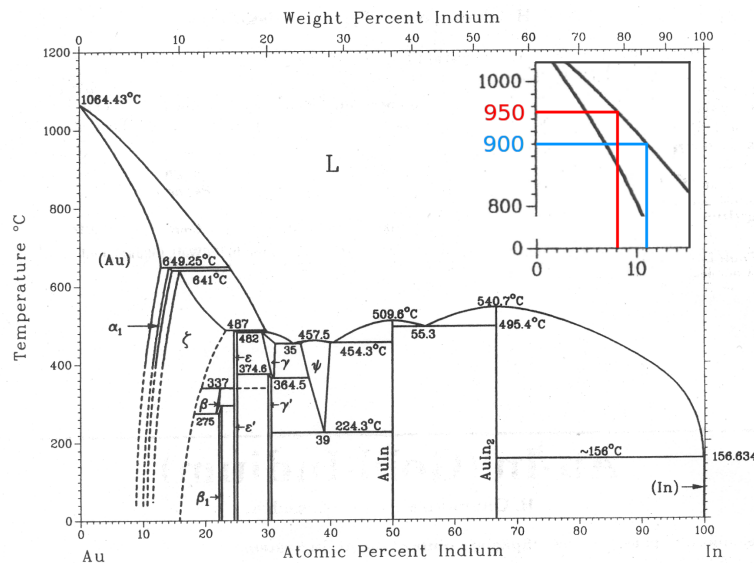


Abbildung 9.1 – Häufigkeitsverteilungen der Zusammensetzung von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires in Abhängigkeit der Substrattemperatur.

Es ist zu beobachten, dass bei höheren Substrattemperaturen Nanostrukturen mit einem *höheren Gehalt* an In^{3+} -Kationen abgeschieden werden, sowohl im Mittel- oder Medianwert als auch, was den maximalen Gehalt betrifft. Dieser Zusammenhang kann qualitativ mit Hilfe des Zustandsdiagramms des Systems Au–In erklärt werden, das in Abbildung 9.2 gezeigt ist.^[181]

Tabelle 9.2 – Statistische Kenngrößen der Häufigkeitsverteilungen.

T_2 / °C	Mittelwert / Atom-%	Median / Atom-%	Maximum / Atom-%
900	7,22	6,57	27,50
930	15,25	13,92	39,18
950	36,71	37,94	45,90

**Abbildung 9.2** – Zustandsdiagramm des Systems Au–In mit Vergrößerung des relevanten Bereichs.

Bei Temperaturen von 900 bzw. 950 °C liegt eine Au–In-Legierung ab einem In-Gehalt von ca. 11 bzw. 8 Atom-% *vollständig im flüssigen Zustand* vor. Da elementares In einen hohen Siedepunkt von 2072 °C und damit unter den vorliegenden Synthesebedingungen einen *vernachlässigbar geringen Dampfdruck* aufweist, kann es im Laufe der Abscheidung aus der Gasphase eine *flüssige Legierung* mit dem Au-Katalysatorpartikel bilden.

Auf der Oberfläche eines flüssigen Partikels können die Legierungsbestandteile sehr viel schneller zur Grenzfläche Katalysatorpartikel–Nanostruktur diffundieren als auf der Oberfläche eines festen Partikels (siehe Kapitel 7.4), und dort durch Reaktion mit Sauerstoff aus der Gasphase auskristallisieren. Bei höher-

en Substrattemperaturen wird der flüssige Zustand bereits bei einem geringeren In-Gehalt und damit *innen eines kürzeren Zeitraums* erreicht.

Für den Fall, dass der In-Gehalt nicht ausreicht, um das Partikel vollständig zu verflüssigen, wurde abgeschätzt, wie schnell sich ein In-Atom durch Diffusion in einem *festen* Goldpartikel fortbewegen kann. Da keine Daten zur Diffusion von Indium in Gold existieren, wurde die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion in Gold herangezogen. Auftragungen des Diffusionskoeffizienten D gegen den Quotienten aus Schmelztemperatur und vorliegender Temperatur $\frac{T_m}{T}$ für verschiedene kubisch-flächenzentriert kristallisierende Metalle sind in Abbildung 9.3 gezeigt.^[182]

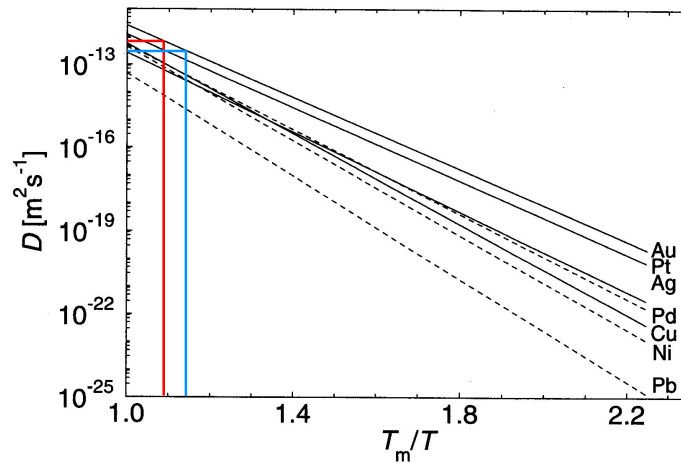


Abbildung 9.3 – Zusammenhang zwischen dem Koeffizienten der Selbstdiffusion in verschiedenen Metallen und der Temperatur.

Mit $T_{m,Au} = 1064,42\text{ °C} = 1337,58\text{ K}$ ergeben sich aus der Auftragung für $T = 900\text{ °C} = 1173,15\text{ K}$ ($\hat{=} \frac{T_m}{T} = 1,14$) und $T = 950\text{ °C} = 1223,15\text{ K}$ ($\hat{=} \frac{T_m}{T} = 1,09$) Diffusionskoeffizienten D zwischen 10^{-13} und $10^{-12}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$. Aus dem Zeitgesetz der Diffusion

$$x = 2\sqrt{Dt} \quad (9.2)$$

folgt

$$t = \frac{x^2}{4D}. \quad (9.3)$$

Wird für die zurückzulegende Strecke x mit $100\text{ nm} = 10^{-7}\text{ m}$ ein typischer Durchmesser eines Gold-Katalysatorpartikels angenommen, ergibt sich die für

den Diffusionsprozess benötigte Zeit mit $D = 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ zu $t = 0,025 \text{ s}$. Selbst wenn die Diffusion von In in Au um einige Größenordnungen langsamer abläuft als die Selbstdiffusion in Au, wird ein In-Atom das Goldpartikel dennoch *innen weniger Sekunden komplett durchqueren können*.

Hohe Temperaturen begünstigen erstens die Beweglichkeit von In in festem Au, zum Anderen ermöglichen sie die komplette Verflüssigung des Katalysatorpartikels bereits bei niedrigeren In-Gehalten. Diese beiden Sachverhalte erklären, warum es bei einer hohen Substrattemperatur von $950 \text{ }^\circ\text{C}$ vorwiegend zur Abscheidung von Nanowires sehr indiumreicher Verbindungen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m \leq 4$ kommt. Selbst die Herstellung von Nanowires der Verbindungen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ (40 Atom-% In) und $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ (50 Atom-% In), deren Bildung im Festkörper *unterhalb von $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht abläuft*,^[106] wird so ermöglicht.

Nanowires verschiedener Zusammensetzungsbereiche und Morphologien sind für die Untersuchung unterschiedlicher Phänomene geeignet, auf die in den folgenden Kapiteln eingegangen werden soll.

9.3 Allgemeine Charakterisierung der Nanowires

Nanowires aus Verbindungen des Typs $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ liegen in einer von zwei Wachstumsrichtungen vor: mit der langen Achse des Wires parallel zur Richtung $\langle 0001 \rangle$ oder $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ des hexagonalen Kristallsystems. Anders als reine Zinkoxid-Nanostrukturen (vgl. Kapitel 7.3) unterscheiden sich die beiden Arten jedoch nicht in ihrer Morphologie, sondern weisen meist die gleiche längliche, ebene Gestalt mit Längen bis zu $50 \mu\text{m}$ und Breiten um 100 nm sowie ein Katalysatorpartikel am freistehenden Ende auf. Die von reinen ZnO-Nanostrukturen bekannte Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ wird nicht beobachtet.

9.3.1 Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$

Mittels hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie können die mit In^{3+} besetzten basalen IDBs direkt abgebildet werden. In Abbildung 9.4 sind eine

Hellfeldaufnahme in der Zonenachse $[0\bar{1}10]$ (a) und die entsprechende Fouriertransformierte (b) gezeigt.

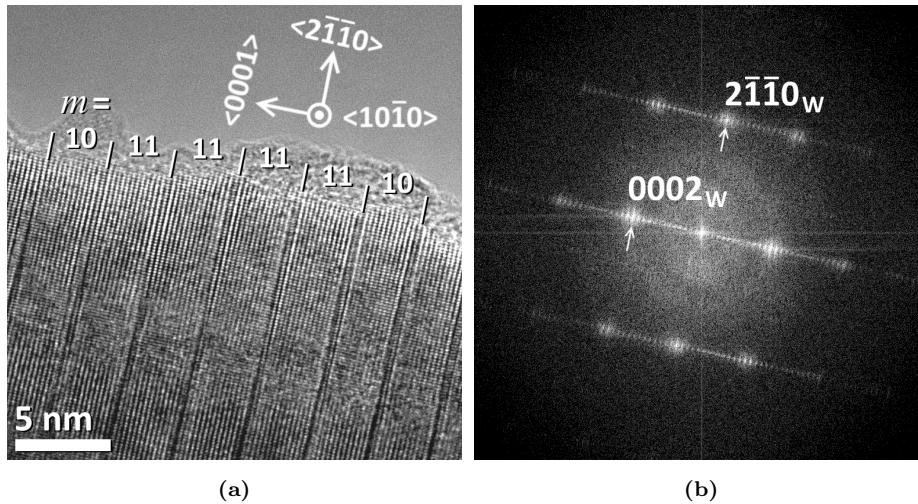


Abbildung 9.4 – Hochaufgelöste Hellfeldaufnahme und entsprechende Fouriertransformierte eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$; $T_2 = 900^\circ\text{C}$.

Die acht abgebildeten IDBs sind senkrecht zur langen Achse des Nanowires angeordnet und weisen untereinander jeweils Abstände von 3,16 oder 3,44 nm auf. In der Fouriertransformierten werden in Richtung der Flächennormalen der IDB eine Reihe getrennt voneinander aufgelöster Reflexe in den Gitterstäben $\{000l\}$ und $\{2\bar{1}\bar{1}l\}$ beobachtet. Die gekennzeichneten Reflexe lassen sich den Netzebenenabständen $\{0002\}$ und $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ der Wurtzitstruktur zuordnen. Die übrigen Reflexe sind eine Folge der langreichweitigen Periodizität, die durch die basalen IDBs erzeugt wird.

Durch Abzählen der dazwischenliegenden Kationenlagen kann die chemische Zusammensetzung hochlokal angegeben werden: In einer Schicht der Zusammensetzung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ liegen $m + 1$ Kationenlagen zwischen den basalen IDBs. In Abbildung 9.4a befinden sich zwischen zwei IDBs jeweils elf bzw. zwölf Tetraederlagen, die Zusammensetzung der Schichten lautet also $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{10}$ bzw. $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$. Die relative Zusammensetzung des Bereichs zwischen den äußersten markierten IDBs entspricht unter der Annahme, dass die basalen IDBs je-

weils den kompletten Nanowire durchdringen, rechnerisch 15,79 Atom-% In und 84,21 Atom-% Zn. Ein EDX-Spektrum des Nanowires ist in Anhang B.1 gezeigt, dessen Quantifizierung der aus der Abbildung abgelesenen Zusammensetzung im Rahmen der Messgenauigkeit annähernd entspricht.

9.3.2 Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

In Nanowires, deren lange Achse parallel zur $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ des hexagonalen Kristallsystems liegt, sind die basalen IDBs parallel zur Wachstumsrichtung orientiert. In Abbildung 9.5 sind transmissionselektronenmikroskopische Hellfeld- (a) sowie SAED-Aufnahmen (b) in Blickrichtung $[1\bar{2}10]$ eines solchen Nanowires, der bei einer Substrattemperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde, gezeigt.

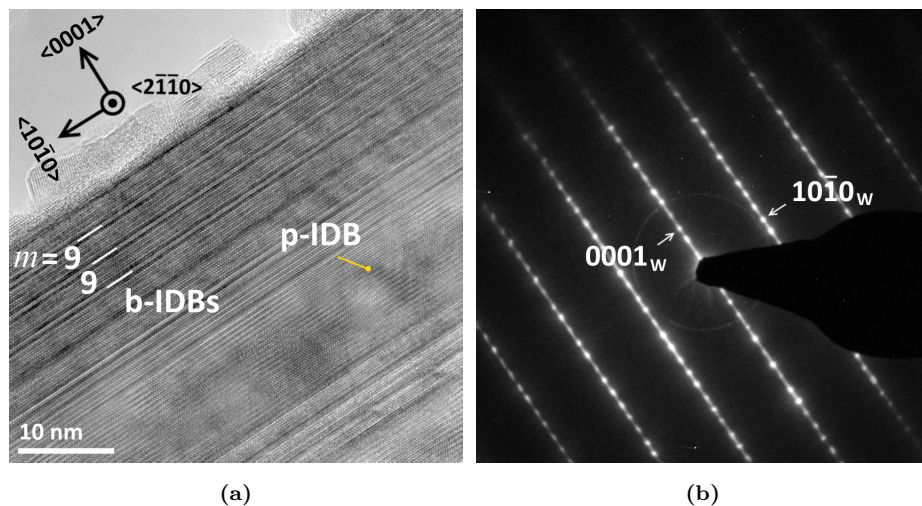


Abbildung 9.5 – Hellfeld- und SAED-Aufnahme eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$; $T_2 = 900\text{ }^\circ\text{C}$.

Die IDBs erstrecken sich in Wachstumsrichtung über die komplette Länge des Nanowires; ein plötzliches oder graduelles Ende einer IDB wird ebenso wenig beobachtet wie der Neubeginn des Wachstums einer IDB. Somit bleibt die chemische Zusammensetzung des Nanowires während seines Wachstums *ungeachtet der Zusammensetzung der Gasphase konstant*. Dies setzt voraus, dass das Katalysatorpartikel imstande ist, eine Legierung mit In zu bilden, um während der

gesamten Zeitspanne des Wachstums trotz einer eventuell schwankenden Zusammensetzung der Gasphase eine gleichbleibende Zusammensetzung des Nanowires sicherstellen zu können.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die IDBs senkrecht zur Wachstumsrichtung des Nanowires keine periodischen Abstände voneinander aufweisen. Im Bereich der gekennzeichneten IDBs entsprechen die Abstände denen in der hypothetischen Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$. Die übrigen abgebildeten basalen IDBs weisen sowohl kleinere als auch deutliche größere Abstände voneinander auf. In ausreichend dicken Schichten können außerdem pyramidale IDBs in Gestalt zickzackförmiger Kontraste beobachtet werden. Ein EDX-Spektrum des Nanowires ist in Anhang B.1 gezeigt.

Die nicht periodische Anordnung und die teilweise sehr großen Abstände parallel zum Gittervektor \vec{c} erzeugen auf fouriertransformierten Hellfeld- oder Elektronenbeugungsaufnahmen (siehe Abbildung 9.5b) eine Reihe nicht getrennt voneinander aufgelöster Reflexe (*streaks*) in Richtung des reziproken Gittervektors \vec{c}^* in den Gitterstäben $\{000l\}$ und $\{h0\bar{h}l\}$.

Anders als die in den Kapiteln 7.3 und 8.1.1 gezeigten ZnO-Nanostrukturen sind die hier beschriebenen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ *nicht segel- oder dreiecksförmig*, sondern weisen eine stäbchenartige Gestalt mit vermutlich rechteckigem Querschnitt auf. Die direkte Reaktion und Kristallisation von Zink und Sauerstoff (und eventueller Indium enthaltender Spezies) an der Oberfläche des Nanowires während der Abscheidung ist also ausgeblieben.

Da ein direkt aus der Gasphase abgeschiedener $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowire von Beginn des Wachstums an IDBs, auch in der Nähe der $\{0001\}$ -Facetten, enthält, wird die reaktive $+c$ -Fläche von Nanowires dieser Wachstumsrichtung von vornherein in eine unreaktive $-c$ -Fläche umgewandelt (siehe Kapitel 8.5). Diese haben sich experimentell als unreaktiv gegenüber der Anlagerung von ZnO herausgestellt.^[172] Die unterschiedlichen Morphologien von Zinkoxid- und $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ sind in Abbildung 9.6 vergleichend dargestellt.

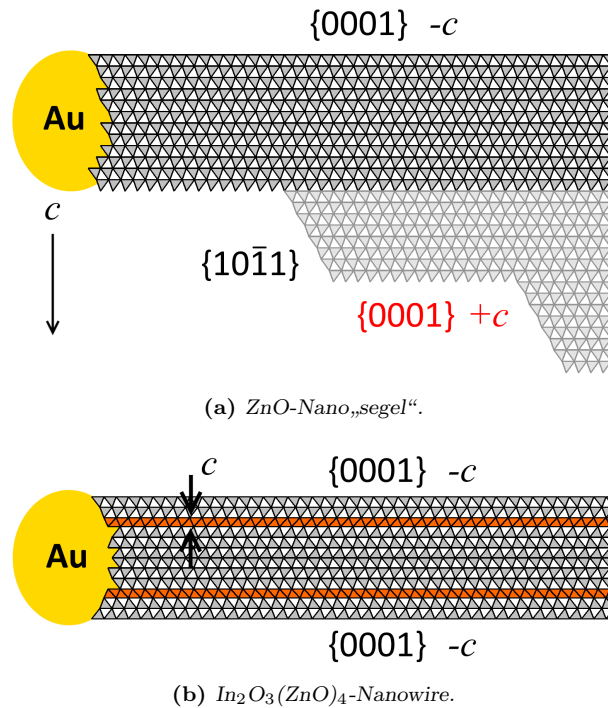
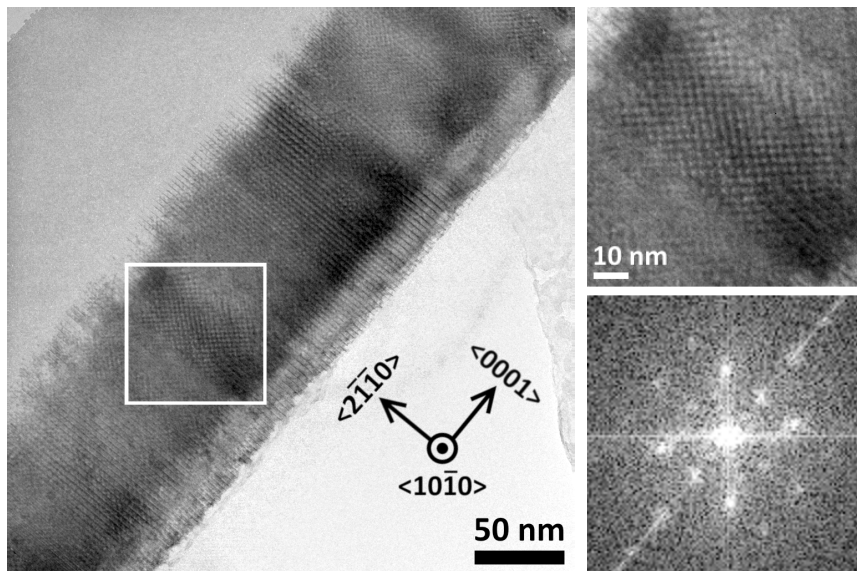


Abbildung 9.6 – Unterschiedliche Morphologien von Zinkoxid- und $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ in Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

9.4 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ -Nanowires mit modulierter Kristallstruktur

In den meisten Stoffsystemen $\text{AR}_3\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ist das Kation R^{3+} für kleine m ($m \lesssim 5$) nicht lokalisiert, sondern etwa zu einem Anteil von jeweils $\frac{1}{m+1}$ in allen Lagen der Schicht zwischen den basalen IDBs enthalten.^[116] Für ausreichend große m ($m \gtrsim 10$) ordnet sich R^{3+} auf zickzackförmigen pyramidalen IDBs aus, jedoch geht die langreichweitige Ordnung der basalen IDBs untereinander verloren.^[117] Im Bereich $5 \lesssim m \lesssim 10$ kommt es zur Ausordnung der R^{3+} -Kationen, während die konstanten Abstände der basalen IDBs voneinander erhalten bleiben. Die resultierenden *modulierten Überstrukturen* weisen orthogonal zu den pyramidalen IDBs Periodizitäten auf, die in der Metrik der Elementarzelle nicht enthalten sind. Sie lassen sich mit Hilfe vierdimensionaler Superraumgruppen beschreiben (siehe Kapitel 4.6.1).^[20]

Werden $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen dieses Zusammensetzungsbereichs unter geeigneten Reaktionsparametern abgeschieden, können diese Phänomene in mehreren μm großen Bereichen des Kristalls beobachtet werden. In^{3+} ordnet sich auf Ebenen des Typs $\{11\bar{2}3\}$ aus, die mit den $\{000l\}$ -Ebenen der basalen IDBs einen Winkel α von bis zu 60° einschließen.^[120] Die periodischen Abstände, die durch diese Ausordnung generiert werden, erzeugen in fouriertransformierten Hellfeldaufnahmen zusätzliche Reflexe in Richtung des Normalenvektors dieser Ebenen. In Abbildung 9.7 sind Hellfeldaufnahmen in Blickrichtung $[10\bar{1}0]$ und eine entsprechende Fouriertransformierte eines solches Nanowires mit der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ gezeigt.



(a)

(b) Vergrößerung und Ausschnitt der Fouriertransformierten des markierten Bereichs.

Abbildung 9.7 – Hellfeldaufnahmen eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ -Nanowires mit modulierter Struktur; $T_2 = 950^\circ\text{C}$.

In den in Abbildung 9.8 gezeigten Elektronenbeugungsaufnahmen der Blickrichtungen $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ (Gittervektor \vec{a} der hexagonalen Elementarzelle) und $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ treten ebenfalls Reflexe auf, die sich nicht anhand die Metrik der Elementarzelle erklären und indizieren lassen. In ersterer Blickrichtung werden Satelliten

um alle Reflexe $\{000l\}$ und $\{h0\bar{h}l\}$ beobachtet, die besonders für große Miller-Indizes h und l an Intensität gewinnen. In Blickrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ erscheinen diese Satelliten sternförmig um alle Reflexe $\{000l\}$ und $\{2h\bar{h}\bar{h}l\}$, wobei ihre Intensität und Schärfe mit denen der Hauptreflexe korreliert.

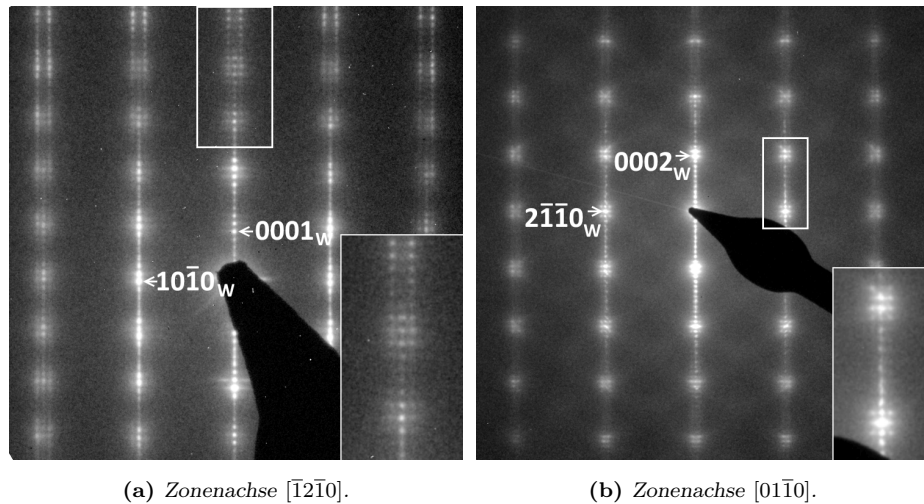


Abbildung 9.8 – SAED-Aufnahmen des in Abbildung 9.7 gezeigten $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ -Nanowires.

Mit Hilfe der EDX-Spektroskopie wurde die relative chemische Zusammensetzung des Nanowires zu $20,95 \pm 0,59$ Atom-% In und $79,05 \pm 0,77$ Atom-% Zn bestimmt. Diese Werte entsprechen gut der Zusammensetzung der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$, die in den Zusammensetzungsbereich fällt, in dem bereits modulierte Überstrukturen beobachtet werden. Das EDX-Spektrum ist in Abbildung 9.9 gezeigt.

Die Ergebnisse von Abbildung, Beugung und Spektroskopie belegen, dass es durch eine hohe Substrattemperatur T_2 möglich ist, Nanowires von Verbindungen des Typs $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m < 10$) mit einer über große Bereiche des Nanowires gleichbleibenden Zusammensetzung abzuscheiden.

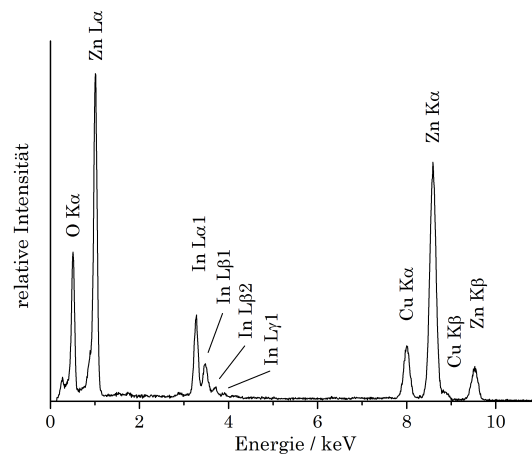


Abbildung 9.9 – EDX-Spektrum des in Abbildung 9.7 gezeigten $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ -Nanowires.

9.5 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ -Nanowires mit trigonaler Kristallstruktur

Wie in Kapitel 9.2 beschrieben, begünstigen Substrattemperaturen $T_2 > 930^\circ\text{C}$ die Bildung von Nanowires mit hohen relativen Indiumgehalten von über 25 Atom-%, was den Verbindungen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m \leq 6$ entspricht. Unter diesen bilden sich die Verbindungen mit $m = 2n - 1$ unterhalb von 1100°C schneller als diejenigen mit $m = 2n$ ($n \in \mathbb{N}$).^[19,117]

Besonders häufig wird bei diesen Temperaturen die Bildung von Nanowires aus $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ oder $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ beobachtet, deren Längenwachstum bevorzugt in Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ verläuft. Eine transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme und ein EDX-Spektrum sind in Abbildung 9.10 gezeigt. Die Quantifizierung des Spektrums ergibt eine relative Zusammensetzung von $28,04 \pm 0,62$ Atom-% In und $71,96 \pm 0,69$ Atom-% Zn, was sehr genau der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ entspricht.

Nanowires dieser Wachstumsrichtung und Morphologie können bei der Präparation für die Transmissionselektronenmikroskopie auf einer $\{0001\}$ - oder einer $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ -Fläche zum Liegen kommen. Liegen sie auf einer $\{0001\}$ -Fläche, befindet sich die senkrecht auf dieser Netzebenenschar stehende Zonenachse $[0001]$

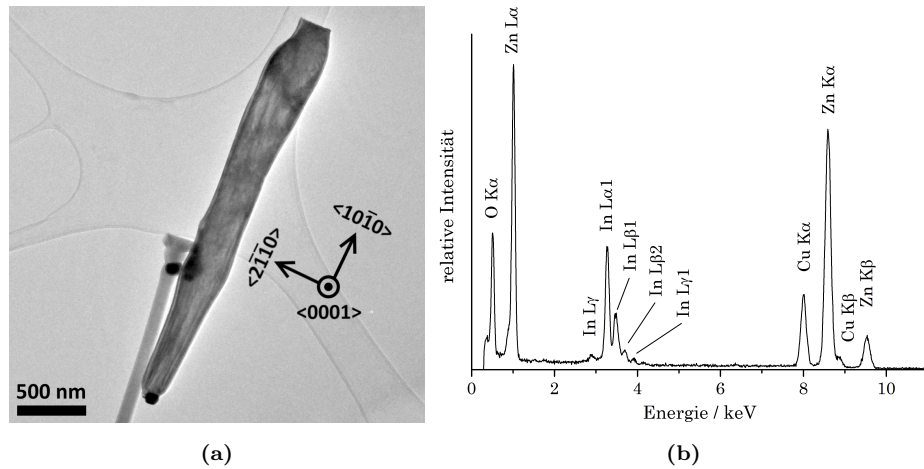


Abbildung 9.10 – Hellfeldaufnahme und EDX-Spektrum eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ -Nanowires; $T_2 = 950\text{ }^\circ\text{C}$.

in der Nähe der optischen Achse des Mikroskops.² In Abbildung 9.11 sind jeweils ein Kossel-Muster und eine SAED-Aufnahme dieser Blickrichtung gezeigt.

Das aufgenommene Kossel-Muster stimmt gut mit dem berechneten Muster der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ (Raumgruppe $R\bar{3}m$) überein. Durch die dreizählige Symmetrie unterscheidet es sich klar von den Kossel-Mustern homologer Verbindungen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m = 2n$ (Raumgruppe $P6_3/mmc$), die eine sechszählige Symmetrie aufweisen.

In der Elektronenbeugungsaufnahme treten Reflexe auf, die sich mit der Metrik der Zelle nicht erklären lassen. Auf den $\{h0\bar{h}0\}$ -Gitterstäben werden feine, *intensitätsschwache Reflexe* am Ort der Reflexe $\{10\bar{1}0\}$ und $\{20\bar{2}0\}$ beobachtet, die die Reflexionsbedingung der rhomboedrischen Zentrierung für Reflexe des Typs $\{h\bar{h}0l\}$, $h + l = 3n$, nicht erfüllen. Das Vorhandensein dieser Reflexe bedingt jedoch weder eine Überstruktur noch eine veränderte Symmetrie der Zelle. Durch den großen Gitterparameter c von $58,093(3)\text{ \AA}$ wird der Anregungsfehler und damit die räumliche Ausdehnung der Reflexe in Richtung des reziproken Gittervektors \bar{c}^* ebenfalls groß. Somit kann die Ewaldkugel auch die *zur ersten Laue-Zone* dieser Blickrichtung gehörenden reziproken Gitterpunkte $\{10\bar{1}1\}$ und

²Im Falle von Nanowires, die in Richtung $\langle 0001 \rangle$ wachsen, ist diese Blickrichtung nicht erreichbar.

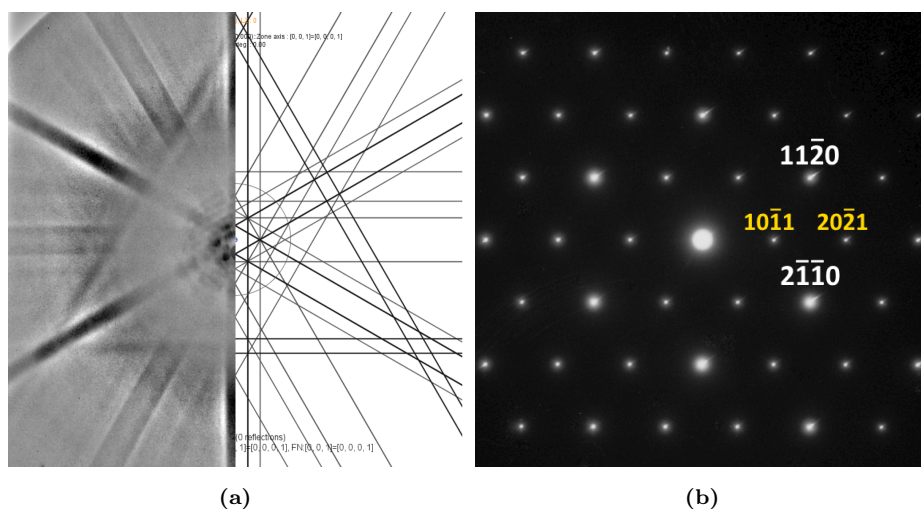


Abbildung 9.11 – Kossel-Muster und SAED-Aufnahme des in Abbildung 9.10 gezeigten $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ -Nanowires in der Zonenachse $[0001]$.

$\{20\bar{2}1\}$ unter kleinen Glanzwinkeln θ schneiden und Reflexe im Beugungsbild der nullten Laue-Zone erzeugen. Dieses Phänomen ist in der Literatur von der Verbindung $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ bekannt.^[180]

Die Tatsache, dass die am abgebildeten Nanowire beobachteten Beugungsphänomene gut denen vergleichbarer, einphasiger Verbindungen entsprechen, belegt die sehr homogene Zusammensetzung von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit kleinem m .

9.6 Änderung der Wachstumsrichtung von Nanostrukturen

Gelegentlich werden Nanostrukturen beobachtet, die während der Abscheidung ein oder mehrere Male ihre Wachstumsrichtung geändert haben. Die Änderungen finden in Gestalt relativ scharfer rechtwinkliger Knicke statt, die nicht zwingend in derselben Ebene liegen. Die einzelnen Segmente zwischen den Knicken weisen meist eine Länge im einstelligen μm -Bereich auf. An der Innenseite des Winkels ist eine Verbreiterung der Nanostruktur in Form eines rudimentären

Kreisbogens zu beobachten. Die rechten Winkel legen nahe, dass es sich bei den Wachstumsrichtungen der Teilstücke um die bekannten und häufig auftretenden Richtungen $\langle 0001 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ handelt. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mehrerer solcher Nanostrukturen ist in Abbildung 9.12 gezeigt.

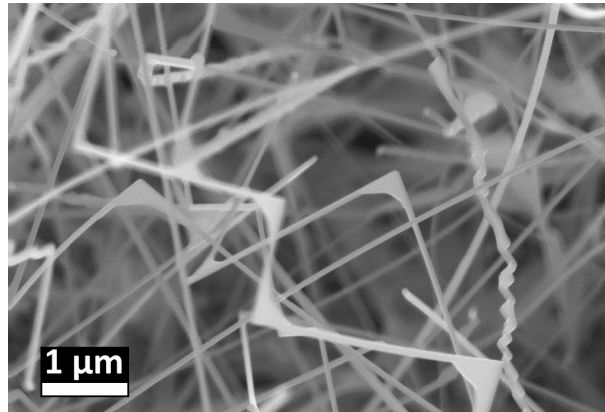


Abbildung 9.12 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme die Wachstumsrichtung ändernder $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen; $T_2 = 950\text{ °C}$.

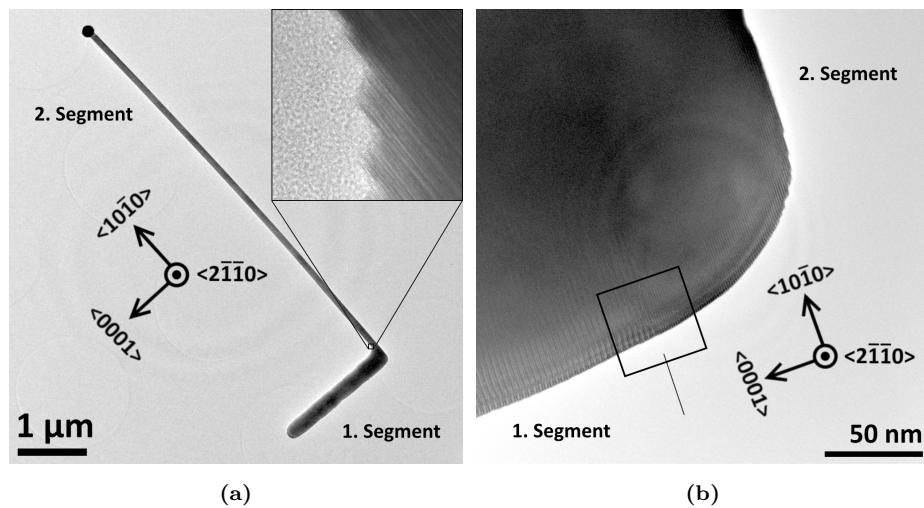


Abbildung 9.13 – Hellfeldaufnahmen einer Nanostruktur, deren Wachstumsrichtung sich von $\langle 0001 \rangle$ zu $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ändert.

Anhand der Lage der basalen IDBs senkrecht bzw. parallel zur langen Achse lässt sich jedem Segment präzise seine Wachstumsrichtung zuordnen. In Abbildung 9.13 sind eine transmissionselektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme

einer solchen Nanostruktur sowie Detailaufnahmen des Knickbereichs gezeigt. Das in Richtung $\langle 0001 \rangle$ gewachsene Segment weist eine projizierte Breite von 274 nm auf. Da Nanowires dieser Wachstumsrichtung einen runden oder sechseckigen Querschnitt haben, entspricht dieser Wert auch etwa der Dicke des Segments. Das in Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ gewachsene, am Katalysatorpartikel endende Segment hat eine Breite von 95,9 nm; es ist jedoch davon auszugehen, dass es dieselbe Dicke aufweist wie das andere Teilstück.

Auf höher vergrößerten Aufnahmen ist zu beobachten, dass die Änderung der Wachstumsrichtung nicht grundlos geschieht, sondern mit einer *sprunghaften Erhöhung der Dichte an IDBs* und somit des Indium-Gehalts einher geht. Eine solche Aufnahme und Fouriertransformierte zweier Bereiche sind in Abbildung 9.14 gezeigt.

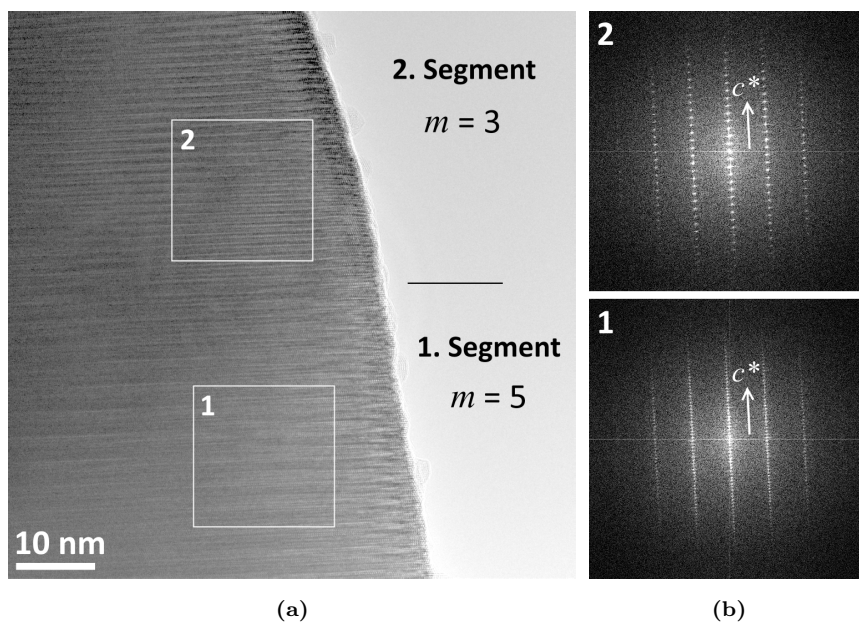


Abbildung 9.14 – Hochvergrößerte Detailaufnahme und Fouriertransformierte des in Abbildung 9.13b gekennzeichneten Knickbereichs.

Die Ausdehnung des Bereichs mit einer höheren Dichte an IDBs in Richtung \vec{c} wurde aus Abbildung 9.13b zu 94,6 nm bestimmt, was der Breite des in Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ gewachsenen Segments gut entspricht. In den Fouriertransformierten Abbildungen ist am Übergang von Segment 1 zu Segment 2 eine deutliche

Verlängerung des reziproken Gittervektors \bar{c}^* infolge des kürzeren Abstandes der basalen IDBs voneinander zu beobachten.

Die chemische Zusammensetzung der beiden Segmente wurde mittels EDX-Spektroskopie bestimmt. Die Quantifizierung der in Abbildung 9.15 gezeigten Spektren ergibt ein Kationenverhältnis von $27,68 \pm 0,45$ Atom-% In und $72,32 \pm 0,54$ Atom-% Zn für Segment 1 bzw. $38,57 \pm 0,48$ Atom-% In und $61,43 \pm 0,48$ Atom-% Zn für Segment 2. Diese Verhältnisse entsprechen relativ gut denen der Verbindungen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ (28,57 Atom-% In) bzw. $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ (40 Atom-% In). Die geringfügigen Abweichungen beruhen wahrscheinlich auf dem Vorhandensein vereinzelter Schichten mit einer anderen Zusammensetzung innerhalb des Segments.

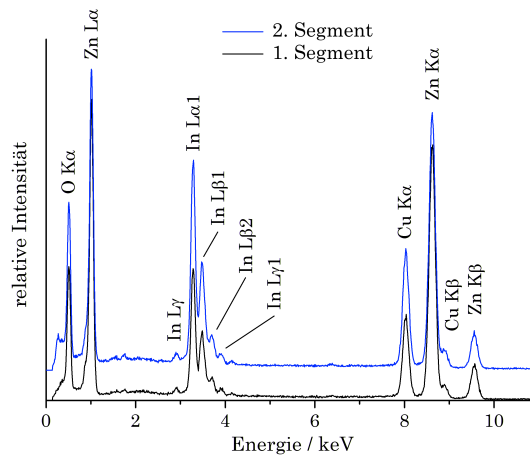


Abbildung 9.15 – EDX-Spektren beider Segmente der in Abbildung 9.13 gezeigten Nanostruktur.

Zwei kausale Zusammenhänge zwischen der Änderung der Wachstumsrichtung und der Änderung der chemischen Zusammensetzung sind denkbar und werden in Abbildung 9.16 schematisch dargestellt:

- (a) **Die Änderung der Zusammensetzung erzwingt die Änderung der Wachstumsrichtung.** Nanowires der Zusammensetzung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{2n+1}$ ($n \in \mathbb{N}$) liegen, insbesondere für sehr kleine n , häufig in der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ vor. Dieser Umstand weist darauf hin, dass die $\{10\bar{1}0\}$ -Fläche dieser Verbindungen ein *günstigeres Substrat* zur weiteren

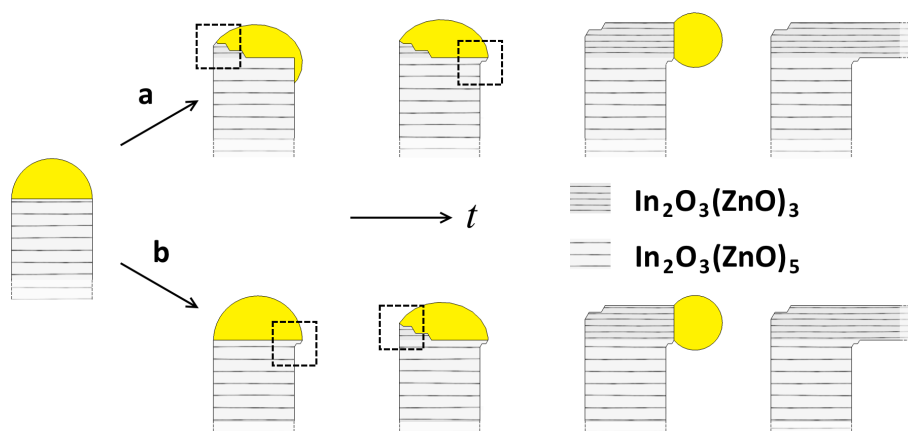


Abbildung 9.16 – Mögliche Verläufe des Wachstums während der Änderung der Wachstumsrichtung eines Nanowires.

Abscheidung und Kristallisation darstellt als die $\{0001\}$ -Fläche. Wird also aufgrund der im Laufe der Abscheidung nicht stets gleichbleibenden Zusammensetzung der Gasphase auf einem Nanowire der Zusammensetzung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ eine Schicht der Zusammensetzung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ gebildet, so wird diese nicht als Scheibe mit der Grenzfläche $\{0001\}$, sondern als unvollständiges Segment an einer Seite des Nanowires abgeschieden. Das Katalysatorpartikel gerät damit in eine *Schiefelage* und sackt an der gegenüber liegenden, zuvor abgeschiedenen $\{10\bar{1}0\}$ -Seitenfläche des Nanowires herunter. Dort werden einige Facetten der Typen $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}1\}$ der Zusammensetzung des zuvor gewachsenen Nanowires gebildet (siehe Inset in Abbildung 9.13a), während das noch unvollständige $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ -Segment weiter in Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ wächst. Sobald dessen Grenzfläche zum Katalysatorpartikel bündig mit der Seitenfläche des originären Nanowires abschließt, ist die Änderung der Wachstumsrichtung vollendet und der Nanowire wächst ausschließlich in die für die Phase $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ günstige Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

- (b) **Die Änderung der Wachstumsrichtung ermöglicht die Änderung der Zusammensetzung.** Werden über die Gasphase mehr Zink und Indium enthaltende Spezies pro Zeitintervall angeliefert, kann dies zu einer Erhöhung des Durchmesser des Katalysatorpartikels und damit zu einer

kegelförmigen *Verbreiterung des Nanowires* führen. Ab einem gewissen Punkt ist eine Seitenfläche mit $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten energetisch günstiger. Auf diese Weise wird eine Schiefelage des Katalysatorpartikels herbeigeführt, die es ermöglicht, ein Nanowire-Segment der Zusammensetzung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ mit der Grenzfläche $\{10\bar{1}0\}$ abzuscheiden. Der weitere Verlauf des Wachstums stimmt mit Variante (a) überein.

9.7 Übergänge der Zusammensetzung in $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires

In Kapitel 9.3 wurde gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung in Richtung $\langle 0001 \rangle$ gewachsener Nanowires im zeitlichen Verlauf der Abscheidung schwanken kann. Besonders häufig ist zu beobachten, dass das *zuletzt gewachsene Teilstück* der Nanostruktur bis hin zur Grenzfläche zum Katalysatorpartikel eine deutlich größere Dichte von IDBs aufweist und damit eine höhere Konzentration an Indium enthält. Der Übergang zwischen den Teilstücken unterschiedlicher Zusammensetzung ist dabei nicht fließend, sondern läuft *abrupt an einer scharfen Grenze* ab. Eine transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme eines solchen Nanowires und die Fouriertransformierten zweier Bereiche der Aufnahme sind in Abbildung 9.17 gezeigt.

Aus EDX-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich die Zusammensetzung des zuerst gewachsenen Teilstücks zu $14,95 \pm 0,55$ Atom-% In und $85,05 \pm 0,85$ Atom-% Zn; dies entspricht ungefähr der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$ und liegt im Bereich der Phasen, die keine langreichweitige Ordnung zwischen den basalen IDBs aufweisen. Die Zusammensetzung des Teilstücks in der Nähe des Katalysatorpartikels wurde zu $52,62 \pm 0,71$ Atom-% In und $47,38 \pm 0,57$ Atom-% Zn bestimmt. Dies ist insofern bemerkenswert, dass es sogar den rechnerischen Indium-Gehalt der indiumreichsten bekannten Verbindung des Typs $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m = 2$ (jeweils 50 Atom-% beider Elemente) geringfügig übersteigt.

Mit Hilfe hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie kann anhand des Abstandes der basalen IDBs voneinander bzw. der Anzahl dazwischen lie-

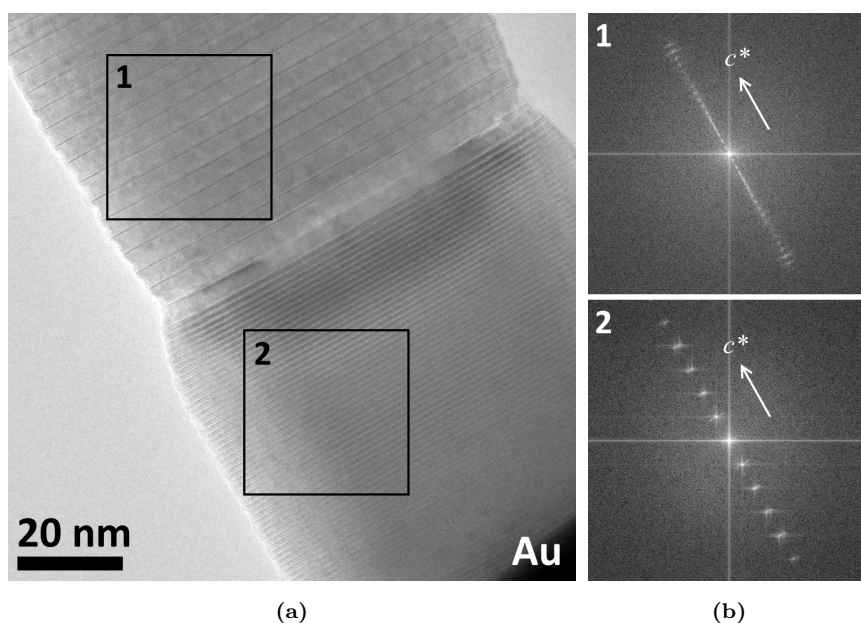


Abbildung 9.17 – Hellfeldaufnahme und Fouriertransformierte eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit deutlichem Übergang der Zusammensetzung; $T_2 = 900^\circ\text{C}$

gender Kationenlagen gezeigt werden, dass das zuletzt gewachsene Teilstück des Nanowires tatsächlich die Zusammensetzung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ aufweist. Eine entsprechende Hellfeldaufnahme und EDX-Spektren beider Teilstücke sind in Abbildung 9.18 gezeigt.

Auf den Bereich aperiodisch angeordneter IDBs folgt – abgesehen von zwei Schichten, in denen sich jeweils vier Kationenlagen zwischen den basalen IDBs befinden – übergangslos ein Bereich, in dem mindestens neun teilweise abgebaute Schichten jeweils drei Kationenlagen zwischen zwei IDBs enthalten. Da in Verbindungen des Typs $\text{AO}_3(\text{ZnO})_m$ stets $m + 1$ Lagen zwischen zwei basalen IDBs liegen, hat dieser Bereich die Zusammensetzung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$. Diese Verbindung ist im Festkörper bisher nicht in reiner Form hergestellt worden. Sie kann nur erhalten werden, wenn ein gewisser Teil des Indiums in tetraedrischen und trigonal-bipyramidalen Lücken durch Kationen oder -kombinationen mit kleinerem Ionenradius wie etwa Al^{3+} oder Ga^{3+} substituiert wird. Anderenfalls ist die Dichte an In^{3+} in der Kristallstruktur zu hoch, so dass die großen und hoch geladenen Kationen einander zu nahe kommen.

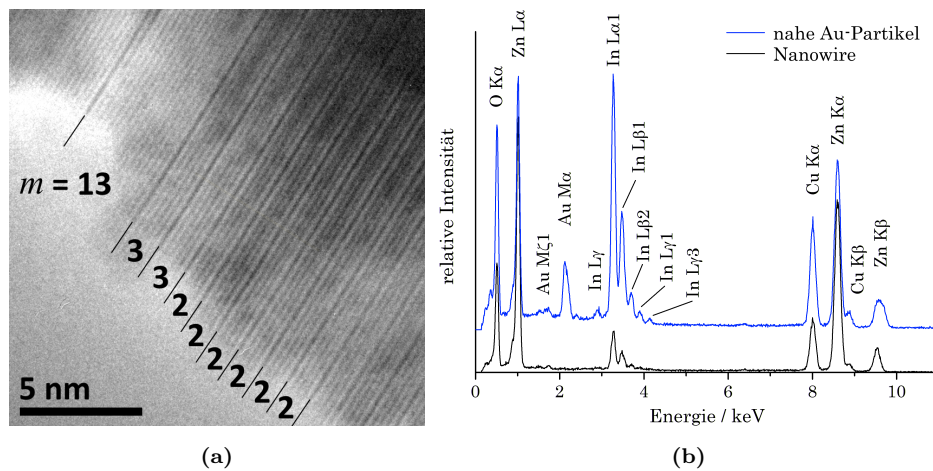


Abbildung 9.18 – Hochauflösende Hellfeldaufnahme des zuletzt gewachsenen Nanowire-Teilstücks und EDX-Spektren.

Der wahrscheinliche Mechanismus der Bildung eines solchen Nanowire-Segments hängt mit einem *Überschuss an Indium*, das im Katalysatorpartikel oder an dessen Oberfläche legiert ist und noch nicht in oxidischer Form in die Nanostruktur eingebaut wurde, zusammen. Durch das Entfernen des Substrats aus der geheizten Zone des Reaktionsapparatur und den damit verbundenen raschen Temperaturabfall wird die *Liquidustemperatur* des Systems Au–In unterschritten. Die zuvor flüssige Legierung *entmischt* sich in einen Au-reichen Festkörper und eine *In-reiche Schmelze*. Dieses Phänomen tritt vor allem bei geringeren Substrattemperaturen auf, da In bei höheren Temperaturen rascher verbraucht wird (siehe Kapitel 9.2) und das Katalysatorpartikel am Ende der Abscheidung somit keinen hohen Gehalt an In mehr aufweist.

Das letzte Segment des Nanowires wird bereits in seiner nach Ende der Reaktion vorliegenden Form und Zusammensetzung abgeschieden. Das letzte Teilstück in Abbildung 9.17a weist eine Länge von ca. 68,2 nm auf. Unter der Annahme, dass der Nanowire bis zum Entfernen des Substrats aus der Apparatur und mit der unter den vorliegenden Reaktionsparametern maximalen Rate (27 nm s^{-1} ; siehe Kapitel 7.2.4) gewachsen ist, kann das letzte Segment in einem Zeitraum von 2,5 s gebildet worden sein. Dies ist einige Sekunden kürzer, als das Entfernen des Substrats aus der Apparatur benötigt. Es ist daher

möglich, dass in diesem kurzen Zeitraum ein Großteil des im Katalysatorpartikel gelösten Indiums durch Unterschreiten der Liquidustemperatur ausgeschieden wurde und gleichzeitig *das Wachstum des Nanowires weiter ablief*, da die Atmosphäre in der Apparatur die Reaktanden Zink und Sauerstoff weiterhin enthielt. Durch die Kombination der beiden Prozesse entsteht durch die sprunghafte Erhöhung der Indiumkonzentration ein Segment einer In-reichen Verbindung wie $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$, die in reiner Form bisher nicht durch eine Festkörperreaktion hergestellt werden konnte. Dieser Reaktionsverlauf ist in Abbildung 9.19 schematisch dargestellt.

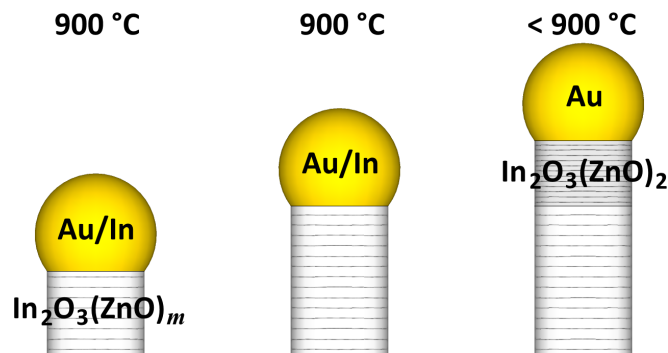


Abbildung 9.19 – Mechanismus der Entstehung eines sehr indiumreichen Nanowire-Teilstücks.

9.8 Zusammenfassung zu $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires

Durch Verwendung der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ als Ausgangssubstanz für die carbothermale Reaktion konnte durch Variation der Syntheseparameter eine Vielzahl verschiedener Verbindungen aus dem System In_2O_3 -ZnO in nanoskaliger Form hergestellt werden.

Die Zusammensetzung auf diese Weise hergestellter $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen wird maßgeblich von der Temperatur des Substrats während der Abscheidung bestimmt. Eine höhere Substrattemperatur begünstigt die Diffusion von Indium in festem Gold oder gar die Bildung einer vollständig flüssigen Legierung. Dies führt zur Bildung von Nanostrukturen mit hohen relativen mittleren wie auch maximalen Gehalten an Indium. Die Nanowires liegen stets in ei-

ner der beiden Wachstumsrichtungen $\langle 0001 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ vor; die von reinen Zinkoxid-Nanostrukturen bekannte Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ wird hingegen nicht beobachtet. In Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ kann der Abstand der basalen IDBs voneinander und damit die chemische Zusammensetzung im Laufe der Abscheidung variieren. Im Falle der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ bleibt sie über die Länge des Nanowires konstant, da die ursprüngliche Anzahl an IDBs bereits bei der Keimbildung festgelegt und im Verlauf des Wachstums stets beibehalten wird.

Eine sehr hohe Substrattemperatur ermöglicht die Abscheidung von Nanostrukturen sehr indiumreicher Phasen mit $m \leq 10$, die über einen Großteil ihrer Länge eine gleichbleibende Zusammensetzung aufweisen. Nanowires der Zusammensetzung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ verfügen über periodische Abstände der basalen IDBs und gleichzeitig über eine Ausordnung mit In^{3+} besetzter trigonal-bipyramidaler Lücken auf pyramidalen IDBs. Die resultierende modulierte Überstruktur führt zu ungewöhnlichen Phänomenen in der Elektronenbeugung, die aus Festkörperverbindungen der Systeme $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ bekannt sind. Nanowires der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ zeigen bevorzugt die Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, solche der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ zeigen sie ausschließlich. An beiden Verbindungen können mittels Elektronenbeugung aus dem Festkörper bekannte strukturelle Eigenheiten beobachtet werden.

Vereinzelt wird beobachtet, dass Nanowires aus Verbindungen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ mit $m \leq 5$ ihre Wachstumsrichtung von $\langle 0001 \rangle$ nach $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ und umgekehrt ändern. Die Änderung geht stets mit einer abrupten Änderung der chemischen Zusammensetzung einher und rührt daher, dass die Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ für die Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ gegenüber der Richtung $\langle 0001 \rangle$ bevorzugt ist.

Der häufig beobachtete sprunghafte Anstieg des Indiumgehalts im zuletzt gewachsenen Segment eines Nanowires kann zur Bildung der Phase $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ führen, die durch konventionelle festkörperchemische Methoden nicht zugänglich ist. Der Anstieg des Indiumgehalts wird durch die schlagartige Bildung einer In-reichen Schmelze am Katalysatorpartikel infolge des Unterschreitens der Liquidustemperatur ausgelöst. Weitere Einzelheiten zum Wachstumsmechanismus von $\text{AO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen werden in Kapitel 10.5 erläutert.

Kapitel 10

Herstellung von Nanowires im System $\text{SnO}_2\text{--ZnO}$

Homologe Phasen, in denen die Oktaederlücken der basalen IDB durch hoch geladene Kationen wie etwa Sn^{4+} besetzt werden, sind zwar seit Anfang der 2000er Jahre bekannt,^[121] jedoch ungleich weniger ausführlich untersucht worden als solche, die dreiwertige Kationen enthalten. Im Jahr 2016 existiert keine gesicherte Einkristallstruktur einer solchen Verbindung, und auch als Pulver erhaltene Phasen beinhalten häufig große Mengen anderer, dreiwertiger Kationen wie In^{3+} , Ga^{3+} oder Fe^{3+} .^[183]

Eindimensionale Nanostrukturen aus oxidischen Schichtstrukturen, die neben Zn^{2+} ausschließlich Sn^{4+} beinhalten, wurden 2005 erstmals vorgestellt.^[167] Sie sind jedoch häufig unzureichend charakterisiert worden, insbesondere was die genaue Struktur und Kationenbesetzung der IDBs angeht.^[166] Darum wird in dieser Arbeit ein Versuch unternommen, die Struktur und Zusammensetzung von Nanowires der allgemeinen Summenformel $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ näher zu bestimmen und auch einen Wachstumsmechanismus des gesamten Nanowires abzuleiten.

10.1 Theoretische Betrachtungen

In den meisten Verbindungen des Typs $\text{AR}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ enthalten A und R ausschließlich dreifach positiv geladene Kationen. Die Zusammensetzung der basalen IDB wird somit als $[\text{AO}_2]^-$ formuliert, die der umgebenden Schicht mit Wurtzitstruktur als $[\text{RO}(\text{ZnO})_m]^+$ (siehe Kapitel 4.6.1).

Das hier besprochene System enthält anstelle dreiwertiger Kationen nur Sn^{4+} und Zn^{2+} , so dass die basale IDB allgemein als $[(\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_2]^{n-}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $n = 2x$ beschrieben werden kann.¹ Analog lautet die Summenformel der Schichten zwischen den IDBs $[(\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x})\text{O}(\text{ZnO})_m]^{n+}$ mit $n = 2x$, um die Ladungsneutralität der gesamten Verbindung zu gewährleisten. In anderen Worten: A und R zusammen beinhalten gleiche Mengen an Sn^{4+} und Zn^{2+} , so dass eine mittlere Kationenladung von $3+$ und eine Gesamtzusammensetzung von $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ resultiert.

Prinzipiell ist jedes x und damit jede Möglichkeit, Sn^{4+} und Zn^{2+} auf die beiden Lagen zu verteilen, denkbar. Die Variante, beide Lagen jeweils zur Hälfte mit den beiden Kationen zu besetzen ($x = 0,5$), erscheint aufgrund der Ähnlichkeit zu den bekannten Verbindungen $\text{A}^{\text{III}}\text{R}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ jedoch am wahrscheinlichsten. Diese Besetzungsparität ist, anders als die in Verbindungen vom Typen $(\text{Sb}_{1/3}\text{Zn}_{2/3})\text{GaO}_3(\text{ZnO})_m$ beobachtete,^[122] keine Ausordnung der Kationen der basalen IDB, da dies nicht mit der dreizähligen Symmetrie des hexagonalen bzw. trigonalen Kristallsystems vereinbar ist. Es kommt zu einer *statistischen Verteilung* der beiden Kationensorten in den Lücken der Lagen A und R . In Abbildung 10.1 sind die Kristallstrukturen und Elementarzellen der hypothetischen Verbindungen $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_3$ und $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_4$ dargestellt.

Reagieren ZnO und SnO_2 in einer Festkörperreaktion miteinander, weisen die Kristalle des Produkts keine ausgedehnte Abfolge von IDBs auf, sondern lediglich *eine einzige basale IDB* in ihrer Mitte.^[121] Dies ist darauf zurückzuführen, dass die anteilige Besetzung der Oktaederlücken der Lage A mit dem hoch geladenen Kation Sn^{4+} zwar günstig ist, die Besetzung der trigonalbipyramidalen oder tetraedrischen Lücken in der Lage R aufgrund der *zu nied-*

¹Es wird davon ausgegangen, dass Sn ausschließlich als vierwertiges Kation vorliegt, da die Synthesen bei hoher Temperatur unter oxidativen Bedingungen durchgeführt wurden.

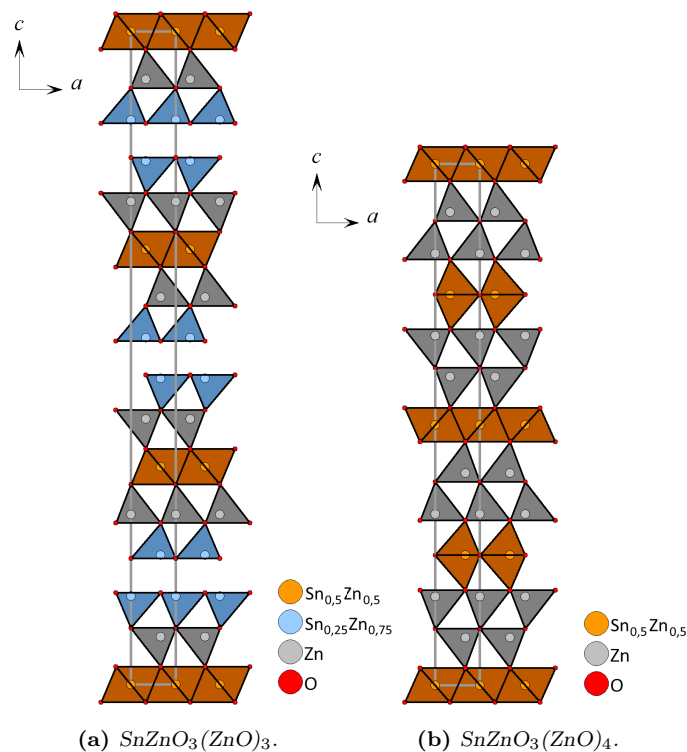


Abbildung 10.1 – Kristallstrukturen der hypothetischen Verbindungen $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_3$ und $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_4$.

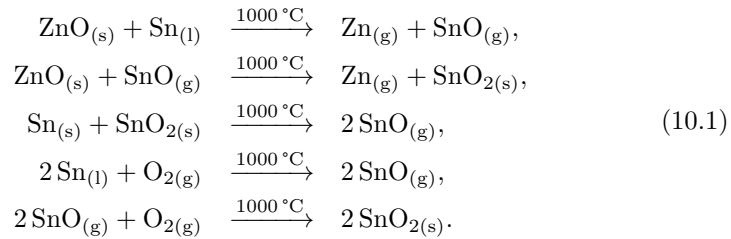
rigen Koordinationszahl jedoch nicht. Somit bleibt die notwendige zweite Inversion an der pyramidalen IDB aus.

Werden dem System eine oder mehrere Kationensorten wie etwa Ga^{3+} zugefügt, die diese Lücken energetisch günstig besetzen können, kann die zweite Inversion stattfinden. Die Herstellung von Verbindungen vom Typen $(\text{Sn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})\text{GaO}_3(\text{ZnO})_m$ ist somit möglich. Um Verbindungen mit sehr kleinem m , also kleinem Abstand zwischen den basalen IDBs zu realisieren, ist es ferner nötig, einen Teil des Sn^{4+} und Zn^{2+} etwa mit In^{3+} zu substituieren. Anderenfalls kommen die hochgeladenen Sn^{4+} -Kationen in den basalen IDBs einander zu nahe.^[183]

10.2 Experimentelle Durchführung

Alle Synthesen wurden mit der in Kapitel 6.1 beschriebenen Apparatur unter den folgenden Parametern durchgeführt: $T_1 = 1000\text{ °C}$, $T_2 = 900\text{--}950\text{ °C}$, $Q = 500\text{ ml min}^{-1}$, $t = 30\text{--}60\text{ min}$.

Als Quellenmaterial der Transportreaktion dienten jeweils ca. 100 mg einer Mischung aus Zinkoxid (99,99 %, Fa. Sigma-Aldrich), metallischem Zinn (99,999 %, Fa. Alfa Aesar) und Graphitpulver (99,9995 %, Fa. Alfa-Aesar) in verschiedenen Mischungsverhältnissen $y = n_{\text{Sn}} : n_{\text{ZnO}}$ zwischen 1:100 und 1:2. Die Summe aus m_{ZnO} und m_{Sn} wurde auf 100 mg festgesetzt. Da Zinn – als schwereres homologes Element des Kohlenstoffs – analog zum Graphit als Reduktionsmittel mit Zinkoxid zu elementarem Zinn und flüchtigem Zinn(II)-oxid SnO reagieren kann, sind zusätzlich zu den in Gleichung 7.1 zusammengefassten Reaktionen auch die folgenden Vorgänge im Quellenmaterial möglich:



Aufgrund der reduzierenden Wirkung des elementaren Zinns wurden die Einwaagen der Reaktanden gemäß folgender Reaktionsgleichung gewählt.

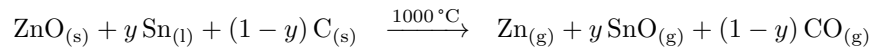


Tabelle 10.1 fasst die Einwaagen sowie die Reaktionsparameter T_2 und t einzelner Synthesen zusammen. Nach Ablauf der Reaktionsdauer t wurde der Trägergasstrom gestoppt, das Substrat aus der Apparatur entfernt und an Luft abgekühlt. Die Vorder- und Seitenflächen aller Substrate sind mit einer dichten, weißen bis gräulichen Schicht bedeckt.

Wird eine Mischung mit $n_{\text{Sn}} : n_{\text{ZnO}}$ von 1:2 – dem Stoffmengenverhältnis der Elemente im Spinell Zn₂SnO₄ – oder 1:5 als Quellenmaterial verwendet, werden auf der Substratoberfläche fast ausschließlich Nanowires aus Zinn(IV)-oxid

Tabelle 10.1 – Einwaagen und Reaktionsparameter der Synthesen.

y	m_{ZnO} / mg	n_{ZnO} / mmol	m_{Sn} / mg	n_{Sn} / mmol	m_{C} / mg	n_{C} / mmol	T_2 / °C	t / min
1:2	57,8	0,710	42,2	0,355	4,2	0,350	950	30
1:5	77,4	0,951	22,6	0,190	9,1	0,758	950	60
1:10	87,3	1,073	12,7	0,107	11,6	0,967	900	60
1:10	87,3	1,073	12,7	0,107	11,6	0,967	950	60
1:20	93,2	1,145	6,8	0,057	13,1	1,092	900	60
1:20	93,2	1,145	6,8	0,057	13,1	1,092	950	60
1:50	97,2	1,194	2,8	0,024	14,1	1,175	900	60
1:50	97,2	1,194	2,8	0,024	14,1	1,175	950	60
1:100	98,6	1,212	1,4	0,012	14,4	1,200	900	60
1:100	98,6	1,212	1,4	0,012	14,4	1,200	950	60

abgeschieden. Die Verwendung eines Quellenmaterials mit $n_{\text{Sn}} : n_{\text{ZnO}}$ von 1:20 oder geringer resultiert in der Abscheidung einer Mischung von Zink-Zinn(IV)-Spinell- und $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires. Der Anteil ersterer im Produkt wird mit abnehmendem n_{Sn} kleiner, verschwindet aber auch für $y = 1:100$ niemals vollständig.

Nanowires aus SnO_2 und Zn_2SnO_4 sind in der Literatur seit langem bekannt^[134,161] und gehören nicht zu den für diese Arbeit relevanten Strukturen. Darum sollen im Folgenden ausschließlich Nanowires der allgemeinen Zusammensetzung $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ besprochen werden.

10.3 Allgemeine Charakterisierung der Nanowires

Wie in Kapitel 10.2 beschrieben wurde, kommt es durch die Verwendung von Quellenmaterialien mit sehr geringem Gehalt an Zinn zur Abscheidung von Nanowires aus Verbindungen, die den homologen Phasen $\text{AO}_3(\text{ZnO})_m$ ähneln, jedoch neben Zink und Sauerstoff nur Zinn und damit kein dreiwertiges Ka-

tion enthalten. Morphologie und Länge sind mit denen reiner ZnO-Nanowires vergleichbar (vgl. Kapitel 7.2.4 und 7.2.2). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Substrats, auf dem mit $y = 1:100$ Nanowires abgeschieden wurden, sind in Abbildung 10.2 gezeigt.

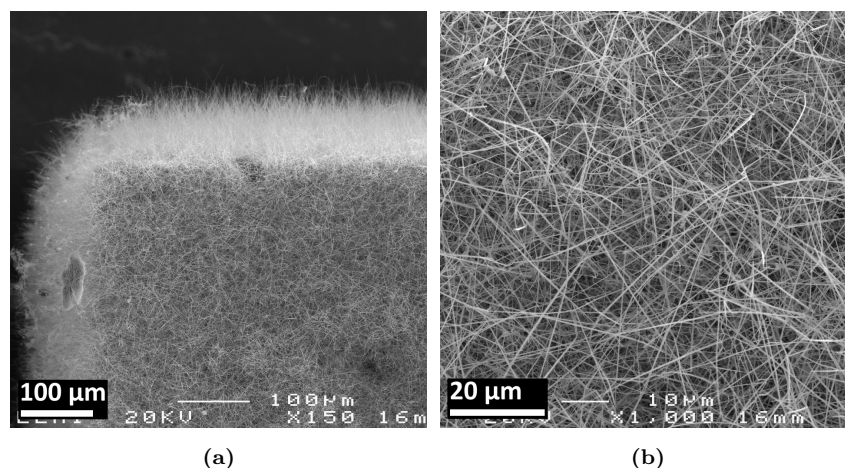


Abbildung 10.2 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires; $y = 1:100$, $T_2 = 950^\circ\text{C}$.

Die Nanowires wachsen jeweils entlang einer der kristallographischen Richtungen $\langle 0001 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Die beiden Typen lassen sich im Transmissionselektronenmikroskop anhand der Orientierung der basalen IDBs relativ zur langen Achse des Nanowires leicht voneinander unterscheiden und eignen sich jeweils zur Untersuchung individueller Sachverhalte.

In Nanowires, die in Richtung $\langle 0001 \rangle$ (der c -Achse des hexagonalen Kristallsystems) wachsen, sind auf transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen eine *Vielzahl aufeinander folgender basaler IDBs zu beobachten*. Die IDBs umfassen stets die komplette Querschnittsfläche des Nanowires. Abbildung 10.3 zeigt Hellfeldaufnahmen solcher Nanowires.

Das Auftreten mehrerer basaler IDBs bedingt unmittelbar auch das Vorhandensein einer zweiten Inversion der mit Zn^{2+} besetzten Tetraederlücken an einer Lage trigonaler Bipyramiden zwischen zwei basalen IDBs, obwohl das hier besprochene System kein Kation wie Fe^{3+} oder Ga^{3+} enthält, das diese Lücken typischerweise besetzt. Von massiven Festkörpern der allgemeinen Zusammen-

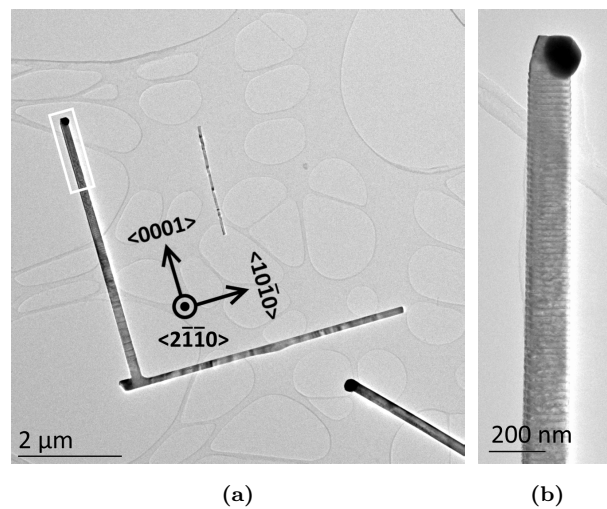


Abbildung 10.3 – Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahmen eines $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit mehreren basalen IDBs; $y = 1:100$, $T_2 = 950^\circ\text{C}$.

setzung $\text{AO}_3(\text{ZnO})_m$ ist nicht bekannt, dass Sn^{4+} tetraedrische oder trigonalbipyramidale Lücken besetzt.²

Auf Elektronenbeugungs- und fouriertransformierten Hellfeldaufnahmen sind neben den zu erwartenden *Streaks* in Richtung des $\{000l\}$ -Gitterstabes, die durch die langen und nicht exakt periodischen Abstände der basalen IDBs untereinander erzeugt werden, auch *Streaks* in Richtung $\{h0\bar{h}0\}$ zu erkennen. Sie treten jedoch nur auf, wenn die Fouriertransformierte den Rand des Nanowires einschließt. Daher sind diese *Streaks* nicht das Resultat einer langreichweitigen Ordnung innerhalb der Kristallstruktur des Nanowires. Vielmehr gehen sie auf die ungewöhnlich glatte Oberfläche des Nanowires zurück, die von Prismenebenen des Typs $\{10\bar{1}0\}$ gebildet wird und die eine Periodizität parallel zum Normalenvektor dieser Flächen vortäuscht. In Abbildung 10.4 sind eine Hellfeldaufnahme und Fouriertransformierte zweier Bereiche zusammengefasst.

²Die einzigen bekannten Oxide, in denen Sn^{4+} eine Koordinationszahl von kleiner als 6 aufweist, enthalten ungleich größere Kationen wie Cs^+ , die anstelle des Sn^{4+} die Lücken einer Koordinationszahl ≥ 6 besetzen.^[184]

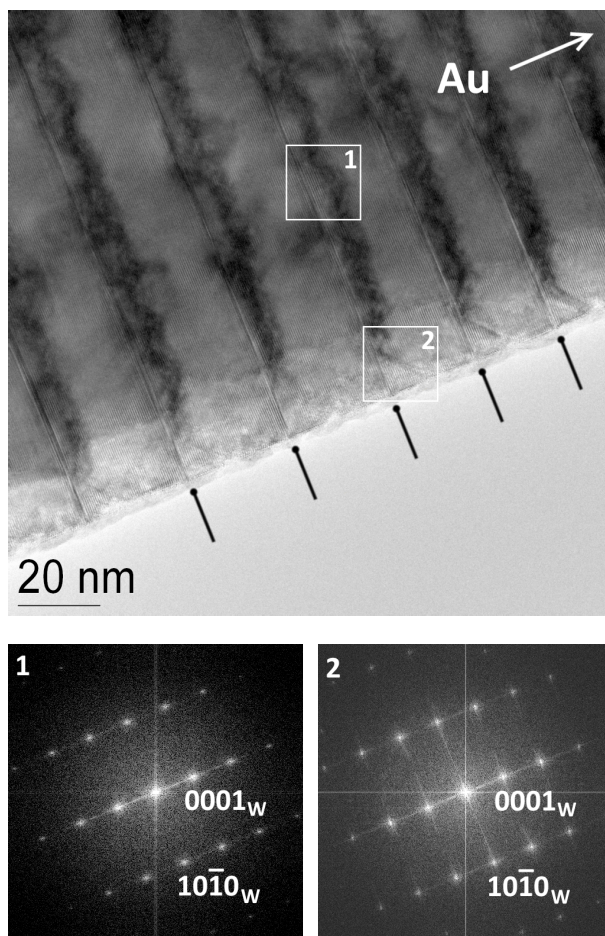


Abbildung 10.4 – Hellfeldaufnahme und Fouriertransformierte zweier Bereiche eines $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires.

10.3.1 Bestimmung der Zusammensetzung

In Verbindungen des Typs $\text{AR}_3(\text{ZnO})_m$ steht die chemische Zusammensetzung unmittelbar mit dem Gitterparameter c in Zusammenhang. Somit kann m durch Messung des Abstandes zwischen den basalen IDBs genau und hochlokal bestimmt werden. N. KIMIZUKA *et al.* stellten diese Zusammenhänge 1995 für $A = \text{In}$ und $R \in \{\text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}\}$ vor.^[19] Für $A, R = (\text{Sn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})$ existieren jedoch *keine kristallographischen Daten*. Da der Gitterparameter und damit der Abstand der IDBs für große m überwiegend von der Anzahl der nahezu invarianten Abstände der Tetraederlagen in den ZnO-Schichten und nicht von der Ausdehnung der basalen IDB bestimmt werden, ist der Einfluss verschiedener

Kationen auf den Lagen A und R in diesem Falle gering. Somit wurde die Formel für $A, R = \text{In}$ (siehe Gl. (8.3), Seite 111) verwendet.

In Abbildung 10.5a sind fünf basale IDBs gekennzeichnet, deren Gesamtabstand 95,46 nm, die mittlere Dicke einer jeden Schicht also 23,87 nm beträgt. Aus Gl. (8.4) (Seite 111) folgt damit für diesen Probenbereich $m \approx 90$.

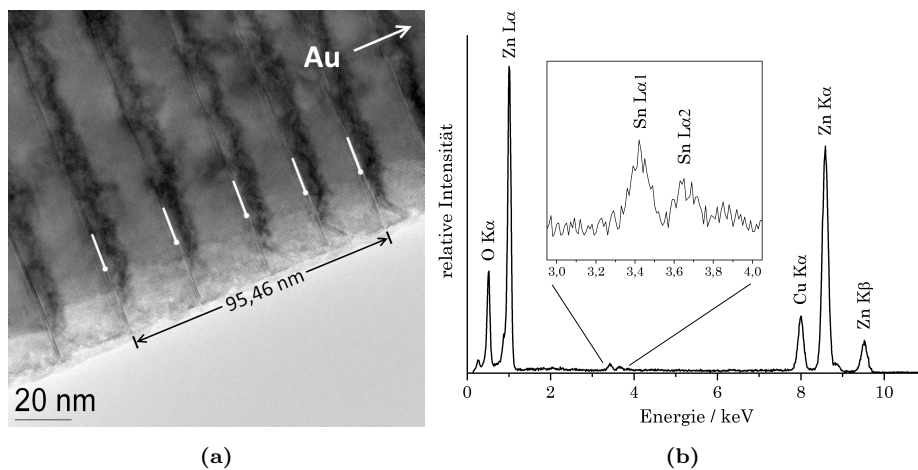


Abbildung 10.5 – Basale IDBs im Abstand von 95,46 nm zur Bestimmung der lokalen Zusammensetzung und EDX-Spektrum des gezeigten Probenbereichs.

Die hypothetische Verbindung $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_{90}$ weist ein Kationenverhältnis von 1,1 % Sn zu 98,9 % Zn auf. Die Quantifizierung des in Abbildung 10.5b gezeigten EDX-Spektrums ergibt ein Verhältnis von $1,94 \pm 0,13\%$ Sn und $98,06 \pm 0,92\%$. Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit der EDX-Spektroskopie und geringfügiger lokaler Abweichungen von der Zusammensetzung stimmen diese Werte relativ gut überein. Darüber hinaus kann die Oberfläche des Nanowires mit einer dünnen Schicht SnO_2 belegt sein, was das Ergebnis der EDX-Spektroskopie weiter zu hohen Sn-Konzentrationen verfälscht.

10.4 Nachweis von Zinn in pyramidalen IDBs

Auf höher vergrößerten Hellfeldaufnahmen in Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$ sind neben den nicht streng periodisch angeordneten basalen IDBs weitere dunkle, *diffuse Kontraste* in den ZnO-Schichten zu beobachten (siehe Abbildung 10.4b). Sie

unterscheiden sich in einigen Punkten von den aus vielen Verbindungen vom Typen $\text{AR}_3\text{(ZnO)}_m$ mit $m \geq 10$ bekannten *pyramidalen IDBs*.

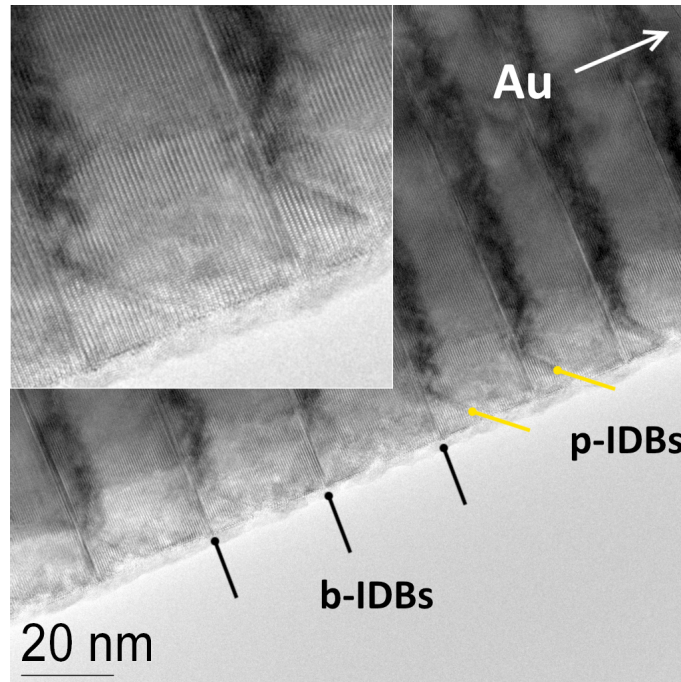


Abbildung 10.6 – Hoch vergrößerte Hellfeldaufnahme basaler und pyramidalen IDBs. Inset: Detailaufnahme einer pyramidalen IDB am Rand des Nanowires.

Zum Einen haben sie in Projektion in weiten Bereichen des Nanowires keine ausgeprägte, zickzackartige Form mit definiertem Winkel zwischen basaler und pyramider IDBs, sondern ähneln eher mehreren einander überlappenden Wellen. Lediglich am Rand des Nanowires ist in jeder Schicht eine ausgeprägte, scharfe Grenzfläche zu erkennen. Zum Anderen erstrecken sie sich *nicht über die gesamte Dicke* einer jeden ZnO-Schicht. Die pyramidale IDB befindet sich stets vollständig in einem *einige nm schmalen Bereich in unmittelbarer Nähe der basalen IDB* auf ihrer dem Katalysatorpartikel zuwandelten Seite. In Abbildung 10.6 sind beide Sachverhalte erkennbar.

Zur Untersuchung, ob beide Arten von IDBs anteilig mit Sn^{4+} besetzt sind, wurden korrespondierende ABF- und ADF-Aufnahmen erstellt, die einander in Abbildung 10.7 gegenübergestellt sind. Der Bildkontrast in ABF-Aufnahmen (a) wird vorwiegend durch *Beugungs- und Phasenkontrast* erzeugt, so dass die

pyramidalen IDBs wie in der konventionellen Hellfeldaufnahme dunkel, aber ohne definierte Form abgebildet werden. Gleichzeitig ist in der ADF-Aufnahme im selben Bereich ein *erhöhter Materialkontrast* zu beobachten. Die pyramidale IDB muss also, ebenso wie die basale IDB, eine höhere Konzentration an Sn^{4+} ($Z = 50$) als die umgebende ZnO-Schicht aufweisen. Im Gegensatz zur basalen IDB ist die pyramidale IDB allerdings keine atomar dünne Grenzfläche, sondern in Projektion über einen viele Atomsäulen breiten Bereich verteilt, so dass die Konzentration an Sn^{4+} je Atomsäule klein ist. Der Kontrastunterschied gegenüber ausschließlich mit Zn^{2+} ($Z = 30$) besetzten Atomsäulen ist daher deutlich geringer als im Falle der basalen IDB. Eine quantitative Betrachtung der Kationenbesetzung der IDBs wird in Kapitel 10.6 vorgenommen.

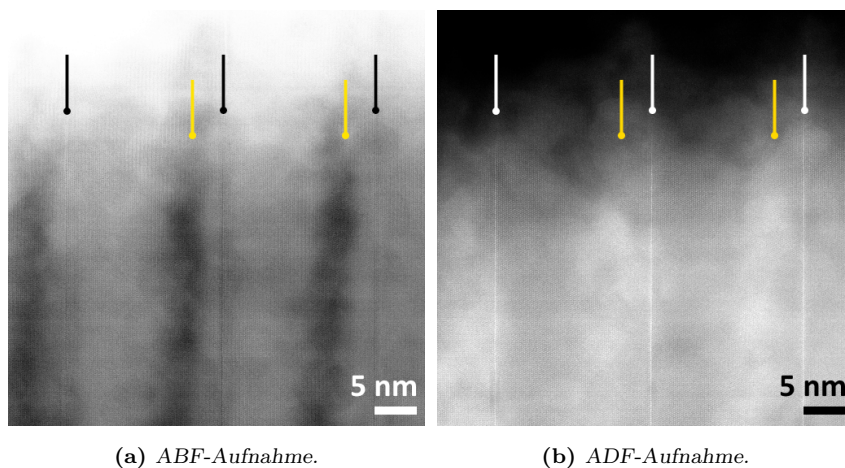


Abbildung 10.7 – ABF- und ADF-Aufnahmen mit Zinn besetzter IDBs. Basale und pyramidale IDBs sind mit *b* bzw. *p* gekennzeichnet.

Mit Hilfe von ortsaufgelöster EDX-Spektroskopie kann direkt nachgewiesen werden, dass sowohl die basale als auch die pyramidale IDB *anteilig mit Sn^{4+} besetzt sind*. Auf der Verteilungskarte der Sn-L-Röntgenstrahlen treten alle IDBs deutlich hervor. Die basale IDB weist auf der Zn-K-Verteilungskarte eine geringere Intensität auf als die umgebenden Schichten inkl. pyramidaler IDB, da der Anteil an Sn^{4+} je Atomsäule dort am größten und der Anteil an Zn^{2+} somit am geringsten ist. In Abbildung 10.8 sind die beiden Verteilungskarten einzeln (a) sowie als Overlay mit einem Linescan der Intensität der Sn-L-Strahlung (b)

gezeigt. Im der pyramidalen IDB zugeschriebenen Bereich verzeichnet auch der Linescan einen *signifikanten Anstieg der Intensität* der Sn-L-Röntgenstrahlung.

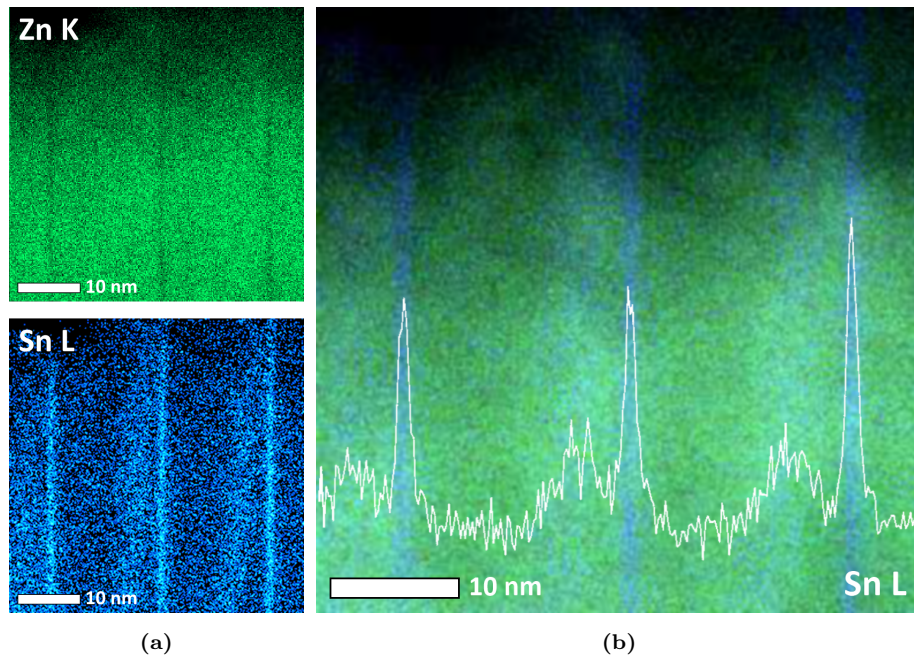


Abbildung 10.8 – EDX-Elementverteilungskarten mit Zinn besetzter IDBs.

10.4.1 Abstand zwischen basalen und pyramidalen IDBs

Wie in Kapitel 10.4 beschrieben wurde, erstrecken sich die pyramidalen IDBs nicht über die gesamte ZnO-Schicht. Auf den in Abbildung 10.9 gezeigten Hellfeldaufnahmen ist zu erkennen, dass die dunklen Kontraste alle in einem Abstand von wenigen nm zur basalen IDB einsetzen und insgesamt nur einen Bereich mit einer Ausdehnung von ca. 6,5 nm in c -Richtung auf der dem Katalysatorpartikel zugewandten Seite einer jeden IDB einschließen (siehe auch Abbildung 10.6). Dies gilt *unabhängig von der Dicke und der Position einer Schicht* (d. h. dem Zeitraum, in dem sie entstanden ist) im Nanowire.

Die in Abbildung 10.9 beobachteten Schichten weisen Dicken zwischen ca. 8 nm und ca. 165 nm auf. Unter der Annahme, dass $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit der gleichen Rate wachsen wie unter den gleichen Bedingungen hergestellte, reine ZnO-Nanowires (27 nm s^{-1} ; siehe Kapitel 7.2.4), wuchs die dünnste Schicht

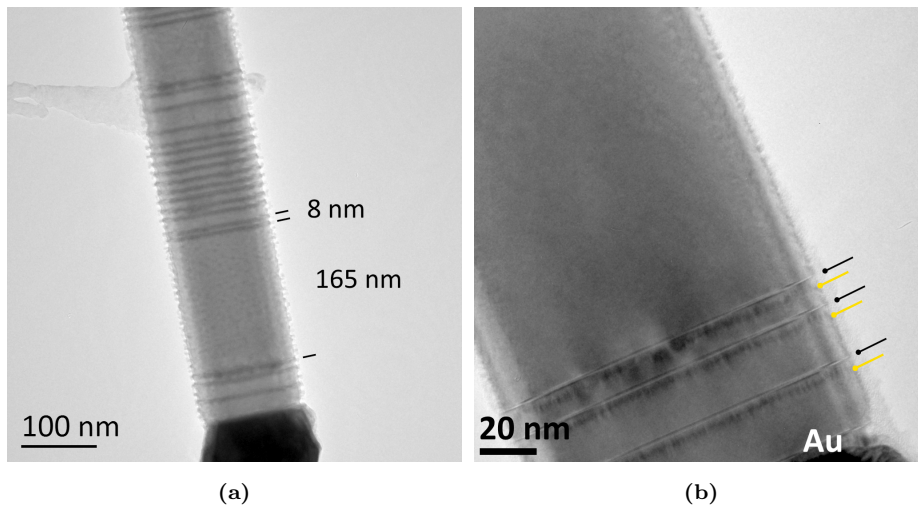


Abbildung 10.9 – Pyramidale IDBs mit konstanter Höhe und konstantem Abstand zur basalen IDB.

binnen mind. 0,3 s, die dickste über einen Zeitraum von mind. 6,1 s. In beiden Schichten befinden sich die pyramidalen IDBs im *selben Bereich relativ zur zuerst gewachsenen basalen IDB*. Diese Anordnung folgt aus dem Wachstumsmechanismus der Nanowires, der im folgenden Kapitel genauer beschrieben wird.

10.5 Wachstumsmechanismus von $ARO_3(ZnO)_m$ -Nanowires

Da $ARO_3(ZnO)_m$ -Nanowires im Allgemeinen und solche der Zusammensetzung $SnZnO_3(ZnO)_m$ im Speziellen in ihrer Morphologie und ihrer durchschnittliche Länge mit reinen ZnO-Nanowires übereinstimmen, ist anzunehmen, dass ihr Wachstumsmechanismus in Grundzügen dem in Kapitel 7.4 diskutierten Mechanismus entspricht. Der Aufbau basaler und pyramidalen IDBs bedingt jedoch auch einige Abweichungen von diesem Mechanismus, die im Folgenden erläutert werden.

Das Katalysatorpartikel kann eine Legierung mit In bzw. Sn bilden.
Anhand des Zusammenhangs zwischen der Substrattemperatur und der Zusam-

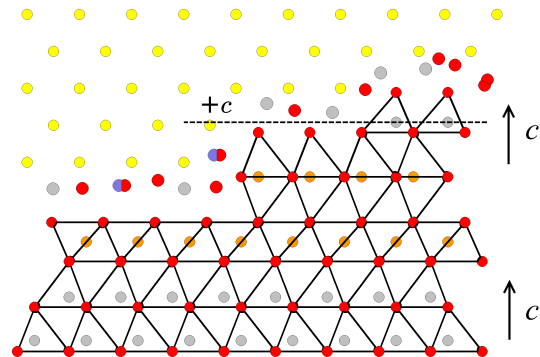
mensetzung der abgeschiedenen Nanowires wurde in Kapitel 9.2 gezeigt, dass das Katalysatorpartikel während der Abscheidung eine Legierung mit In bilden kann. Aus dieser Fähigkeit resultieren Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, deren chemische Zusammensetzung im Laufe des Wachstums trotz der möglicherweise veränderlichen Zusammensetzung der Gasphase stets gleich bleibt (siehe Kapitel 9.3.2), sowie sprunghafte, deutliche Anstiege des Indiumgehalts im unmittelbar vor dem Ende der Abscheidung entstandenen Segment eines Nanowires (siehe Kapitel 9.7).

$\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires, in denen die basalen IDBs sehr weit voneinander entfernt sind (siehe Abbildung 10.9a), weisen einen sehr geringen Gehalt an Zinn auf und entstehen, wenn über einen längeren Zeitraum nur Zink und Sauerstoff, aber keine Zinn enthaltenden Spezies über die Gasphase nachgeliefert werden. Dennoch werden auch in diesem Fall *niemals unvollständige basale IDBs* beobachtet. Die Keimbildung einer mit Sn^{4+} und Zn^{2+} besetzten Oktaederlage setzt einen *ausreichend hohen Sn-Gehalt* an der Grenzfläche zum Katalysatorpartikel voraus. Ist die Keimbildung erfolgt, wird das benötigte Sn rasch verbraucht und die basale IDB wird lateral ebenso schnell wachsen wie die übrigen Kationenlagen des Nanowires.

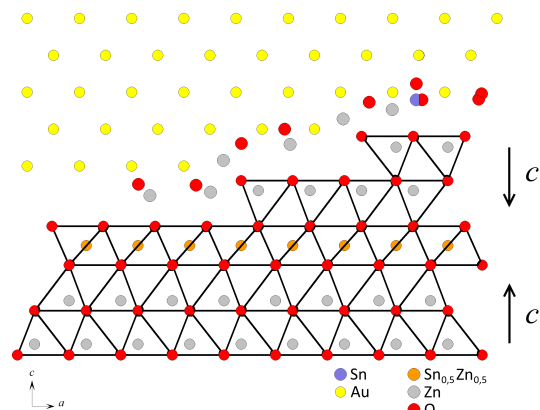
Basale und pyramidale IDB werden kooperativ aufgebaut. In den Kapiteln 8.4 und 8.5.1 wurde gezeigt, dass in einer Festkörperreaktion einer ZnO-Nanostruktur mit Sesquioxid-Partikeln basale und pyramidale IDBs gleichzeitig und mit einer zunächst ebenen Form gebildet werden müssen. Dies gilt auch für die Keimbildung der IDBs während der direkten Abscheidung von $\text{AR}_3\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen aus der Gasphase.

Die Bildung der basalen IDB bewirkt eine Inversion der angrenzenden Tetraederlücken, um eine Flächenverknüpfung mit den Oktaederlücken der IDB zu verhindern. Durch eine *sofortige Keimbildung der pyramidalen IDB* im Anschluss an die der basalen IDB wird gewährleistet, dass die Grenzfläche von Nanowire und Katalysatorpartikel wieder einer reaktiven $+c$ -Fläche der Wurtzitstruktur entspricht. Diese Anordnung sowie der *hypothetische* Fall, dass die Grenzfläche durch eine spätere Keimbildung der pyramidalen IDB temporär einer unreaktiven $-c$ -Fläche entspricht, auf der *keine Abscheidung* stattfindet,

sind in Abbildung 10.10 schematisch dargestellt.



(a) Erhaltung der $+c$ -Fläche durch sofortige Keimbildung der pyramidalen IDB.



(b) Keine Abscheidung von ZnO auf der unreaktiven $-c$ -Grenzfläche.

Abbildung 10.10 – Verschiedene Möglichkeiten des Nanowire-Wachstums nach Aufbau der basalen IDB.

In $SnZnO_3(ZnO)_m$ -Nanowires wurde sowohl durch elektronenmikroskopische Abbildung (siehe Abbildung 10.7) als auch durch orts aufgelöste EDX-Spektroskopie (siehe Abbildung 10.8) gezeigt, dass die pyramidale IDB auch im fertigen Zustand des Nanowires in einem wenige nm schmalen Bereich nahe der basalen IDB enthalten ist. Zwischen den IDBs existiert ferner ein Bereich mit einer geringen Konzentration an Sn. Diese Anordnung entspricht im Falle von $SnZnO_3(ZnO)_m$ dem in Kapitel 8.4.1 beschriebenen finalen Stadium der Entwicklung der pyramidalen IDB, obwohl diese in Projektion keine definierte, zickzackartige Form aufweist.

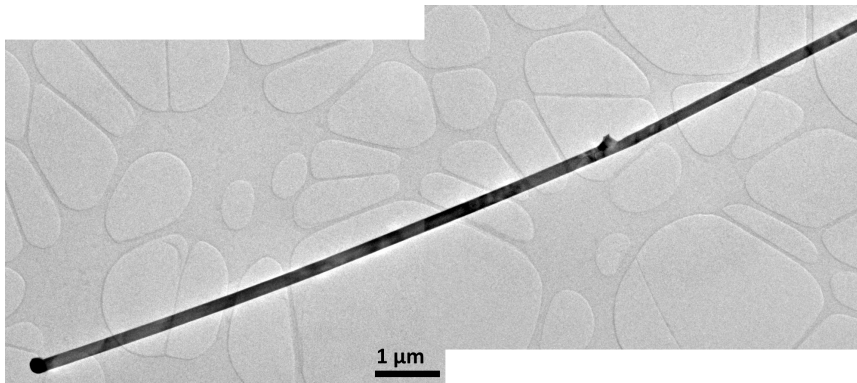
Zum Einen ist die Triebkraft der Bildung einer zickzackförmigen Grenzfläche – die elektrostatische Abstoßung hoch geladener Kationen innerhalb der pyramidalen IDB – für $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ geringer als für $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$, da die pyramidale IDB nur zur Hälfte mit dem Sn^{4+} besetzt ist. Zum Anderen ist die Energie, die für die Ausdehnung der IDB durch die ZnO-Schicht aufgewendet werden muss, hoch, da die Besetzung trigonal-bipyramidaler Lücken mit Sn^{4+} per se ungünstig ist und ein solch hoch geladenes Kation in einem Festkörper mit einem dichtest gepackten Anionengitter und zur Hälfte besetzten Tetraederlücken nicht sehr mobil ist.

Die elektrostatische Abstoßung zwischen basaler und pyramidaler IDB nimmt linear mit ihrem Abstand voneinander ab, während der Energieaufwand konstant bleibt. Sobald ein gewisser Abstand zwischen den IDBs erreicht ist, unterschreitet die Triebkraft den Energieaufwand und der Diffusionsprozess stoppt. Im System $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ wird dieser Zustand früher erreicht als im System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, in dem der Energieaufwand wegen der weniger hoch geladenen und ggf. kleineren Kationen (Fe^{3+} , Ga^{3+}) geringer ist. Darum weist die pyramidale IDB in Projektion keine wohldefinierte Form auf und durchdringt insgesamt nur einen kleinen Teil der ZnO-Schicht.

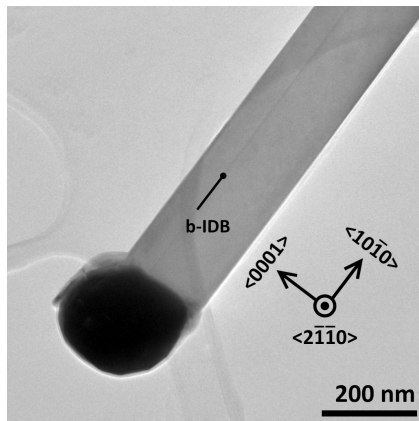
10.6 Struktur und Zusammensetzung der basalen IDB

Die basale IDB hat die allgemeine Zusammensetzung $[(\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_2]^{n-}$ mit $0 < x < 1$ und $n = 2x$ (siehe Kapitel 10.1). Zur Bestimmung von x werden die Kontrastverhältnisse in ADF-Aufnahmen quantitativ ausgewertet (siehe Kapitel 3.1.7) und mit berechneten Aufnahmen eines Materials bekannter Zusammensetzung verglichen. Für diese Untersuchung eignen sich besonders Nanostrukturen, deren lange Achse der Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ entspricht. Sie weisen häufig nur eine einzige, durch ihre Mitte verlaufende basale IDB auf. Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahmen und ein EDX-Spektrum eines solchen Nanowires sind in Abbildung 10.11 gezeigt.

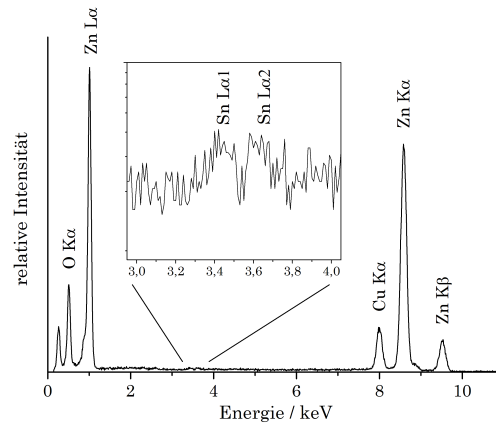
Die Quantifizierung des EDX-Spektrums (Abbildung 10.11c) ergibt ein Ka-



(a) Montage zweier Hellfeldaufnahmen.



(b)



(c)

Abbildung 10.11 – $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowire mit einer einzelnen basalen IDB; $y = 1:100$, $T_2 = 950^\circ\text{C}$.

tionenverhältnis von $0,43\% \pm 0,10\%$ Sn zu $99,57\% \pm 0,91\%$ Zn. In Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$ verläuft die IDB über eine Länge von über $15\ \mu\text{m}$ parallel zur langen Achse des Nanowires (a). Neben der basalen IDB sind keine weiteren dunklen Kontraste zu beobachten, die auf das Vorhandensein pyramidaler IDBs schließen ließen (b). Zusätzlich sind ADF-Aufnahmen verschiedener Vergrößerung in Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$ in Abbildung 10.12 gezeigt. In diesen weisen die Atomsäulen der ZnO-Schicht über große Raumbereiche einen relativ *uniformen Materialkontrast* auf. Somit ist anzunehmen, dass diese Atomsäulen nahezu ausschließlich mit Zn^{2+} besetzt sind und keinen Anteil an Sn^{4+} enthalten. Atomsäulen mit bekannter Ordnungszahl sind eine Voraussetzung, um die Ordnungszahl solcher

mit unbekannter Zusammensetzung zu bestimmen.

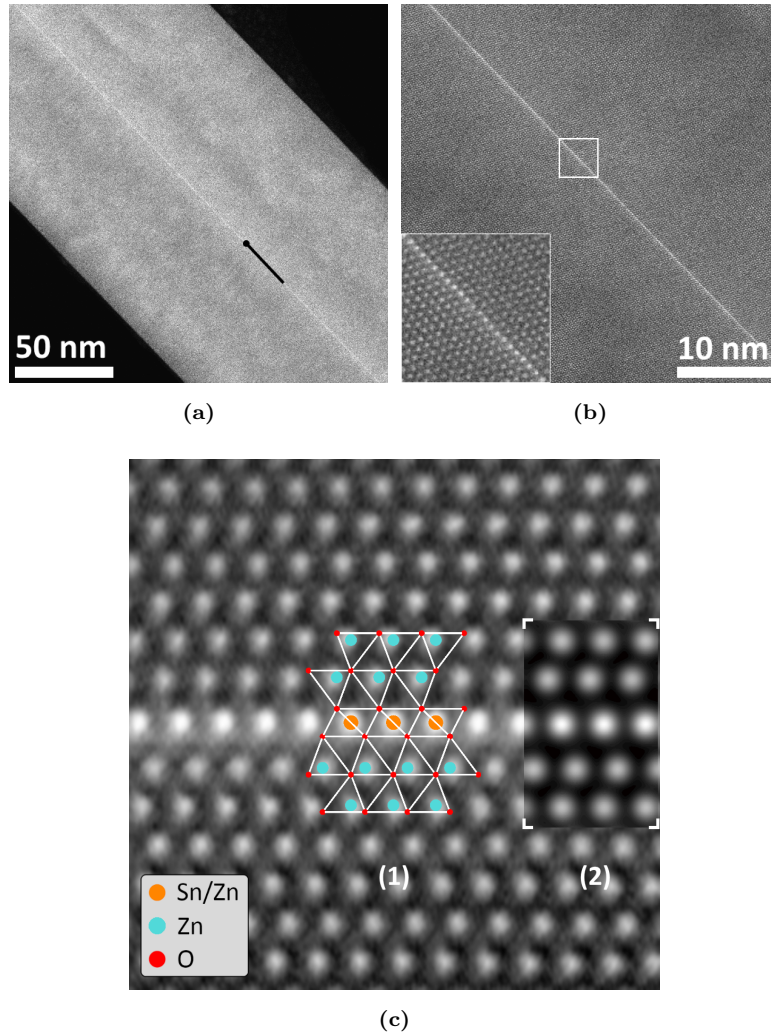


Abbildung 10.12 – ADF-Aufnahmen einer einzelnen, teilweise mit Sn besetzten basalen IDB.

In Aufnahmen mit atomarer Auflösung (Abbildung 10.12c) kann die Atomanordnung der basalen IDB genau untersucht werden. Die Stapelfolge der Kationenlagen in Jagodzinski-Nomenklatur lautet $\dots (h)_{m+1}c(h)_{m+1}$; die einzelne in hellerem Kontrast abgebildete Lage mit kubischer Stapelfolge entspricht der basalen IDB. Die 2007 von R. DENG *et al.* veröffentlichte Vermutung, dass bis zu drei mit Sn^{4+} besetzte Oktaederlagen unmittelbar aufeinander folgen können, kann daher definitiv ausgeschlossen werden. [166]

Inset (1) in Abbildung 10.12c ist ein Modell der hypothetischen Verbindung $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_7$, in der die basale IDB jeweils zur Hälfte mit Sn und Zn ($y = 0,5$) und die angrenzenden Atomsäulen ausschließlich mit Zn besetzt sind.³ Die Atompositionen des Modells stimmen gut mit den in der Aufnahme beobachteten überein. Inset (2) ist eine mit dem Programm *QSTEM* berechnete ADF-Aufnahme derselben Verbindung. Qualitativ entspricht der Kontrastunterschied zwischen der basalen IDB und den umgebenden Atomsäulen dem experimentell gemessenen.

10.6.1 Quantitative Bestimmung der Kationenbesetzung der basalen IDB

Zur quantitativen Bestimmung des Kontrastunterschieds wurde die von W. YU vorgestellte Methode angewandt.^[178] In einer ausreichend hoch vergrößerten, nicht gefilterten oder anderweitig bearbeiteten ADF-Aufnahme wird ein *Intensitätsprofil* mit möglichst großer Integrationsbreite und Länge parallel zur Stapelrichtung der Kationenlagen erstellt. Die Peaks des Profils werden als *Gaußsche Glockenkurven* gefittet und deren integrierten Flächeninhalte werden bestimmt. Die integrierte Intensität des der basalen IDB I_{IDB} zugeordneten, intensivsten Peaks wird durch den arithmetischen Mittelwert der Intensitäten der übrigen Peaks \bar{I}_{ZnO} dividiert. Der Quotient der Intensitäten und das *Verhältnis der mittleren Ordnungszahlen* in den Atomsäulen der basalen IDB \bar{Z}_{IDB} und der ZnO-Schichten \bar{Z}_{ZnO} korrelieren gemäß

$$\left(\frac{\bar{Z}_{\text{IDB}}}{\bar{Z}_{\text{ZnO}}}\right)^n = \frac{I_{\text{IDB}}}{\bar{I}_{\text{ZnO}}}. \quad (10.2)$$

Der Exponent n hängt vom Detektionsbereich des ADF-Detektors sowie weiteren Geräteparametern des verwendeten Mikroskops ab und liegt zwischen 1,6 und 1,9.^[186] Zur Bestimmung des Exponenten wurde mit dem Programm *QSTEM* eine ADF-Aufnahme der basalen IDB und der angrenzenden Kationenlagen in Blickrichtung $[2\bar{1}10]$ der hypothetischen Verbindung $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_7$, in

³Das Modell wurde ausgehend von der bekannten Kristallstruktur der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ erstellt.^[185]

der die basale IDB jeweils zur Hälfte mit Sn^{4+} und Zn^{2+} besetzt ist, berechnet. Die Aufnahme ist in Abbildung 10.13 gezeigt und wurde nach dem zuvor beschriebenen Verfahren ausgewertet.

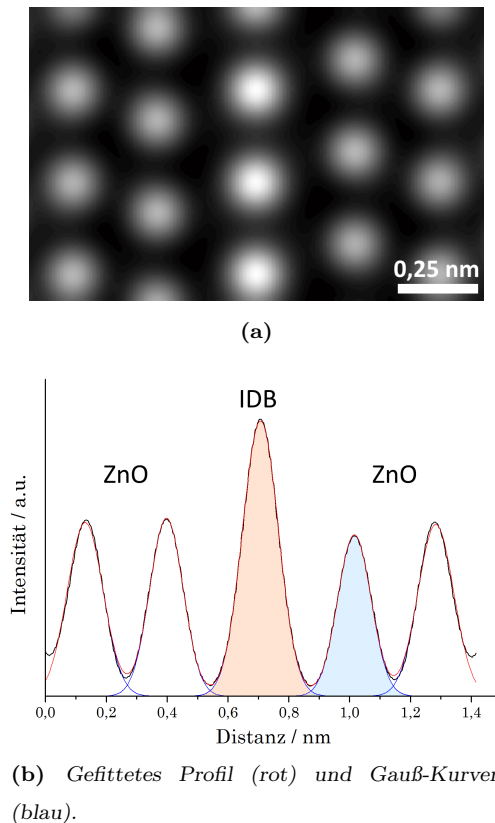
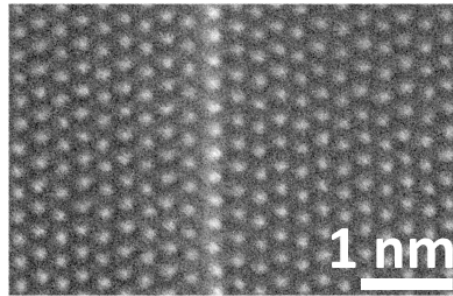


Abbildung 10.13 – Berechnete ADF-Aufnahme und Intensitätsprofil (Scanrichtung von rechts nach links).

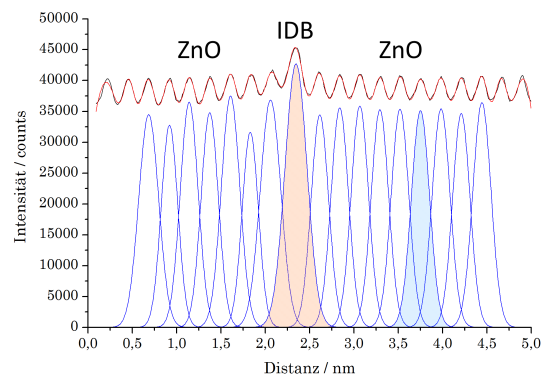
Das Verhältnis der integrierten Intensität des IDB-Peaks zum Mittelwert der Intensitäten der übrigen Peaks beträgt 1,67. Somit ergibt sich n gemäß Gl. (10.2) unter der Annahme, dass die basale IDB jeweils zur Hälfte mit Sn^{4+} und Zn^{2+} besetzt ist ($\bar{Z}_{\text{IDB}} = 40$), zu 1,78.

In Abbildung 10.14 sind der verwendete Bereich einer experimentellen ADF-Aufnahme (a) sowie das resultierende Intensitätsprofil (b) gezeigt, das analog zu dem Profil der berechneten Aufnahme ausgewertet wurde. In der experimentellen Aufnahme beträgt das Verhältnis der Intensitäten der basaler IDB und der ZnO-Schichten 1,51, weicht also signifikant vom Verhältnis in der berechneten

Aufnahme ab und weist auf eine Besetzung mit weniger als 50% Sn^{4+} hin.⁴ Die von Y. C. PARK *et al.* 2013 publizierte Annahme einer vollständig mit Sn^{4+} besetzten basalen IDB kann eindeutig ausgeschlossen werden.^[187]



(a)



(b) Gefittetes Profil (rot) und Gauß-Kurven (blau).

Abbildung 10.14 – Experimentelle ADF-Aufnahme und Intensitätsprofil zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der basalen IDB (Scanrichtung von links nach rechts).

10.6.2 Mögliche Fehlerquellen

Es gibt mehrere mögliche Ursachen für die voneinander abweichenden Intensitätsverhältnisse in experimentellen und berechneten ADF-Aufnahmen. Zum

⁴Es ist zu beachten, dass die Bildintensität in den Bereichen zwischen den Maxima aufgrund der relativ hohen Probendicke mit ca. 36000 counts nur um ca. 10 % geringer ist als die der weniger intensiven Maxima, die von den nur Zn enthaltenden Atomsäulen herrühren. Da der ADF-Detektor ein vernachlässigbar geringes Hintergrundrauschen aufweist, wird die gesamte Bildintensität durch Streuung im Material erzeugt und muss in die Berechnung einbezogen werden. Der Abzug einer Basislinie würde das Ergebnis massiv verfälschen.

Einen führen die apparativen Phänomene *probe tails* und *crosstalk* dazu, dass sowohl Atomsäulen niedriger Ordnungszahl als auch interatomare Zwischenräume auf ADF-Aufnahmen einen höheren Bildkontrast aufweisen, wenn sie in unmittelbarer Nähe von Atomsäulen mit hoher Ordnungszahl ($\hat{=}$ hoher Streukraft) liegen. Dies verfälscht das Intensitätsverhältnis gemäß Gleichung (10.2) hin zu kleineren Werten. In Abbildung 10.15 sind die beiden Prozesse schematisch dargestellt.

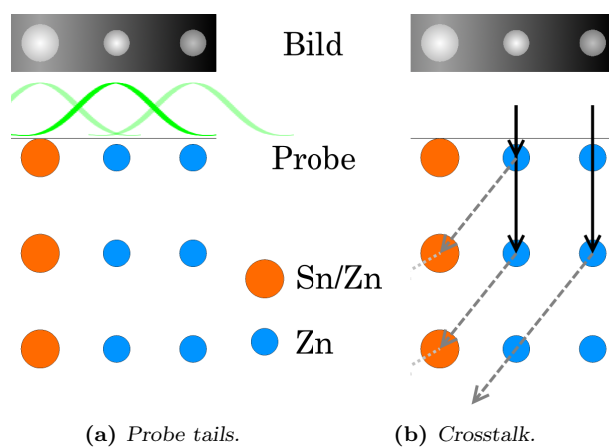


Abbildung 10.15 – Entstehung von *probe tails* und *crosstalk* in der ADF-Abbildung.

Probe tails sind das Resultat des Profils eines nicht punktförmigen STEM-Primärstrahls. Die Schulter der Intensitätsverteilung des Primärstrahls kann von einer benachbarten Atomsäule um einen größeren Winkelbetrag gestreut werden. Der Beitrag dieses Phänomens zur insgesamt vom Detektor registrierten Intensität ist besonders groß, wenn das benachbarte Atom eine hohe Streukraft aufweist, wird aber als Eigenschaft der eigentlich bestrahlten Atomsäule interpretiert.^[48]

Crosstalk⁵ tritt auf, wenn ein bereits um einen gewissen Winkelbetrag gestreuter Strahl als Primärstrahl für eine benachbarte Atomsäule fungiert und dort erneut gestreut wird. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses und damit die durch ihn erzeugte Intensität steigt mit zunehmender Ordnungszahl der Atomsäulen. Während probe tails einen von der Probendicke unabhängigen Bei-

⁵Crosstalk oder *Übersprechen* ist ein Begriff aus der Nachrichtentechnik und bezeichnet die unerwünschte gegenseitige Beeinflussung eigentlich unabhängiger Signalkanäle.

trag zum Bildkontrast liefern, ist für den Mehrfach-Streuprozess des crosstalk eine gewisse Probendicke vonnöten. Der Beitrag des crosstalk zur Intensität der interatomaren Zwischenräume und von Atomsäulen geringer Ordnungszahl nimmt mit steigender Probendicke zu.^[42]

Die Möglichkeit, dass die basale IDB tatsächlich zu einem geringeren Anteil als den angenommenen 50 % mit Sn^{4+} besetzt ist, wird in Anhang C diskutiert.

10.7 Zusammenfassung zu $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires

Eindimensionale Nanostrukturen verschiedener Verbindungen aus dem System SnO_2 -ZnO konnten mittels Abscheidung aus der Gasphase hergestellt werden, indem Zinkoxid, Graphit und elementares Zinn als Quellenmaterial verwendet wurden. Während Mischungsverhältnisse $y = n_{\text{Sn}} : n_{\text{ZnO}}$ zwischen 1:2 und 1:20 ausschließlich zur Bildung von Nanowires aus SnO_2 bzw. dem Zink-Zinn(IV)-Spinell Zn_2SnO_4 führten, ließen sich mit $y = 1:50$ oder $1:100$ auch Nanowires aus Phasen des Typs $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ erhalten. Sie liegen in der Wachstumsrichtungen $\langle 0001 \rangle$ oder $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ vor und weisen im Gegensatz zu massiven Festkörpern vergleichbarer Zusammensetzung mehrere mit Sn^{4+} und Zn^{2+} besetzte IDBs auf. Das maximale beobachtete Kationenverhältnis entspricht laut EDX-spektroskopischer Untersuchungen ca. 2 Atom-% Sn zu 98 Atom-% Zn.

Mit Hilfe ortsaufgelöster EDX-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass auch die pyramidale IDB anteilig mit Sn^{4+} besetzt ist. Anders als in den meisten Verbindungen des Typs $\text{ARO}_3(\text{ZnO})_m$ umfassen die pyramidalen IDBs im System SnO_2 -ZnO jedoch nicht die komplette Schicht zwischen zwei basalen IDBs, sondern sind in einem weniger als 10 nm breiten Bereich nahe der basalen IDB lokalisiert. Wie im Falle der nachträglichen Herstellung von $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ aus ZnO-Nanostrukturen werden auch bei der direkten Abscheidung basale und pyramidale IDB unmittelbar nacheinander und zunächst als ebene Lagen gebildet. Für Sn^{4+} ist der Energieaufwand für die Diffusion des Kations durch den Festkörper größer als für R^{3+} ($R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}\}$). Die Triebkraft der Bildung einer zickzackförmigen Grenzfläche ist in diesem Falle nicht ausreichend, um die pyramidale IDB die komplette ZnO-Schicht durchdringen und eine definierte

Form ausbilden zu lassen.

Die Kationenbesetzung der basalen IDB wurde mit Hilfe quantitativer ADF-Abbildung bestimmt. Das experimentell bestimmte Intensitätsverhältnis der Atomsäulen der IDB zur umgebenden ZnO-Schicht weicht mit 1,51 etwas vom rechnerischen Wert 1,67 für eine Besetzung mit jeweils 50 % Sn und Zn ab, jedoch lässt sich diese Diskrepanz durch die Abbildungseffekte *probe tails* und *crossstalk* erklären. Die vielfach publizierte Annahme, dass die basale IDB ausschließlich mit Sn^{4+} besetzt ist, kann sicher ausgeschlossen werden.

Kapitel 11

Zusammenfassung

In dieser Dissertation werden Methoden der Herstellung eindimensionaler Nanostrukturen aus den Stoffsystemen $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}R_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}\}$) und $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ vorgestellt. Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $AR\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ weisen Kristallstrukturen auf, die neben ZnO-Schichten mit Wurtzitstruktur auch Lagen mit A^{3+} und R^{3+} besetzter Oktaeder- bzw. trigonalbipyramidalen Lücken enthalten. An diesen Lagen wird die Orientierung der angrenzenden ZnO_4 -Tetraeder invertiert; sie werden darum auch als basale bzw. pyramidale Inversionsdomänengrenzflächen bezeichnet.

Die zugrunde liegenden ZnO-Nanostrukturen kristallisieren in der Wurtzitstruktur und wurden stets nach dem Carbothermalverfahren hergestellt. Hierzu wurde Zinkoxid durch Reaktion mit Graphit zu elementarem Zink reduziert, in die Gasphase überführt, mittels eines Trägergases zu einem Substrat transportiert und an Gold-Katalysatorpartikeln auf dessen Oberfläche erneut in Form von Zinkoxid abgeschieden. Sauerstoff im Trägergas kommt eine zentrale Rolle zu: unter höheren Sauerstoffgehalten ist eine zunehmend dichte Belegung des Substrats mit ZnO-Nanowires zu beobachten. Das Längenwachstum setzt bereits wenige Sekunden nach dem Einbringen des Substrats in die Apparatur ein und läuft mit einer zeitlich konstanten Rate von $5,5 \text{ nm s}^{-1}$ (für 40 ppm Sauerstoff) bzw. 27 nm s^{-1} (für 80 ppm Sauerstoff) ab.

Neben langen Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ werden in der

Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ auch segelförmige Strukturen beobachtet, die durch eine direkte Abscheidung und Kristallisation von Zinkoxid an der reaktiven $+c$ -Seitenfläche der Nanostruktur entstehen. Durch diesen Prozess wird die reaktive Oberfläche teilweise durch weniger reaktive Facetten des Typs $\{10\bar{1}1\}$ ersetzt und somit in ihrer Energie gesenkt.

Anders als in der Literatur weithin angenommen, kann das Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen nicht nach dem Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus von WAGNER und ELLIS ablaufen. Anstelle des ganzen Katalysatorpartikels wird nur eine dünne Schicht an seiner Oberfläche durch lokale Legierungsbildung verflüssigt. An der Dreiphasengrenze Katalysatorpartikel-Gasphase-Nanowire kristallisieren die Reaktanden in Form zunächst unvollständiger, ringförmiger Terrassen, die lateral ins Innere des Nanowires wachsen und dessen Längenwachstum bewirken.

Mit Hilfe einer nanoskaligen Festkörpersyntheseroute konnten unter relativ milden Synthesebedingungen eine Vielzahl von Verbindungen des Typs $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ ($R \in \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}\}$) in nanoskaliger Form hergestellt werden. Hierzu wurden Lösungen von Metallsalzen auf die Oberfläche von ZnO-Nanostrukturen aufgetragen und bei hoher Temperatur zu Sesquioxid-Partikeln zersetzt, die mit der Nanostruktur reagieren. In allen Systemen setzt bei einer Temperatur von 1000°C bereits nach 2 – 5 min eine Bildung von Inversionsdomänen ein, die nach 20 – 30 min die gesamte Nanostruktur durchdringen.

IDBs bilden sich vorzugsweise in der Nähe der reaktiven $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten. Diese erfahren durch die Bildung von Strukturmotiven der Verbindungen des Typs $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ eine Inversion der Tetraederlücken und werden somit in unreaktive, dicht mit Sauerstoffatomen terminierte Kristallflächen transformiert. Die IDBs wachsen in diesem Zeitintervall mit einer Rate von bis zu $2,7 \text{ nm min}^{-1}$ in die Nanostruktur ein, wobei es an der Reaktionsfront zum Einbau von zwei Äquivalenten der dreiwertigen Kationen In^{3+} und R^{3+} bei gleichzeitigem Ausbau von drei Äquivalenten Zn^{2+} kommt. Die Keimbildung der Oktaederlage und der trigonal-bipyramidalen Lage erfolgt gleichzeitig und als direkt aneinander angrenzende ebene Lagen.

Die Bildung der Inversionsdomänen durchläuft mehrere Stadien. Im An-

fangsstadium existiert noch keine diskrete pyramidale IDB: Mit R^{3+} besetzte trigonal-bipyramidale Lücken sind einseitig mit der basalen IDB verknüpft und wachsen zusammen mit dieser in die Nanostruktur ein. Durch elektrostatische Abstoßung der hoch geladenen Kationen kommt es im nächsten Stadium zur Ablösung einer zunächst ebenen, später gewinkelten Grenzfläche von der basalen IDB. Die Tetraederlücken zwischen den Grenzflächen weisen die umgekehrte Orientierung relativ zu denjenigen im übrigen Kristall auf; eine Inversionsdomäne ist gebildet worden. Im finalen Stadium schließt die pyramidale mit der basalen IDB einen Gleichgewichtswinkel α ein, der durch die Atomsorte des R^{3+} -Kations bestimmt wird.

Die Herstellung von Nanowires der Verbindungen $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ und $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ gelingt auch auf direktem Wege, wenn als Ausgangsstoffe des Carbothermalverfahrens Gemische von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ und Graphit bzw. Zinkoxid, metallischem Zinn und Graphit verwendet werden. Die Nanostrukturen liegen stets in einer der Wachstumsrichtungen $\langle 0001 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ vor. Im Falle von Nanostrukturen der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ kann die Dichte der IDBs und damit die chemische Zusammensetzung im Verlauf der Abscheidung variieren, während in der Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ die ursprüngliche Anzahl an gebildeten IDBs während des Wachstums erhalten bleibt.

Die Keimbildung der IDBs geschieht analog zur Festkörperreaktion von ZnO-Nanostrukturen mit Sesquioxiden. Dieser Verlauf setzt voraus, dass zu Beginn der Keimbildung eine ausreichende Menge an In bzw. Sn im Katalysatorpartikel vorhanden ist und gewährleistet, dass die Grenzfläche Katalysatorpartikel-Nanowire weiterhin eine reaktive $+c$ -Fläche bleibt. Die Ablösung der trigonal-bipyramidalen Lage und Ausbildung einer gewinkelten Grenzfläche läuft parallel zum fortgesetzten Wachstum des Nanowires ab.

Im System In_2O_3 -ZnO wird die mittlere Zusammensetzung der abgeschiedenen Nanostrukturen vorrangig durch die Temperatur des Substrats bestimmt. Eine hohe Substrattemperatur ermöglicht eine schnelle Diffusion der Reaktanden zur Grenzfläche Katalysatorpartikel-Substrat oder sogar eine vollständige Verflüssigung des Katalysatorpartikels durch Bildung einer Au-In-Legierung. Somit können größere Mengen an Indium rascher in die Nanostruktur eingebaut

und Verbindungen des Typs $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ mit sehr kleinem m hergestellt werden. Nanowires der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ wachsen bevorzugt in Richtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, solche der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ tun dies nahezu ausschließlich. Eine Änderung der Wachstumsrichtung von $\langle 0001 \rangle$ nach $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ und umgekehrt ist möglich und wird stets von einer abrupten Änderung der chemischen Zusammensetzung begleitet.

In Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ kann es unmittelbar vor dem Ende der Abscheidung zum Einbau großer Mengen Indium und der Bildung der metastabilen Phase $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ kommen. Durch das Entfernen des Substrats aus der Apparatur wird die Liquidustemperatur der Au-In-Legierung unterschritten und ein Großteil des im Partikel gelösten Indiums in Form einer In-reichen Schmelze ausgeschieden. Diese reagiert rasch mit Sauerstoff und Zink aus der Gasphase zur Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$, welche im massiven Festkörper nicht in reiner Form bekannt ist.

In Nanostrukturen der Verbindung $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ kann Sn^{4+} , im Gegensatz zum massiven Festkörper, auch trigonal-bipyramidale oder tetraedrische Lücken besetzen. Dies ermöglicht die Bildung pyramidalen IDBs und somit die Ausbildung einer ausgedehnten Inversionsdomänenstruktur. Da Sn^{4+} im Festkörper jedoch weniger mobil ist als dreiwertige Kationen wie In^{3+} , Fe^{3+} oder Ga^{3+} , durchdringt die pyramidale IDB auch im Gleichgewichtszustand nicht die gesamte ZnO-Schicht, sondern verbleibt in einem weniger als 10 nm schmalen Bereich nahe der basalen IDB, mit der sie ursprünglich zusammen gebildet wurde.

Mittels quantitativer ADF-Abbildung wurde das Verhältnis von Sn^{4+} und Zn^{2+} in der Kationenbesetzung der basalen IDB bestimmt. Das Kontrastverhältnis zwischen den Atomsäulen der IDB und denjenigen der umgebenden Wurtzitschichten beträgt in experimentellen Aufnahmen 1,51, in berechneten Aufnahmen einer Verbindung, in der die basalen IDB jeweils zur Hälfte mit Sn^{4+} und Zn^{2+} besetzt ist, 1,67. Diese Abweichung deutet auf eine geringere Besetzung der IDB mit Sn^{4+} hin, resultiert jedoch wahrscheinlich aus apparativen Fehlern, die durch die große Probendicke hervorgerufen werden.

Anhang A

EDX- und EELS-Spektren von $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ - Nanostrukturen

A.1 EDX-Spektren einzelner $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen

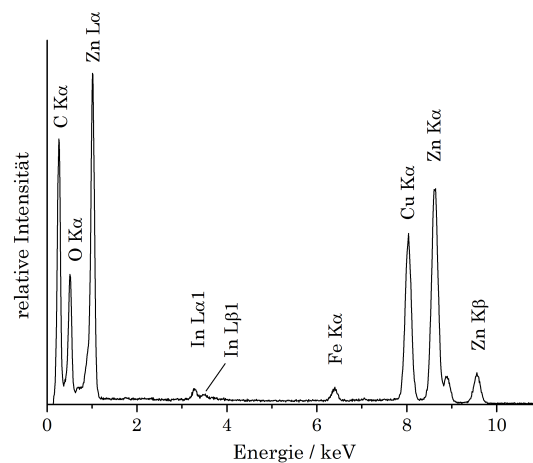


Abbildung A.1 – EDX-Spektrum einer $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur; Versuch IFZO-6.

$\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ In Abbildung A.1 ist ein repräsentatives EDX-Spektrum der in Kapitel 8.3.2, Abbildung 8.10b beschriebenen $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur gezeigt. Die Quantifizierung des Spektrums ergibt die Kationenverhältnisse $4,01 \pm 0,17$ Atom-% In zu $4,59 \pm 0,15$ Atom-% Fe zu $91,39 \pm 0,82$ Atom-% Zn. In^{3+} und Fe^{3+} sind zu etwa gleichen Anteilen in der Verbindung enthalten. Im Rahmen der Messgenauigkeit entsprechen die Kationenverhältnisse etwa der Zusammensetzung der Verbindung $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_{21}$.

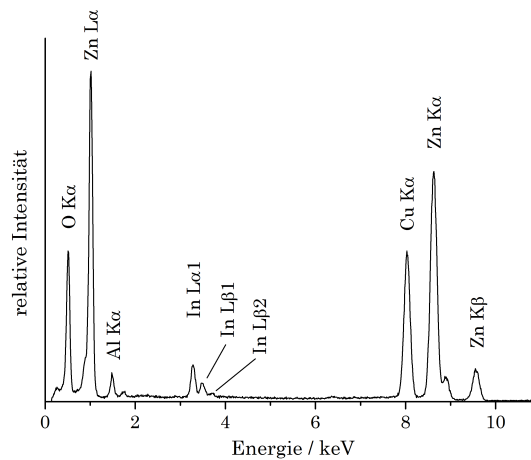


Abbildung A.2 – EDX-Spektrum einer $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur; Versuch IAZO-10.

$\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ Abbildung A.2 stellt ein EDX-Spektrum einer in Kapitel 8.3.4, Abbildung 8.12d gezeigten $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur dar. Die Kationenverhältnisse betragen $9,15 \pm 0,34$ Atom-% In zu $8,66 \pm 0,33$ Atom-% Al zu $82,19 \pm 0,69$ Atom-% Zn. Im Rahmen der Messgenauigkeit entsprechen diese Verhältnisse etwa der Zusammensetzung der Verbindung $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_9$.

A.2 EELS-Spectral Images einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ - Nanostruktur mit $m \leq 4$

In Abbildung A.3 sind EELS-Spectral Images und eine korrespondierende ADF-Aufnahme, die an einem Nanowire der mittleren Zusammensetzung $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$

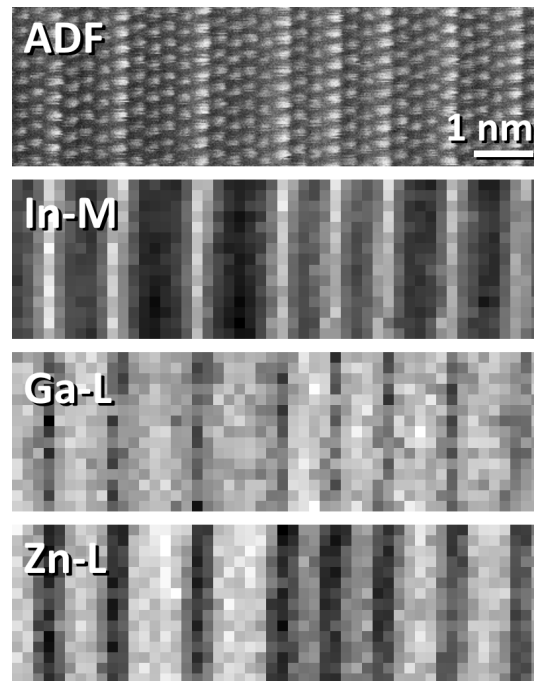


Abbildung A.3 – ADF-Aufnahme und EELS-Spectral Images einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur.

aufgenommen wurden, gezeigt. Sie unterstreichen die durch EELS- (siehe Abbildung 8.35) und EDX-Spektroskopie (siehe Abbildungen 8.36 und 8.37) getroffene Aussage, dass alle in der Verbindung enthaltenen Kationen trotz vergleichsweise milder Reaktionsbedingungen ($T = 1000^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$) bereits diejenigen Gitterplätze besetzen, die sie auch im Festkörper am energetischen Minimum besetzen.

A.3 Beziehung von Position und abgebildeter Länge einer IDB in isotropen Nanowires

In Richtung $\langle 0001 \rangle$ gewachsene Nanowires weisen eine radialsymmetrische Gestalt auf. Darum hängt die abgebildete Länge einer IDB in einem solchen Nanowire unmittelbar von ihrer Position im Nanowire bzw. relativ zur Bildebene ab und liefert keine verlässlichen Informationen über ihre tatsächliche Ausdehnung. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung A.4 modellhaft für zwei identische, aber

relativ zur Bildebene unterschiedlich orientierte Nanowires mit einer kreissegmentförmigen IDB senkrecht zu ihrer Wachstumsrichtung dargestellt.

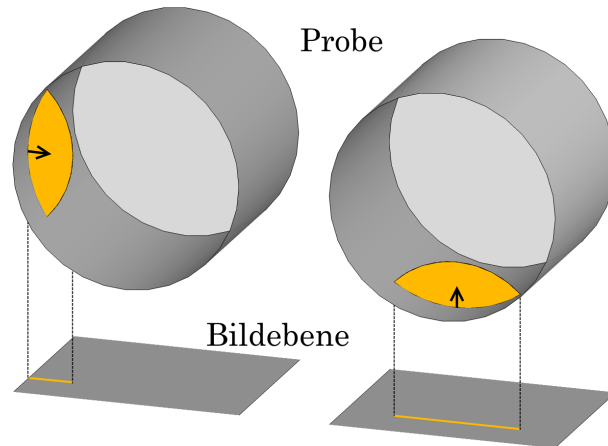


Abbildung A.4 – Zusammenhang zwischen der Orientierung eines Nanowires und der projizierten Länge der enthaltenen basalen IDBs.

Anhang B

EDX-Spektren von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires

B.1 EDX-Spektren individueller $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ - Nanowires

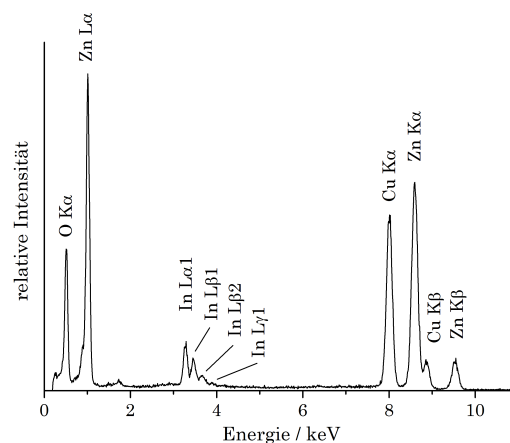


Abbildung B.1 – EDX-Spektrum eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ (siehe Abbildung 9.4).

Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ Ein EDX-Spektrum des in Kapitel 9.3.1 beschriebenen Nanowires mit der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$ ist in Abbildung B.1

gezeigt. Die Quantifizierung des Spektrums ergibt eine relative Zusammensetzung von $11,37 \pm 0,36$ Atom-% In und $88,63 \pm 1,05$ Atom-% Zn. Dieser Wert entspricht etwa der Zusammensetzung der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{16}$ und ist etwas reicher an In^{3+} -Kationen als die aus dem mittleren Abstand der basalen IDBs lokal abgelesene Zusammensetzung (siehe Abbildung 9.4a). Die Abweichung ist eine Folge der in Laufe des Wachstums nicht exakt gleichbleibenden Zusammensetzung des Nanowires.

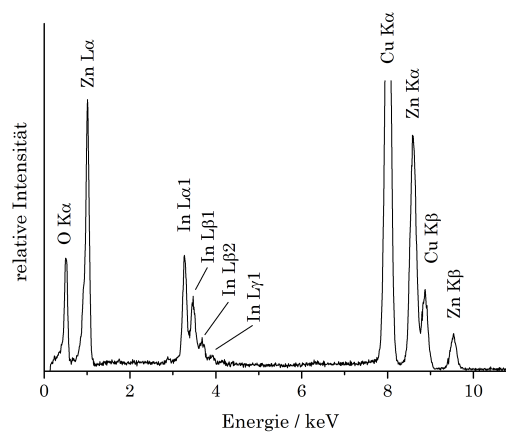


Abbildung B.2 – EDX-Spektrum eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (siehe Abbildung 9.5).

Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ Abbildung B.2 enthält ein repräsentatives EDX-Spektrum der in Kapitel 9.3.2 besprochenen Nanostruktur der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Die Quantifizierung des Spektrums ergibt ein Kationenverhältnis von $22,23 \pm 0,94$ Atom-% In zu $77,68 \pm 1,29$ Atom-% Zn. Dies entspricht gut der Zusammensetzung der Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$. Aufgrund der unterschiedlichen Abstände der basalen IDBs untereinander (siehe Abbildung 9.5a) ist dieser Wert nur als mittlere Zusammensetzung des Nanowires zu verstehen.

B.2 EDX-Daten der Statistik T_2 -Zusammensetzung

Die Tabellen B.1 bis B.3 enthalten die Quantifizierung der EDX-Spektren, die in die in Kapitel 9.2 beschriebene Statistik für $T_2 = 900^\circ\text{C}$, 930°C und 950°C eingegangen sind.

Tabelle B.1 – EDX-Daten der Statistik für $T_2 = 900\text{ °C}$

In-Gehalt	Fehler	Zn-Gehalt	Fehler
Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
27,50	0,83	72,50	1,02
24,89	0,87	75,11	1,28
13,76	0,55	86,24	0,87
11,47	0,56	88,53	0,93
11,14	0,76	88,86	1,32
10,38	0,56	89,62	1,03
10,20	0,53	89,80	0,99
9,35	0,56	90,65	1,03
9,33	0,30	90,67	0,98
9,00	0,59	91,00	0,96
8,66	0,65	91,34	1,16
8,49	0,54	91,51	1,13
8,18	0,64	91,82	1,45
7,44	0,58	92,56	1,32
7,08	0,53	92,92	1,21
6,06	0,35	93,94	1,77
5,54	0,59	94,46	1,37
4,92	0,52	95,08	1,20
4,40	0,76	95,60	1,96
4,06	0,44	95,94	1,30
3,28	0,44	96,72	1,36
2,37	0,38	97,63	1,14
2,04	0,19	97,96	1,00
1,48	0,18	98,52	1,39
1,34	0,24	98,66	1,87
1,16	0,24	98,84	1,97
1,10	0,16	98,90	1,16
1,10	0,16	98,90	1,09
0,45	0,15	99,55	1,11
0,44	0,26	99,56	1,98

Tabelle B.2 – EDX-Daten der Statistik für $T_2 = 930\text{ }^\circ\text{C}$

In-Gehalt	Fehler	Zn-Gehalt	Fehler
Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
39,18	0,68	60,82	0,68
37,18	0,63	62,82	0,62
29,99	0,60	70,01	0,78
25,53	0,61	74,47	0,78
25,35	0,64	74,65	0,91
21,70	0,54	78,30	0,84
18,27	0,58	81,73	0,84
17,58	0,54	82,42	0,91
17,43	0,54	82,57	0,79
16,13	0,57	83,87	0,99
16,12	0,56	83,88	0,85
16,02	0,51	83,98	0,82
14,89	0,54	85,11	0,86
14,63	0,49	85,37	0,79
13,96	0,57	86,04	0,98
13,88	0,49	86,12	0,79
13,43	0,52	86,57	0,83
13,28	0,46	86,72	0,78
12,74	0,47	87,26	0,88
12,68	0,49	87,32	0,81
10,70	0,48	89,30	1,02
9,17	0,44	90,83	0,85
7,56	0,43	92,44	0,90
7,27	0,47	92,73	1,04
6,23	0,45	93,77	1,10
5,86	0,41	94,14	0,93
5,80	0,40	94,20	0,90
5,76	0,34	94,24	0,76
4,98	0,37	95,02	0,92
4,13	0,35	95,87	0,88

Tabelle B.3 – EDX-Daten der Statistik für $T_2 = 950\text{ °C}$

In-Gehalt	Fehler	Zn-Gehalt	Fehler
Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
45,90	0,76	54,10	0,75
42,48	0,81	57,52	0,88
41,60	0,92	58,40	1,00
41,59	0,64	58,41	0,64
41,54	0,60	58,46	0,56
41,22	0,64	58,78	0,60
40,83	0,63	59,17	0,63
40,64	0,69	59,36	0,73
40,20	0,73	59,80	0,78
39,53	0,64	60,47	0,63
39,53	0,62	60,47	0,60
38,97	0,65	61,03	0,65
38,66	0,60	61,34	0,59
38,26	0,61	61,74	0,59
38,23	0,64	61,77	0,61
37,64	0,61	62,36	0,61
37,30	0,65	62,70	0,66
37,16	0,63	62,84	0,65
37,10	0,65	62,90	0,66
36,73	0,70	63,27	0,76
36,69	0,64	63,31	0,65
36,65	0,61	63,35	0,64
35,62	0,62	64,38	0,65
34,47	0,69	65,53	0,79
33,99	0,63	66,01	0,76
33,29	0,69	66,71	0,71
33,12	0,59	66,88	0,65
31,92	0,58	68,08	0,63
31,04	0,66	68,96	0,76
0,46	0,11	99,54	0,92

Anhang C

Diskussion der Zusammensetzung einer mit Sn besetzten basalen IDB

In Kapitel 10.6.1 wurde versucht, die Kationenbesetzung der basalen IDB in $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mittels einer quantitativen Auswertung von ADF-Aufnahmen zu bestimmen. Das Kontrastverhältnis zwischen den Atomsäulen der basalen IDB und denen der umgebenden Schichten mit Wurtzitstruktur lag mit 1,51 unter dem rein rechnerischen Wert von 1,67 für eine jeweils zur Hälfte mit Sn^{4+} und Zn^{2+} besetzte IDB.

Nach Gl. (10.2) (Seite 189) ergibt sich mit dem experimentell bestimmten Intensitätsverhältnis $\frac{I_{\text{IDB}}}{I_{\text{ZnO}}}$ von 1,51 ein Wert von 37,81 für die mittlere Ordnungszahl der IDB \bar{Z}_{IDB} . Der Besetzungsgrad x der IDB mit Sn^{4+} ergibt sich nach der Gleichung

$$x \cdot Z_{\text{Sn}} + (1 - x) \cdot Z_{\text{Zn}} = \bar{Z}_{\text{IDB}} \quad (\text{C.1})$$

mit $Z_{\text{Sn}} = 50$ und $Z_{\text{Zn}} = 30$ zu 0,39; die IDB wäre also zu 39 % mit Sn^{4+} und zu 61 % mit Zn^{2+} besetzt. Somit wäre gleichzeitig die pyramidale IDB zu 61 %

mit Sn^{4+} besetzt. Da die Besetzung tetraedrischer oder trigonal-bipyramidaler Lücken mit dem hoch geladenen Kation Sn^{4+} energetisch grundsätzlich ungünstig ist, erscheint die Besetzung der pyramidalen IDB mit Sn^{4+} zu signifikant mehr als 50 % sehr unwahrscheinlich. Definitiv ausgeschlossen kann die von Y. C. PARK *et al.* 2013 publizierte Folgerung, dass die basale IDB vollständig mit Sn^{4+} – und die pyramidale IDB somit vollständig mit Zn^{2+} – besetzt ist.^[187]

Zuletzt ist nicht grundsätzlich auszuschließen, dass ein geringer Anteil an Sn^{4+} in den Atomsäulen der ZnO-Schichten auf beiden Seiten der IDB vorhanden ist, aber vollkommen statistisch verteilt vorliegt, anstatt sich in Gestalt abbildbarer pyramidaler IDBs auszuordnen. Dadurch erscheint diese relativ zur IDB *heller* und verfälscht das Intensitätsverhältnis $\frac{I_{\text{IDB}}}{I_{\text{ZnO}}}$ hin zu kleinen Werten. Mit der Annahme $\bar{Z}_{\text{IDB}} = 40$ ergibt sich aus

$$\left(\frac{\bar{Z}_{\text{IDB}}}{\bar{Z}_{\text{ZnO}}}\right)^{1,78} = 1,51 \quad (\text{C.2})$$

die mittlere Ordnungszahl \bar{Z}_{ZnO} der Atomsäulen der ZnO-Schicht zu 31,73. Daraus folgt gemäß

$$x \cdot Z_{\text{Sn}} + (1 - x) \cdot Z_{\text{Zn}} = \bar{Z}_{\text{ZnO}} \quad (\text{C.3})$$

der Besetzungsfaktor x der Atomsäulen mit Sn^{4+} mit 8,67 %. Ist das Kation R^{3+} in einer Verbindung des Typs $\text{AR}_3(\text{ZnO})_m$ statistisch über alle $m + 1$ Kationenlagen einer ZnO-Schicht verteilt, ergibt sich der Besetzungsfaktor einer jeden Lage zu $x = \frac{1}{m+1}$. Im Falle von $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ wird R als $[(\text{Sn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})]$ angenommen, so dass der Besetzungsfaktor mit Sn^{4+} $x = \frac{1}{2(m+1)}$ beträgt. Mit $x = 0,0867$ folgt $m = 4,78$. Eine Verbindung der lokalen Zusammensetzung $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_4$ oder $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_5$ würde jedoch mindestens eine weitere basale IDB in einem geringeren Abstand aufweisen, als auf den ADF-Aufnahmen der besprochenen Probenstelle zu sehen ist (siehe Abbildung 10.12). Diese Ursache für das zu kleine Intensitätsverhältnis zwischen der basalen IDB und den ZnO-Schichten kann ausgeschlossen werden.

Es wird angenommen, dass der enorm intensive Untergrund (siehe Abbildung 10.14b) infolge der Phänomene probe tails und crosstalk die weniger inten-

siven Peaks der ZnO-Schichten überbetont und damit das Intensitätsverhältnis zu kleinen Werten verfälscht.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur und triklines Punktgitter von Magnesiumchlorid MgCl_2 .	6
2.2	Zusammenhang der Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 im hexagonalen und trigonalen Kristallsystem.	8
2.3	Zur Ableitung der Braggschen Reflexionsbedingung.	10
2.4	Konstruktion des reziproken aus dem realen Gitter.	11
2.5	Die Ewaldsche Konstruktion.	12
2.6	Die Laue-Zonen der nullten bis zweiten Ordnung.	13
2.7	Zur Entstehung von Kikuchi-Linien.	15
3.1	Strahlengänge der wichtigsten Linsenfehler.	25
3.2	Funktionsweise eines Wienfilters zur Korrektur der chromatischen Aberration.	27
3.3	Betriebsmodi der Transmissionselektronenmikroskopie.	28
3.4	Strahlengang im Abbildungsmodus.	29
3.5	Abbildungsmodi des Transmissionselektronenmikroskops.	30
3.6	Mit unterschiedlichen Konvergenzwinkeln aufgenommene Kossel-Möllenstedt- bzw. Kossel-Beugungsmuster.	31
3.7	Funktionsweise und Detektorgeometrien verschiedener Arten inkohärenter Abbildung.	33

3.8	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.	35
3.9	Signale in der Rasterelektronenmikroskopie.	36
3.10	Durch inelastische Wechselwirkung hervorgerufene Anregungs- und Relaxationsprozesse.	38
3.11	Nomenklatur verschiedener elektronischer Übergänge.	40
4.1	Kristallstruktur von Zinkoxid in Blickrichtung des Gittervektors \vec{a}	46
4.2	Ausschnitt aus der Korundstruktur in Blickrichtung $[110]$	47
4.3	Oktaedrisch (links) und verzerrt-oktaedrisch (rechts) koordinierte Kationen im In_2O_3 in Blickrichtung $[11\bar{1}]$	52
4.4	Polyederdarstellungen der Kristallstruktur von Kassiterit.	53
4.5	Ausschnitt aus der Struktur des Spinells MgAl_2O_4	55
4.6	Kristallstrukturen der Verbindungen YbFe_2O_4 und $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ in Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$	58
4.7	Kristallstruktur und Elementarzelle der Verbindung CuAlInO_4	59
4.8	Kristallstrukturen einiger Verbindungen aus der homologen Reihe $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m \in \{0, 3, 4, \infty\}$).	61
5.1	Zinkoxid-Nanostrukturen verschiedener Morphologie und Dimen- sionalität.	68
5.2	In_2O_3 -Nanowires mit und ohne Gold-Katalysatorpartikel.	70
5.3	Zn_2SnO_4 -Nanowires verschiedener Morphologie.	71
5.4	Nanowires verschiedener Verbindungen $\text{AR}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$	72
6.1	Einfache Syntheseapparatur zur Herstellung oxidischer Nanostruk- turen.	74
7.1	Anlage zur Reinigung des Trägergases.	79

7.2	Syntheseapparatur zur Herstellung von Zinkoxid-Nanostrukturen unter kontrolliertem Sauerstoff-Partialdruck.	80
7.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Substrats nach Experiment in sauerstofffreiem Argon.	83
7.4	Substrate nach Abscheidung bei verschiedenen Sauerstoffgehalten.	83
7.5	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei 15 ppm Sauerstoff abgeschiedener kurzer Nanorods.	84
7.6	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei 40 ppm Sauerstoff abgeschiedener Nanostrukturen.	85
7.7	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei 80 ppm Sauerstoff abgeschiedener Nanowires.	86
7.8	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Seitenflächen bei verschiedenen Sauerstoffgehalten hergestellter Substrate.	87
7.9	Unter hohen Sauerstoffgehalten entstandene Nanostrukturen verschiedener Morphologien.	88
7.10	Korundschiiffchen nach der Abscheidung von Nanostrukturen bei 3000 ppm Sauerstoff.	88
7.11	Auftragung der maximalen Länge von Nanowires gegen die Abscheidungs- dauer zur Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeit.	90
7.12	Hellfeldaufnahme und Modell der Kristalltracht eines in Richtung $\langle 0001 \rangle$ gewachsenen ZnO-Nanowires.	91
7.13	Hellfeldaufnahmen einer segelförmigen Nanostruktur der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$	92
7.14	Schema der Bildung einer segel- aus einer stäbchenförmigen Nanostruktur der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$	93
7.15	Hellfeldaufnahme einer Nanostruktur mit der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}1 \rangle$	93
7.16	Unterschiedliche Wachstumsmechanimen von elementaren sowie oxidischen Nanostrukturen.	95

7.17	Wachstum einzelner Terrassen an der Grenzfläche Katalysatorpartikel– Nanowire.	96
8.1	Schematischer Verlauf der Reaktion von ZnO-Nanostrukturen mit Sesquioxid-Partikeln.	100
8.2	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Metall- oxidpartikeln auf der Oberfläche von ZnO-Nanostrukturen.	103
8.3	Serie von Hellfeldaufnahmen unter verschiedenen Kippwinkeln zur Abschätzung der Dicke einer Nanostruktur.	104
8.4	Geometrische Darstellung des Zusammenhangs zwischen projizierter Breite und Dicke einer Nanostruktur.	105
8.5	Hellfeldaufnahme und EDX-Spektrum eines mit $\text{Fe}(\text{acac})_3$ behandelten Nanowires.	106
8.6	Hellfeldaufnahmen von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen; $T = 700^\circ\text{C}$.	109
8.7	Hellfeldaufnahmen von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen; $T = 1000^\circ\text{C}$.	110
8.8	EDX-Spektrum einer $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur; $T = 1000^\circ\text{C}$.	111
8.9	Hellfeldaufnahmen von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen nach verschiedenen Temperzeiten.	112
8.10	Hellfeldaufnahmen von $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen nach verschiedenen Temperzeiten.	114
8.11	Hellfeldaufnahmen von $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen nach verschiedenen Temperzeiten.	116
8.12	Hellfeldaufnahmen von $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen nach verschiedenen Temperzeiten.	118
8.13	Mit In^{3+} bzw. Fe^{3+} besetzte pyramidale IDBs.	119
8.14	ABF-Aufnahme und EDX-Elementverteilungskarten einer für 10 min getemperten $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur.	120
8.15	Hellfeld- und ABF-Aufnahmen pyramidaler IDBs in verschiedenen Stadien ihrer Bildung.	121

8.16	ADF-Aufnahme und EDX-Elementverteilungskarten einer für 2 min getemperten $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur.	122
8.17	Intensitätsprofile der EDX-Elementverteilungskarten entlang des gekennzeichneten Bereichs in Abbildung 8.16.	123
8.18	Stadium 1 : direkte Verknüpfung von basaler IDB und trigonal-bipyramidaler Lage.	124
8.19	Stadium 2 : Ausbildung einer Inversionsdomäne mit einer pyramidalen IDB.	125
8.20	Stadium 3 : Gleichgewichtszustand der pyramidalen IDB.	126
8.21	ADF-Aufnahme die komplette Nanostruktur durchdringender IDBs in $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$	127
8.22	ADF-Detailaufnahme und Modell der Struktur von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$	128
8.23	Hoch vergrößerte ADF-Detailaufnahme der $\{10\bar{1}1\}$ -Facette.	129
8.24	Zusammenhang zwischen dem Ort der Reaktion und den Wachstumsrichtungen der basalen IDBs.	130
8.25	Partiell eingewachsene basale IDB mit Blickrichtung parallel zur Wachstumsrichtung.	131
8.26	Zusammenhang zwischen der Ausdehnung einer basalen IDB und ihrer projizierten Intensität.	132
8.27	Partiell eingewachsene basale IDB und Strukturmodelle von ZnO (Wurtzitstruktur) und $\text{InRO}_3(\text{ZnO})_m$	133
8.28	Partiell eingewachsene basale IDB mit Blickrichtung orthogonal zur Wachstumsrichtung.	134
8.29	Modell der Anionenpositionen am Übergang der Domänen.	135
8.30	Perspektivische Darstellung einer partiell eingewachsenen IDB.	136
8.31	Auftragung der mittleren Länge basaler IDB gegen die Reaktionsdauer zur Bestimmung ihrer Wachstumsgeschwindigkeit.	138
8.32	Schematischer Ablauf einer Festkörperreaktion von In_2O_3 und ZnO.	138

8.33	ADF- und SAED-Aufnahme einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur mit kleinem m	141
8.34	EDX-Spektrum der $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ -Nanostruktur.	142
8.35	ADF-Aufnahme und EELS-Elementverteilungskarten einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur.	143
8.36	ADF-Aufnahme und EDX-Elementverteilungskarten einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur mit Bezeichnung der Schichten und ihrer Zusammensetzung.	144
8.37	Intensitätsprofile der EDX-Elementverteilungskarten.	145
9.1	Häufigkeitsverteilungen der Zusammensetzung von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires in Abhängigkeit der Substrattemperatur.	149
9.2	Zustandsdiagramm des Systems Au-In mit Vergrößerung des relevanten Bereichs.	150
9.3	Zusammenhang zwischen dem Koeffizienten der Selbstdiffusion in verschiedenen Metallen und der Temperatur.	151
9.4	Hochaufgelöste Hellfeldaufnahme und entsprechende Fouriertransformierte eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$	153
9.5	Hellfeld- und SAED-Aufnahme eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$	154
9.6	Unterschiedliche Morphologien von Zinkoxid- und $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ in Blickrichtung $[2\bar{1}\bar{1}0]$	156
9.7	Hellfeldaufnahmen eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ -Nanowires mit modulierter Struktur.	157
9.8	SAED-Aufnahmen des in Abbildung 9.7 gezeigten $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ -Nanowires.	158
9.9	EDX-Spektrum des in Abbildung 9.7 gezeigten $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ -Nanowires.	159

9.10	Hellfeld- und EDX-Spektrum eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ -Nanowires. . .	160
9.11	Kossel-Muster und SAED-Aufnahme des in Abbildung 9.10 gezeigten $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ -Nanowires in der Zonenachse $[0001]$	161
9.12	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme die Wachstumsrichtung ändernder $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostrukturen.	162
9.13	Hellfeldaufnahmen einer Nanostruktur, deren Wachstumsrichtung sich von $\langle 0001 \rangle$ zu $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ändert.	162
9.14	Hochvergrößerte Detailaufnahme und Fouriertransformierte des in Abbildung 9.13b gekennzeichneten Knickbereichs.	163
9.15	EDX-Spektren beider Segmente der in Abbildung 9.13 gezeigten Nanostruktur.	164
9.16	Mögliche Verläufe des Wachstums während der Änderung der Wachstumsrichtung eines Nanowires.	165
9.17	Hellfeldaufnahme und Fouriertransformierte eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit deutlichem Übergang der Zusammensetzung. . . .	167
9.18	Hochaufgelöste Hellfeldaufnahme des zuletzt gewachsenen Nanowire-Teilstücks und EDX-Spektren.	168
9.19	Mechanismus der Entstehung eines sehr indiumreichen Nanowire-Teilstücks.	169
10.1	Kristallstrukturen der hypothetischen Verbindungen $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_3$ und $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_4$	173
10.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires.	176
10.3	Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahmen eines $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit mehreren basalen IDBs.	177
10.4	Hellfeldaufnahme und Fouriertransformierte zweier Bereiche eines $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires.	178

10.5 Basale IDBs im Abstand von 95,46 nm zur Bestimmung der lokalen Zusammensetzung und EDX-Spektrum des gezeigten Probenbereichs.	179
10.6 Hoch vergrößerte Hellfeldaufnahme basaler und pyramidaler IDBs.	180
10.7 ABF- und ADF-Aufnahmen mit Zinn besetzter IDBs.	181
10.8 EDX-Elementverteilungskarten mit Zinn besetzter IDBs.	182
10.9 Pyramidale IDBs mit konstanter Höhe und konstantem Abstand zur basalen IDB.	183
10.10 Verschiedene Möglichkeiten des Nanowire-Wachstums nach Aufbau der basalen IDB.	185
10.11 $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowire mit einer einzelnen basalen IDB. . . .	187
10.12 ADF-Aufnahmen einer einzelnen, teilweise mit Sn besetzten basalen IDB.	188
10.13 Berechnete ADF-Aufnahme und Intensitätsprofil.	190
10.14 Experimentelle ADF-Aufnahme und Intensitätsprofil zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der basalen IDB. . .	191
10.15 Entstehung von probe tails und crosstalk in der ADF-Abbildung.	192
A.1 EDX-Spektrum einer $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur.	199
A.2 EDX-Spektrum einer $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur.	200
A.3 ADF-Aufnahme und EELS-Spectral Images einer $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanostruktur.	201
A.4 Zusammenhang zwischen der Orientierung eines Nanowires und der projizierten Länge der enthaltenen basalen IDBs.	202
B.1 EDX-Spektrum eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit der Wachstumsrichtung $\langle 0001 \rangle$	203
B.2 EDX-Spektrum eines $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires mit der Wachstumsrichtung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$	204

Tabellenverzeichnis

2.1	Die sieben Kristallsysteme und ihre Restriktionen	6
3.1	Ausgewählte Kenngrößen verschiedener Kathodentypen.	21
4.1	Ausgewählte Oxide mit Korundstruktur.	48
6.1	Auflistung der verwendeten Chemikalien.	75
7.1	Massen und Massenverluste der Quellensubstanz für verschiedene Sauerstoff-Partialdrücke	87
8.1	Einwaagen und Volumina der Metallsalzlösungen zum Spin-coating von Zinkoxid-Nanostrukturen	102
8.2	Verdünnte und/oder gemischte Metallsalzlösungen zum Spin-coating von Zinkoxid-Nanostrukturen	102
8.3	Projizierte Breiten und berechnete Dicken einer Nanostruktur . .	106
8.4	Experimentelle Parameter der Reaktionen von ZnO-Nanostrukturen mit In_2O_3 -Partikeln.	108
8.5	Experimentelle Parameter der Reaktionen von ZnO-Nanostrukturen mit In_2O_3 - und Fe_2O_3 -Partikeln.	113
8.6	Experimentelle Parameter der Reaktionen von ZnO-Nanostrukturen mit In_2O_3 - und Ga_2O_3 -Partikeln.	115

8.7	Experimentelle Parameter der Reaktionen von ZnO-Nanostrukturen mit In_2O_3 - und Al_2O_3 -Partikeln.	117
9.1	Reaktionsparameter der Synthesen von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires	148
9.2	Statistische Kenngrößen der Häufigkeitsverteilungen der Zusammensetzung von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires	150
10.1	Einwaagen und Reaktionsparameter der Synthesen von $\text{SnZnO}_3(\text{ZnO})_m$ -Nanowires.	175
B.1	EDX-Daten der Statistik für $T_2 = 900^\circ\text{C}$	205
B.2	EDX-Daten der Statistik für $T_2 = 930^\circ\text{C}$	206
B.3	EDX-Daten der Statistik für $T_2 = 950^\circ\text{C}$	207

Literaturverzeichnis

- [1] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, *et al.*, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353–389.
- [2] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947–1949.
- [3] S. H. Mousavi, H. Haratizadeh, P. W. de Oliveira, *Mater. Lett.* **2012**, *70*, 86.
- [4] Y. Zhang, M. Liu, W. Ren, Z. G. Ye, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *340*, 120–125.
- [5] Y. Zhou, M. Li, Y. Wang, Q. Yi, X. Li, C. Liu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *27*, 1050–1056.
- [6] J. Yang, Y. Wang, J. Kong, M. Yu, H. Jin, *J. Alloy. Compd.* **2016**, *657*, 261–267.
- [7] M. A. Majeed Khan, S. Kumar, M. Ahamed, S. A. Alrokayan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26*, 6113–6118.
- [8] M. F. Melendrez, F. Solis-Pomar, C. D. Gutierrez-Lazos, *et al.*, *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 1160–1168.
- [9] L. Shuang, M. Chen, X. D. Liu, *Opt. Express* **2014**, *22*, 18707–18714.
- [10] Z. L. Wang, *Mater. Today* **2004**, *7*(6), 26–33.
- [11] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087–4108.
- [12] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, *et al.*, *Mater. Today* **2004**, *7*(6), 34–40.

- [13] C. Klingshirn, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 782–803.
- [14] T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1310–1316.
- [15] T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2010**, *11*, 044305.
- [16] H. Kasper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *349*, 113–123.
- [17] K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, T. Katsura, *Z. Kristallogr.* **1975**, *141*, 314–320.
- [18] N. Kimizuka, M. Isobe, M. Nakamura, T. Mohri, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 394–402.
- [19] N. Kimizuka, M. Isobe, M. Nakamura, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 170–178.
- [20] C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, M. Onoda, N. Kimizuka, *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 347–355.
- [21] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89–90.
- [22] <http://www.duden.de/rechtschreibung/Struktur>, **eingesehen am 15. Januar 2016**.
- [23] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [24] ICSD-Nr. 51247.
- [25] H. Arnold, E. F. Bertaut, Y. Billiet, *et al.*, *International Tables for Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**.
- [26] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, **1996**.
- [27] E. Abbe, *Archiv für mikroskopische Anatomie* **1873**, *9*, 413–468.
- [28] M. Knoll, E. Ruska, *Z. Phys.* **1932**, *78*, 318–339.
- [29] A. V. Crewe, J. Wall, L. M. Welter, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 5861–5868.

- [30] A. V. Crewe, J. Wall, J. Langmore, *Science* **1970**, *168*, 1338–1340.
- [31] P. F. Schmitz, L. J. Balk, R. Blaschke, *et al.*, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, expert verlag, Renningen-Malmsheim, **1994**.
- [32] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, K. Urban, *Nat. Mater.* **1998**, *392*, 768–769.
- [33] O. Scherzer, *Z. Phys.* **1936**, *101*, 593–603.
- [34] O. Scherzer, *J. Appl. Phys.* **1949**, *20*, 20–29.
- [35] P. W. Hawkes, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2009**, *367*, 3637–3664.
- [36] H. Rose, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **1981**, *187*, 187–199.
- [37] H. Rose, *Ultramicroscopy* **1994**, *56*, 11–25.
- [38] K. Urban, B. Kabius, M. Haider, H. Rose, *J. Electron Microsc.* **1999**, *48*, 821–826.
- [39] O. L. Krivanek, N. Dellby, A. R. Lupini, *Ultramicroscopy* **1999**, *78*, 1–11.
- [40] W. Kossel, G. Möllenstedt, *Naturwissenschaften* **1938**, *26*, 660–661.
- [41] M. T. Otten, *J. Electron Microsc. Tech.* **1991**, *17*, 221–230.
- [42] P. D. Nellist, S. J. Pennycook, in *Advances in Imaging and Electron Physics*, Bd. 113 von *Advances in Imaging and Electron Physics*, Elsevier, **2000**, 147–203.
- [43] N. J. Zaluzec, *Ultramicroscopy* **2015**, *151*, 240–249.
- [44] L. Rayleigh, *Philos. Mag.* **1896**, *42*, 167–195.
- [45] M. M. J. Treacy, A. Howie, C. J. Wilson, *Philos. Mag. A* **1978**, *38*, 569–585.
- [46] S. J. Pennycook, J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *45*, 385–387.
- [47] S. J. Pennycook, L. A. Boatner, *Nat. Mater.* **1988**, *336*, 565–567.

- [48] S. van Aert, J. Verbeeck, R. Erni, *et al.*, *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 1236–1244.
- [49] A. Rosenauer, K. Gries, K. Müller, *et al.*, *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 1171–1182.
- [50] M. von Ardenne, *Z. Phys.* **1937**, *109*, 553–572.
- [51] D. McMullan, *Scanning* **1995**, *17*, 175–185.
- [52] R. Egerton, *Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
- [53] M. Varela, S. D. Findlay, A. R. Lupini, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 095502.
- [54] Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301.
- [55] Z. Fan, J. G. Lu, *Int. J. High Speed Electron. Syst.* **2006**, *16*, 883–896.
- [56] <http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/>, **eingesehen am 5. Februar 2016**.
- [57] W. L. Bragg, *Philos. Mag.* **1920**, *39*, 647–651.
- [58] ICSD-Nr. 82028.
- [59] W. L. Bragg, J. A. Darbyshire, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1932**, *28*, 522–529.
- [60] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, *Science* **1962**, *137*, 993.
- [61] W. H. Bragg, *J. Chem. Soc. Trans.* **1922**, *121*, 2766–2787.
- [62] ICSD-Nr. 9770.
- [63] A. Petzold, J. Ulbricht, *Aluminiumoxid*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, **1991**.
- [64] B. Schreiner, *ChiuZ* **2008**, *42*, 378–392.
- [65] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 969–982.

- [66] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1996**.
- [67] J. Jin, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1067–1071.
- [68] Y. D. Hou, L. Wu, X. C. Wang, Z. X. Ding, Z. H. Li, X. Z. Fu, *J. Catal.* **2007**, *250*, 12–18.
- [69] N. d’Ambrumenil, O. A. Petrenko, H. Mutka, P. P. Deen, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 227203.
- [70] A. J. Downs, *The chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium*, Springer-Verlag, Berlin, **1993**.
- [71] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6451–6461.
- [72] H. Scherg-Kumes, S. Seeger, S. Körner, B. Rech, R. Schlatmann, B. Szyska, *Thin Solid Films* **2016**, *599*, 78–83.
- [73] J. L. Wang, Q. G. Zhai, S. N. Li, Y. C. Jiang, M. C. Hu, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *63*, 48–52.
- [74] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N. Pinna, M. Niederberger, *Sens. Actuators B: Chem.* **2007**, *127*, 455–462.
- [75] G. Korotchenko, V. Brinzari, B. K. Cho, *Solid State Sci.* **2016**, *52*, 141–148.
- [76] K. Makise, N. Kokubo, S. Takada, *et al.*, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2009**, *9*, 044208.
- [77] W. Zachariasen, *Nor. Geol. Tidsskr.* **1927**, *9*, 310–316.
- [78] ICSD-Nr. 14387.
- [79] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, W. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1985–1993.
- [80] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Springer-Verlag, Berlin, **2000**.

- [81] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1988**.
- [82] T. Krekeler, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2014**.
- [83] A. Dibb, M. Cilense, P. R. Bueno, Y. Maniette, J. A. Varela, E. Longo, *Mater. Res.* **2006**, *9*, 339–343.
- [84] L. Vegard, *Philos. Mag.* **1916**, *32*, 65–96.
- [85] ICSD-Nr. 16635.
- [86] W. H. Bragg, *Philos. Mag.* **1915**, *30*, 305–315.
- [87] ICSD-Nr. 22354.
- [88] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner - GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**.
- [89] H. J. Fan, Y. Yang, M. Zacharias, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 885–900.
- [90] X. Fu, X. Wang, J. Long, *et al.*, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 517–524.
- [91] Q. R. Hu, P. Jiang, H. Xu, *et al.*, *J. Alloy. Compd.* **2009**, *484*, 25–27.
- [92] B. Tan, E. Toman, Y. Li, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4162–4163.
- [93] O. Schmitz-DuMont, H. Kasper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *341*, 252–268.
- [94] K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, I. Shindo, T. Katsura, *Z. Kristallogr.* **1976**, *143*, 278–284.
- [95] B. Malaman, O. Evrard, N. Tannières, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, *32*, 749–752.
- [96] N. Kimizuka, K. Kato, I. Shindo, I. Kawada, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, *32*, 1620–1621.
- [97] Y. Matsui, K. Kato, N. Kimizuka, S. Horiuchi, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, *35*, 561–564.

- [98] N. Kimizuka, A. Yamamoto, H. Ohashi, T. Sugihara, T. Sekine, *J. Solid State Chem.* **1983**, *49*, 65–76.
- [99] F. Lappe, A. Niggli, R. Nitsche, J. G. White, *Z. Kristallogr.* **1962**, *117*, 146–152.
- [100] ICSD-Nr. 6192.
- [101] ICSD-Nr. 8293.
- [102] A. Kutoglu, A. Roesler, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *456*, 130–146.
- [103] ICSD-Nr. 56857.
- [104] ICSD-Nr. 100702.
- [105] N. Kimizuka, E. Takayama, *J. Solid State Chem.* **1984**, *53*, 217–226.
- [106] M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri, *J. Solid State Chem.* **1990**, *86*, 16–40.
- [107] M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri, *J. Solid State Chem.* **1991**, *93*, 298–315.
- [108] M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri, M. Isobe, *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 535–549.
- [109] D. M. Giaquinta, H.-C. zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10952–10953.
- [110] D. M. Giaquinta, W. M. Davis, H.-C. Zur Loye, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 5–7.
- [111] M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura, T. Mohri, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 332–336.
- [112] M. Nespolo, M. Nakamura, H. Ohashi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 96–103.
- [113] ICSD-Nr. 80469.
- [114] ICSD-Nr. 246930.

- [115] ICSD-Nr. 247275.
- [116] C. Schinzer, F. Heyd, S. F. Matar, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1569–1573.
- [117] P. J. Cannard, R. J. D. Tilley, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 418–426.
- [118] N. Uchida, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, *J. Electron Microsc.* **1994**, *43*, 146–150.
- [119] C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, *J. Electron Microsc.* **1997**, *46*, 119–127.
- [120] T. Hörlin, G. Svensson, E. Olsson, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2465–2473.
- [121] N. Daneu, A. Recnik, S. Bernik, D. Kolar, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 3165–3171.
- [122] A. Recnik, N. Daneu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 2657–2668.
- [123] J. B. Kim, C. Fuentes-Hernandez, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 242111.
- [124] L. D. Zhao, Y. L. Pei, Y. Liu, D. Berardan, N. Dragoe, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 1664–1666.
- [125] L. H. Zhang, Y. L. Pei, H. B. Guo, S. K. Gong, *J. Alloy. Compd.* **2015**, *623*, 203.
- [126] <https://en.wiktionary.org/wiki/nanostructure>, **eingesehen am 24. Februar 2016**.
- [127] C. Rinaudo, D. Gastaldi, *Can. Mineral.* **2003**, *41*, 883–890.
- [128] F. G. Torres, S. Commeaux, O. P. Troncoso, *J. Funct. Biomater.* **2012**, *3*, 864–878.
- [129] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Russ. J. Phys. Chem. A* **1952**, *26*, 88–95.
- [130] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [131] G. A. Bootsma, H. J. Gassen, *J. Cryst. Growth* **1971**, *10*, 223–234.

- [132] J. L. Carter, *Science* **1973**, *181*, 841–842.
- [133] R. B. Finkelman, R. R. Larson, E. J. Dwornik, *J. Cryst. Growth* **1974**, *22*, 159–160.
- [134] M. Nagano, *J. Cryst. Growth* **1984**, *66*, 377–379.
- [135] V. Schmidt, U. Gösele, *Science* **2007**, *316*, 698–699.
- [136] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Science* **2007**, *316*, 729–732.
- [137] H. Simon, T. Krekeler, G. Schaan, W. Mader, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 572–580.
- [138] J. Chen, L. Lu, W. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10841–10847.
- [139] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **1998**, *279*, 208–211.
- [140] X. F. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 298–302.
- [141] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. D. Yang, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 113–116.
- [142] C. Gomez-Solis, J. C. Ballesteros, L. M. Torres-Martinez, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2015**, *298*, 49–54.
- [143] D. Acharyya, P. Bhattacharyya, *Solid-State Electron.* **2015**, *106*, 18–26.
- [144] R. Zamiri, B. Singh, I. Bdikin, A. Rebelo, M. S. Belsley, J. M. F. Ferreira, *Solid State Commun.* **2014**, *195*, 74–79.
- [145] I. L. Validzic, M. Mitric, S. P. Ahrenkiel, M. I. Comor, *Mater. Trans. A* **2015**, *46*, 3679–3686.
- [146] K. Vignesh, S. Kang, B. S. Kwak, M. Kang, *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *147*, 257–265.
- [147] T. D. Malevu, R. O. Ocaya, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 1752–1761.
- [148] T. Dixit, I. A. Palani, V. Singh, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26*, 821–829.

- [149] K. Sarkar, P. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6945–6951.
- [150] L. S. Chuah, A. Ramizy, M. A. Mahdi, Z. Hassan, *IJMSA* **2013**, *2*, 74–77.
- [151] S. S. Arbuj, N. Rumale, A. Pokle, *et al.*, *Sci. Adv. Mater.* **2014**, *6*, 269–275.
- [152] B. Wang, H. Y. Wu, Z. Q. Zheng, Y. H. Yang, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2013**, *113*, 549–556.
- [153] M. Hosni, S. Farhat, M. B. Amar, A. Kanaev, N. Jouini, I. Hinkov, *AIChE J.* **2015**, *61*, 1708–1721.
- [154] C. H. Liang, G. W. Meng, Y. Lei, F. Phillipp, L. D. Zhang, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1330–1333.
- [155] X. S. Peng, G. W. Meng, J. Zhang, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1602–1605.
- [156] Y. Li, Y. Bando, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 581–585.
- [157] B. Cheng, E. T. Samulski, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2901–2902.
- [158] J. Yang, C. K. Lin, Z. L. Wang, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8973–8979.
- [159] W. Y. Yin, D. V. Esposito, S. Z. Yang, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13234–13240.
- [160] C. Li, D. Zhang, S. Han, *et al.*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *1006*, 104–121.
- [161] H. J. Fan, M. Zacharias, U. Gösele, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 627–631.
- [162] Q. Dai, J. Chen, L. Lu, J. Tang, W. Wang, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4187–4193.
- [163] J. Jie, G. Z. Wang, X. H. Han, J. G. Hou, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17027–17031.
- [164] C. X. Xu, X. W. Sun, Z. L. Dong, M. B. Yu, Y. Z. Xiong, J. S. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 173110.

- [165] S. Y. Bae, C. W. Na, J. H. Kang, J. Park, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2526–2531.
- [166] R. Deng, X. T. Zhang, E. Zhang, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13013–13015.
- [167] X. S. Fang, C. H. Ye, L. D. Zhang, Y. Li, Z. D. Yiao, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 436–437.
- [168] Y. Su, L. Li, Y. Q. Chen, Q. T. Zhou, Q. Gao, M. Chen, Y. Feng, *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 2466–2469.
- [169] A. Goldstein, S. C. Andrews, V. Radmilovic, P. Yang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10747–10751.
- [170] A. B. Yankovich, B. Puchala, F. Wang, *et al.*, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1311–1316.
- [171] S. C. Andrews, M. A. Fardy, M. C. Moore, *et al.*, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 706–714.
- [172] H. Burghardt, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2009**.
- [173] B. Weßler, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2001**.
- [174] S. Eichhorn, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2015**.
- [175] O. Köster-Scherger, H. Schmid, N. Vanderschaeghe, F. Wolf, W. Mader, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 3984–3991.
- [176] B. Ehrhardt, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2015**.
- [177] D. Rings, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2015**.
- [178] W. Yu, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2009**.

- [179] M. Lotz, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2013**.
- [180] I. Keller, W. Mader, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2065–2071.
- [181] T. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio, **1992**.
- [182] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, **2007**.
- [183] S. Eichhorn, W. Mader, *J. Solid State Chem.* **2016**, *233*, 75–81.
- [184] K. Bernet, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 145–156.
- [185] ICSD-Nr. 162453.
- [186] P. Hartel, H. Rose, C. Dinges, *Ultramicroscopy* **1996**, *63*, 93–114.
- [187] Y. C. Park, Y. H. Kim, H. H. Nahm, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 033103.