

# **Dissertation**

**ZUR ERLANGUNG DER  
DOKTORWÜRDE  
DER  
FAKULTÄT FÜR CHEMIE  
DER  
RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM**

vorgelegt von  
Diplom-Mineraloge  
Frank Stowasser  
aus Holzheim

Mündliche Prüfung:  
24.06.2004

# **Strukturelle Charakterisierung von Galliumnitrid- Nanopartikeln**

Gutachter:

Prof. Dr. Roland A. Fischer  
Prof. Dr. Hermann Gies

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1997 bis September 1998 am Institut für Anorganische Chemie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg und ab Oktober 1998 bis Dezember 2000 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum.

Meinem hochverehrten Lehrer

**Herrn Prof. Dr. Roland Augustinus Fischer**

bin ich für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung, sein großes Interesse und das mir entgegengebrachte Vertrauen zu besonderem Dank verpflichtet. Die gewährten Freiheiten und Möglichkeiten waren für mich von größtem Wert.

Mein Dank gilt ferner:

Den Kolleginnen Nicole Becker, Sabine Bendix, Uschi Bossek, Dr. Anjana Devi, Dr. Alissa Frank, Sylvia Grum, Eva Maile, Dr. Julia Hambrock, Dr. Nicola Oberbeckmann, Dr. Ulrike Weckenmann, Dr. Dana Weiß, Manuela Winter, Heike Kampschulte, und den Kollegen Ralf Becker, Dr. Qingmin Cheng, Dr. Holger Fölsing, Dr. Frank Hipler, Dr. Holger Hoffmann, Dr. André Manz, Dr. Harish Parala, Dr. Wolfram Rogge, Dr. Oliver Stark, Dr. Oliver Segnitz, Tobias Steinke, Dr. Harald Sussek, Dr. Jurij Weiß, Dr. Holger Winkler, Dr. Carl Winter und Dr. Andreas Wohlfart für ihre Beiträge, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, für ihre Geduld und für die angenehme Zeit im Labor. Ganz besonders Sabine Masukowitz für ihre Hilfe und Unterstützung.

Dr. Michael Schosnig, Dr. Alexander Birkner und Dr. Matthias Kolbe für die TEM Aufnahmen.

Herrn Dr. Robert Haberkorn für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Realstrukturcharakterisierung und zahlreichen wertvolle Diskussionen.

Herrn Dr. Christian Müller für die Photolumineszenzmessungen.

Herrn Dr. Markus Borowski für die Durchführung der Festkörper-NMR Messungen.

Herrn Dr. Arne Meyer für die ESR Messungen.

Herrn Professor Dr. Matthias Driess und seiner Arbeitsgruppe für das angenehme Miteinander in NC 2 und NC 3.

Herrn Professor Dr. Peter Comba und allen Mitgliedern seines Arbeitskreises für die gute Nachbarschaft im Gebäude INF 503.

Ein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern der glastechnischen Werkstätten, der Feinmechanik, der Schlosserei und der Schreinerei der Ruhr-Universität Bochum für ihre ausgezeichnete Arbeit.

*Für Tanja und die kleinen Mäuse*

## Verwendete Abkürzungen

at. %	Atomprozent
BET	Brunnauer-Emmet-Teller
CVD	Chemical Vapor Deposition
$\delta$	chemische Verschiebung
DTA	Differentielle Thermoanalyse
DTG	Differentielle Thermogravimetrie
E	Erdmetall <sup>1</sup> , Element der dritten Hauptgruppe (Al, Ga, In)
Et	Ethyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
FIR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
IR	Infrarotspektroskopie
L	Ligand
LED	Light Emitting Diode (Leuchtdiode)
MBE	Molecular Beam Epitaxy
Me	Methyl, CH <sub>3</sub>
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOVPE	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
F-NMR	Festkörper-Kernresonanzspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite
Py, py	Pyridin
R	organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Smp.	Schmelzpunkt
TEA	Triethylaluminium
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF, thf	Tetrahydrofuran
WA	Warren-Averbach

---

<sup>1</sup> Unter dem Begriff Erdmetall werden die Metalle der dritten Hauptgruppe und die Elemente der Lanthaniden zusammengefaßt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der Begriff für die Elemente Aluminium, Gallium und Indium benutzt. Nach den IUPAC-Richtlinien werden diese Metalle der Gruppe-13 des Periodensystems zugeordnet.

WPPF

Whole Powder Pattern Fitting

XRD

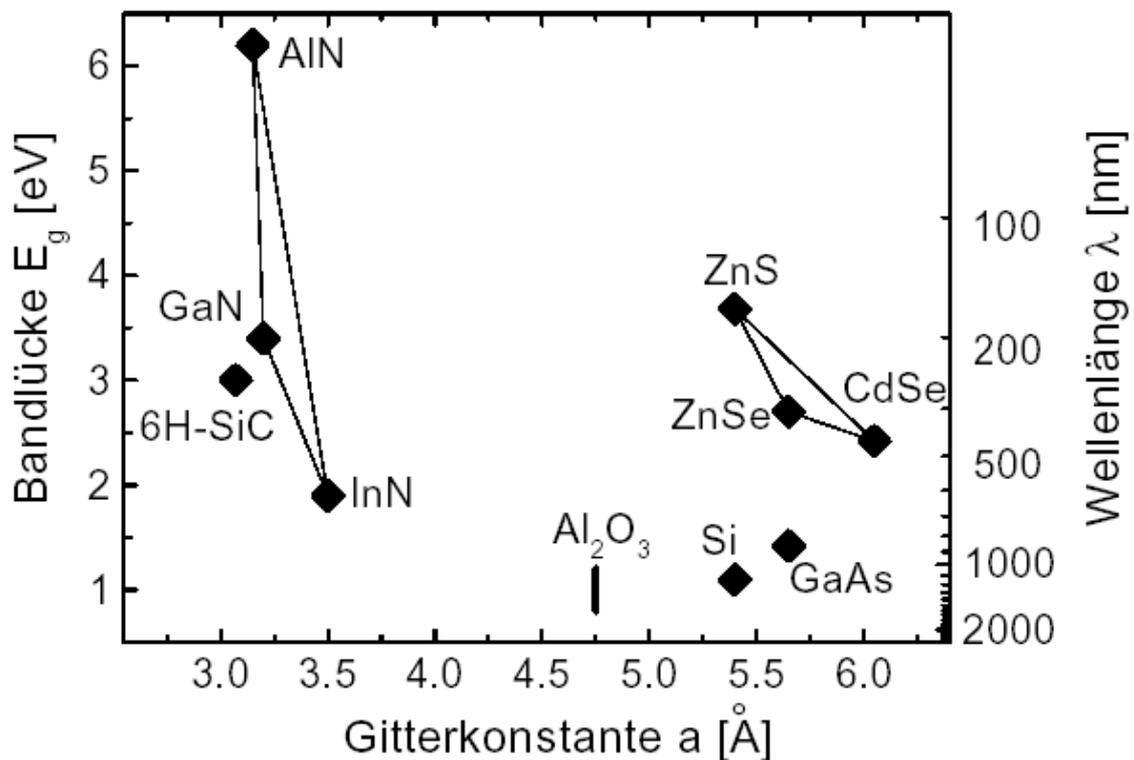
Röntgenpulverdiffraktometrie

<b>1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GRUNDLAGEN .....</b>	<b>5</b>
2.1 HALBLEITER .....	5
2.2 HALBLEITERNANOTEILCHEN .....	10
2.2.1 Größenquantisierungseffekt .....	11
2.2.2 Spannungseffekt .....	15
2.2.3 Polarisationsseffekt .....	16
2.2.4 Synthese .....	16
2.2.5 Anwendungen .....	19
2.3 REALSTRUKTUR UND DEFEKTE .....	21
2.3.1 Defekte in Halbleitern .....	22
2.3.2 Defekte in GaN .....	23
2.4 GRUPPE-13 NITRIDE .....	28
2.4.1 Die Kristallstrukturen von GaN .....	28
2.4.2 Eigenschaften und Synthese .....	30
2.4.3 Einkomponentenvorstufen zu den Nitriden .....	34
<b>3. ANALYTISCHE METHODEN .....</b>	<b>35</b>
3.1 XRD .....	35
3.1.1 Elemente der Realstrukturanalyse .....	38
3.1.2 Geometrische Streutheorie .....	47
3.1.3 Kinematische Streutheorie .....	48
3.1.4 Interpretation von Röntgendaten .....	53
3.1.5 Einflüsse auf Beugungsreflexe in der Pulverdiffraktometrie .....	55
3.1.6 Reflexbreitenanalyse .....	63
3.1.7 Fourier-Analyse – Methode im realen Raum .....	67
3.1.8 Whole Powder Pattern Fitting – Methode im reziproken Raum .....	73
3.1.9 Zusammenfassung .....	77
3.2 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM) .....	78
3.3 PHOTOLUMINESZENZ (PL, PLE) .....	79
3.2 FESTKÖRPER-NMR (F-NMR) .....	81
3.4 ELEKTRONENSPIN-RESONANZ (ESR) .....	82
<b>4. EIGENE ERGEBNISSE .....</b>	<b>85</b>
4.1 GAN NANOPARTIKEL AUS GALLIUMAZIDEN .....	85
4.2 PULVERDIFFRAKTOMETRIE .....	92
4.2 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN (TEM) .....	117
4.3 ELEKTRONENSPINRESONANZ UNTERSUCHUNGEN (ESR) .....	123
4.4 FESTKÖRPER-NMR UNTERSUCHUNGEN (F-NMR) .....	133
4.5 PHOTOLUMINESZENZ UNTERSUCHUNGEN (PL, PLE) .....	140
4.6 EXPERIMENTALTEIL .....	154
<b>5. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>158</b>
<b>6. ANHANG .....</b>	<b>160</b>
6.1 DEFEKTE .....	160
6.1.1 Punktdefekte (0-dim. Defekte) .....	160
6.1.2 Versetzungen (1-dim. Defekte) .....	166
6.1.3 Planare Baufehler (2-dim. Defekte) .....	170
6.1.4 Volumendefekte (3-dim. Defekte) .....	181
6.2 DEHNUNG UND SPANNUNG IM HEXAGONALEN KRISTALLSYSTEM .....	182
6.3 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN HALBLEITER .....	184
6.3.1 Elektronen im Festkörper .....	184
6.3.2 Direkte und indirekte Halbleiter .....	196
<b>7. PUBLIKATIONEN UND VORTRÄGE .....</b>	<b>197</b>
<b>8. LITERATUR .....</b>	<b>201</b>

## 1. Einleitung und Problemstellung

Elektronische Bauelemente auf Halbleiterbasis sind heutzutage aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Halbleiter, insbesondere Verbindungshalbleiter, finden eine immer größer werdende Anwendung in der Technik und werden in den kommenden Jahren weiter an Bedeutung gewinnen.

Verbindungshalbleiter sind strukturell meist recht simpel aufgebaut und setzen sich aus mindestens zwei oder mehreren chemischen Elementen zusammen und sind inzwischen Kernstück vieler optoelektronischer Anwendungen. Von Leuchtdioden (LED) für Computerbildschirme und Großwerbetafeln über Laser für CD-/DVD-Player bis hin zu Solarzellen reicht deren kommerzielles Potential. Besonders hervorzuheben gegenüber anderen Materialien haben sich Kombinationen aus der Gruppe-3 (B, Al, Ga, In) mit Elementen der Gruppe-5 (N, P, As). In der Literatur wird die gesamte Klasse dieser Halbleiter, die Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten sind, als Gruppe III/V-Verbindungen abgekürzt. Eine große Rolle spielen dabei seit einigen Jahren die Verbindungen der Gruppe-3 Nitride EN (E = Al, Ga, In) und deren ternäre Mischkristalle. Die Bandlücken dieser Verbindungen decken den ganzen sichtbaren Bereich des Spektrums ab und reichen sogar bis in den UV Bereich hinein.



**Abb. 1:** Gitterparameter und Bandlücken der  $\alpha$ -Modifikationen von Gruppe III-Nitriden (Verbindungslinien stellen die Mischkristallreihen dar) im Vergleich zu anderen wichtigen Halbleitermaterialien.

Die Bandlücken variieren zwischen 1,9 eV (InN; eine neuere Arbeit gibt 0,8 eV an<sup>[150]</sup>) bis 6,2 eV (AlN) und die möglichen Mischkristalle decken im Vergleich zu anderen Halbleitern den sichtbaren Bereich zu einem erheblichen Teil ab. Dadurch ist die Herstellung von optoelektronischen Bauelementen mit einem Großteil des sichtbaren Farbspektrums möglich. Leuchtdioden auf III/V-Basis (GaN) wurden erstmals 1971 hergestellt, ohne jedoch zufriedenstellende Leistungen im Vergleich zu damals existierenden LEDs zu erbringen<sup>[1]</sup>. Die erste p-n-LED mit vergleichsweise besseren Eigenschaften als LEDs auf SiC-Basis wurde 1991 der Öffentlichkeit präsentiert<sup>[2]</sup>. Kurze Zeit später hat die japanische Firma *Nichia Chemical Industries Ltd.* die erste kommerziell gehandelte blaue LED (mit  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  als lichtemittierender Schicht) auf den Markt gebracht<sup>[3]</sup>. Seitdem wurden viele Anwendungen von LEDs auf Verbindungshalbleiterbasis realisiert. Geringer Stromverbrauch, hohe Effizienz und lange Lebenszeiten (>10 Jahre) zeichnen diese Bauteile aus. Technologische Verbesserungen brachten inzwischen blaue Leuchtdioden mit einer Leuchtkraft von mehr als 10 cd hervor<sup>[4]</sup>. Diese basieren auf SQW-Strukturen (*single quantum well*), deren aktive lichtemittierende Schicht  $\text{In}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{N}$  nur 30 Å dick ist und zwischen einer p- $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ - und

n-GaN-Schicht eingebettet ist (*double heterojunction*). Die sehr dünne Schicht läßt es zu, auch sehr hohe Indium-Gehalte in dem Mischkristall unterzubringen, ohne große Defektdichten durch Gitterfehlpassung zu produzieren. Durch die unterschiedlichen Indium-Gehalte wird die Bandlücke entsprechend Abb. 1 verändert. Die Effizienz dieser LED ist sehr hoch, da ihr Aufbau eine hohe Ladungsträgerrekombination innerhalb der dünnen Schicht bedingt.

Durch die Kombination der Farben rot, grün und blau lassen sich auch weiße LEDs realisieren. Mit deren Hilfe können Raum- und Straßenbeleuchtungen produziert werden als Ersatz für Glühlampen oder Leuchtstoffröhren. Durch die Verfügbarkeit violetter bzw. blauer LEDs wurden aber auch alternative Methoden zur Erzeugung der Grundfarben blau, grün und rot entwickelt. Im sogenannten *LUCO-Prozeß* (*luminescence conversion*) wird ein Medium aus anorganischem Material (YAG –  $Y_3Al_5O_{12}$ ) mit intensivem blauen Licht bestrahlt<sup>[5]</sup>. In dem Material befinden sich Lumineszenzcentren ( $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  oder  $Cr^{3+}$ ), die zusammen rotes Licht emittieren, das sich mit dem blauen LED-Licht zu weißem Licht überlagert.

Neben Leuchtdioden sind Laserdioden (LD) eine wichtige optoelektronische Anwendung. Das Einsatzgebiet der LD ist vielfältig. Sie kommen in CD/DVD-Playern, Kopierern, Scannern und vielen anderen Geräten zum Einsatz. LD müssen eine schmalbandige Emission aufweisen, deren Wellenlänge letztlich die mögliche Speicherdichte von Daten bestimmt. Grundsätzlich gilt: Je kürzer die Wellenlänge, desto mehr Daten können auf der gleichen Fläche gespeichert werden. Die erste kommerzielle blaue Laserdiode auf III/V-Basis wurde von *Nichia* erstmals 1997 vorgestellt<sup>[6]</sup>. Sie basiert auf einer MQW-Struktur (*multi quantum well*), wodurch eine sehr hohe Lasereffizienz erreicht wurde.

Die fortschreitende Entwicklung hin zu immer kleineren Halbleiterstrukturen wurde in den letzten Jahren sehr intensiv vorangetrieben. Mit der Verkleinerung einhergehend wird die Bewegungsfreiheit der Elektronen im Kristallverband immer stärker eingeschränkt. Man spricht vom sogenannten *quantum confinement*. Je nach der Anzahl eingeschränkter Dimensionen eines Kristalls unterscheidet man zweidimensionale Quantenfilme (*quantum wells*), eindimensionale Quantendrähte (*quantum wires*) oder nulldimensionale Quantenpunkte (*quantum dots*). Halbleiterdrähte und andere Strukturen mit einer ausgeprägten Morphologie im Nanometerbereich sind Gegenstand großer Forschungsanstrengungen. Ziel ist es, maßgeschneiderte elektronische Bauteile herzustellen, wie z.B. LEDs (InP)<sup>[7,8]</sup>, Transistoren (GaN)<sup>[9]</sup> oder Nanolaser (ZnO)<sup>[10,11]</sup>.

Neben der Zusammensetzung der III/V-Verbindungen hat der Anteil an intrinsischen Defekten einen wesentlichen Einfluß auf ihre physikalischen Eigenschaften. Generell

zeichnen sich III/V-Strukturen verglichen mit anderen Materialsystemen durch einen hohen Anteil an Kristallbaufehlern aus<sup>[12]</sup>. Dadurch wurde es technologisch schwieriger, entsprechende Bauteile in ausreichend hoher Qualität zu produzieren. Dies konnte aber letztlich aufgrund ihrer überragenden Eigenschaften ihren Einsatz nicht verhindern.

Die strukturellen Eigenschaften von GaN-Halbleiternanoteilchen stehen im Zentrum dieser Arbeit und sollen charakterisiert werden. Im Kontext der strukturellen Gegebenheiten werden ihre optischen Eigenschaften diskutiert.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Halbleiter

Die Einordnung der elektrischen Eigenschaften von Halbleitern in die unterschiedlichen Ausprägungen anderer Stoffklassen kann anschaulich mittels des Energiebändermodells (siehe Anhang 6.3.1) erklärt werden. Tabelle 1 gibt die wesentlichen Unterschiede zu den Stoffklassen der Metalle und den Isolatoren wieder.

Zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband existiert eine Energielücke, die sog. Bandlücke. Leitfähigkeit bedeutet im Bändermodell, daß den Elektronen Energie zugeführt wird, sie also in ein höheres energetisches Niveau angehoben werden. Im allgemeinen ist die Bandlücke von kleinen Energiezufuhren nicht zu überbrücken. Damit Strom fließen kann, müssen innerhalb eines Bandes energetische Zustände unbesetzt sein, so daß ein entsprechend höheres Niveau zur Verfügung steht. Ist nun das Valenzband vollständig besetzt und das Leitungsband unbesetzt kann kein Strom fließen und das Material ist ein Isolator.

Bei den Metallen ist das Valenzband nur bis zur Hälfte gefüllt (vergl. Tabelle 1), für den Energiezuwachs durch ein elektrisches Feld stehen genügend viele erlaubte Niveaus für Elektronen bereit und Strom kann fließen. Metalle mit mehr als einem Valenzelektron verfügen zudem über sich überlappende Energiebänder, wodurch die Leitfähigkeit noch erhöht wird.

Halbleiter zeichnen sich durch besondere elektrische Eigenschaften aus. Wie bei den Isolatoren ist das Valenzband gefüllt (bei  $T=0$  K), die Energielücke ist allerdings so klein (wenige Zehntel eV), daß durch Elektronenanregung (z.B. thermisch) eine merkliche Anzahl von Elektronen diese Energielücke überwinden kann. Das Elektron im Leitungsband findet nun viele unbesetzte energetische Niveaus vor, um sich bewegen zu können. Liegt ein äußeres elektrisches Feld an dann kann sich das Elektron bewegen (Elektronenleitung) – Strom fließt. Den Prozeß der Erzeugung von quasi freien Ladungsträgern durch Anregung von Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband nennt man Eigenleitung, den Halbleiter selbst *Eigenleiter* oder *intrinsischen* Halbleiter. Durch das Überwinden der Energielücke hinterläßt das Elektron im Valenzband ein positives geladenes Loch, das nun seinerseits zum Stromfluß beitragen kann (*Löcherleitung*).

Man unterscheidet zwischen Elektronenhalbleitern, deren Ladungstransport durch Elektronen erfolgt, und Ionenhalbleitern, die Ionen als Ladungsträger nutzen. Technisch wichtig sind Elektronenhalbleiter, die noch nach ihrer Zusammensetzung eingeteilt werden können:

1. Elementhalbleiter (Si, Ge)
2. Verbindungshalbleiter (binär: GaAs, GaN, CdS; ternär: AlGaN, InGaN)
3. Organische Halbleiter (Anthrazen, Benzen)

Eine Sonderstellung nehmen die Verbindungshalbleiter ein. Im Gegensatz zu den Elementhalbleitern ist die Bandlücke dieser Gruppe wesentlich größer und beträgt z.B. für AlN 6,2 eV. Man nennt diese Gruppe folgerichtig auch *wide bandgap semiconductors*.

Sind Störstellen im Kristall (er wird dazu mit geeigneten Fremdatomen „dotiert“), dann besetzen sie Zustände in der Bandlücke nahe dem Leitungsband, in das mit kleinem Energieaufwand Elektronen abgegeben werden (*Donatoren*). Man beobachtet bei endlichen Temperaturen eine erhöhte Ladungsträgerdichte im Leitungsband, die dort für den Stromfluß sorgt (mit Elektronen als *Majoritätsladungsträger* und Löchern als *Minoritätsladungsträger*), oder es gibt dicht über dem Valenzband liegende Zustände, die Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen (*Akzeptoren*). Dies führt zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte im Valenzband (mit pos. Löchern als *Majoritätsladungsträger*). Die Leitung im Valenzband erfolgt dann über die Bewegung der Löcher (*Defektelektronenleitung*). In jedem Fall ist die Anregungsenergie gering, sie kann über ein elektrisches Feld, Wärme oder den Photoeffekt erfolgen.

**Tabelle 1:** Bandschema anorganischer Materialien.

Valenzelektronen $n_e$	1 oder ungeradzahlig	Geradzahlig			
Bänder Struktur	Valenzband halb gefüllt	Valenzband (nahezu) gefüllt			
		Bänder überlappen			
		Ja	Nein		
Stoffklasse	Metalle	Mehrwertige Metalle	Isolator, reiner Halbleiter	Dotierte Halbleiter mit	
				Donatoren (n-Leiter)	Akzeptoren (p-Leiter)
Beispiel	Na, K	Ca, Mg ( $n_e=2$ )	C (Diamant), Si, Ge ( $n_e=4$ )	Si ( $n_e=4$ ) P ( $n_e=5$ )	Si ( $n_e=4$ ) B ( $n_e=3$ )
Leitungsband					
Valenzband					
Absorption	Absorbiert alle Frequenzen (undurchsichtig)		Absorbiert im UV	Absorbieren im Sichtbaren (undurchsichtig)	
$\Delta E$	0		>0,7 eV	<0,7 eV	
Leitfähigkeit	Mit steigender Temperatur abnehmend, durch zunehmende Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Gitterschwingungen		Mit steigender Temperatur zunehmend, weil die Besetzung des Leitungsbandes thermisch angeregt wird (Boltzmannverteilung um die Fermikante)		

Die Abb. 2 gibt schematisch die energetischen Niveaus für n- und p- Dotierungen wieder.

**Abb. 2:** Qualitative Lage der Grundzustandsniveaus von Donatoren und Akzeptoren in Bezug auf die Unterkante des Leitungsbandes  $E_L$  bzw. die Oberkante des Valenzbandes  $E_V$ .  $E_a$  entspricht der Lage des Akzeptorniveaus und  $E_d$  der Lage des Donatorniveaus in der Bandlücke.

Im Falle des Donators nehmen die Valenzelektronen an den kovalenten Bindungen zu den benachbarten Atomen teil, das überschüssige Elektron ist nur schwach an das Donoratom gebunden und kann schon bei kleinen Temperaturen angeregt bzw. ionisiert, also in das Leitungsband angehoben werden. Analog gilt für ein Akzeptoratom, daß schon bei kleinen Temperaturen ein Elektron aus dem Valenzband die kovalente Bindung komplettieren kann und so ein schwach gebundenes Loch bzw. durch Ionisation ein zusätzliches freies Loch im Valenzband erzeugt wird.

Der Radius der Störstellenbahn beträgt ca. 10 Gitterabstände bzw. das schwach gebundene Elektron oder Loch ist über die Gitteratome *verschmiert*. Aus FIR-Absorptionsspektroskopie-Experimenten bei tiefen Temperaturen ermittelt man die energetischen Abstände der Donatorniveaus bzw. der Akzeptorniveaus.

Im Vergleich zu den Bandlücken sind die Störstellenabstände im Allgemeinen klein. Man nennt diese auch *flache Störstellen*. Tiefer sitzende Defekte (*tiefe Störstellen*) sind schwerer bzw. praktisch gar nicht thermisch zu ionisieren und erhöhen die Ladungsträgerdichten nicht.

## 2.2 Halbleiternanoteilchen

Die Halbleitertechnik stößt durch immer weitere Miniaturisierung der Bauelemente inzwischen deutlich in den Bereich unter 100 nm vor. Durch die immer weiter steigende Transistordichte auf heutigen Halbleiterchips wird eine zunehmende Leistungsfähigkeit der Bauelemente erreicht. Noch immer hat das Postulat von Gordon Moore Gültigkeit, wonach sich die Transistordichte auf einem Halbleiterbaustein alle 18 Monate verdoppelt<sup>[13]</sup>. Allerdings wird dieses „Gesetz“ an physikalische und technische Grenzen stoßen und eine weitere Miniaturisierung heutiger Bauelementstrukturen verhindern. Um weiter höhere Leistung auf noch kleineren Flächen zu realisieren, müssen neue Bauelementstrukturen auf Basis von nanostrukturierten Materialien mit quantenmechanischen Wirkprinzipien eingeführt werden.

Unter nanostrukturierten Materialien versteht man generell Teilchen, die eine Kristallitgröße von unter 100 nm besitzen. In den letzten Jahren sind diese durch ihre ungewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften immer stärker in das Blickfeld materialwissenschaftlicher Forschungsarbeiten gerückt<sup>[14,15,16,17,18,19]</sup>. Nanostrukturierte Halbleiter, deren Größe unter ca. 20 nm liegen, zeigen aufgrund von Quantisierungseffekten durch die räumliche Begrenzung der Ladungsträger nichtlineare optische Eigenschaften (sogenannter *quantum confinement effect*)<sup>[20,21]</sup>.

Es können zwei Arten von Effekten unterschieden werden, die durch die Nanostruktur hervorgerufen werden: Erstens Größeneffekte, insbesondere der sogenannte Größenquantisierungseffekt (*quantum size effect*), demzufolge die elektronische Struktur des Volumenmaterials durch eine Serie diskreter elektronischer Niveaus ersetzt wird und zweitens Oberflächeneffekte, welche wegen der enorm gesteigerten spezifischen Oberfläche der Partikel wichtig werden. Die Atome an der Oberfläche weisen eine gestörte Koordinationssphäre auf und haben ungesättigte Bindungen (*dangling bonds*). Dadurch sind vielfältige Oberflächenreaktionen und –modifikationen möglich.

Je nach Art der Synthese können zusätzliche Effekte wie Stress oder Polarisation erfolgen. Auch diese Effekte sind für die Qualität und die Eigenschaften des Materials zu beachten.

Während die Größeneffekte wichtig sind, um die elektronischen und physikalischen Eigenschaften zu beschreiben, spielt die Oberfläche bzw. Grenzfläche eine wichtige Rolle für chemische Prozesse, insbesondere in Verbindung mit der heterogenen Katalyse.

### 2.2.1 Größenquantisierungseffekt

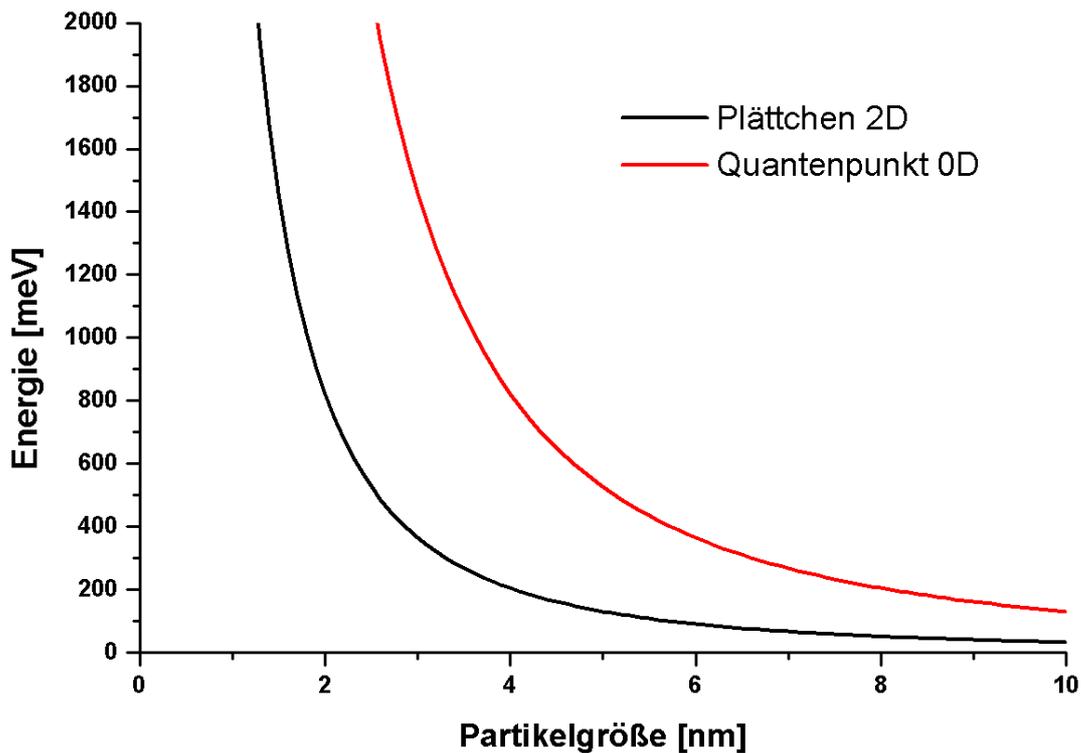
Die elektrischen Eigenschaften makrokristalliner Halbleiter ( $> 100$  nm) können durch das Bändermodell erklärt werden (siehe Anhang 7.1.1). Die große Anzahl an Atomen führt zur Ausbildung von Molekülorbitalen, die sich zu Bändern überlagern. Bei 0 K besetzen die Elektronen die energetisch niedrigen Zustände im Valenzband, während die energetisch höheren Zustände im Leitungsband unbesetzt bleiben. Beide Bänder werden durch die Energie der Bandlücke ( $E_g$ ) voneinander getrennt. Elektronen können aus dem Valenzband in das Leitungsband durch Anregung gelangen. Das Elektron im Leitungsband läßt dabei ein positives Loch im Valenzband zurück. Die Elektronen und Löcher sind die Ladungsträger des Stromtransports im Halbleiter und ihre Konzentration und ihre Beweglichkeit bestimmen die Leitfähigkeit des Materials. Mitunter können sich Elektronen und Löcher zu Quasiteilchen, sogenannten *Exzitonen* (aufgebaut wie ein einfaches Wasserstoffatom und durch Coloumb-Kräfte aneinander gebunden), zusammenfinden und sich als *Wannier Exzitonen* durch den Kristall bewegen. Der Bohrsche Radius ( $a_B$ ) des Exzitons kann nach folgender Gleichung beschrieben werden:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0 e^2} \epsilon_\infty \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) = a_0 \epsilon_0 \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei  $a_0, \epsilon_\infty$  der Bohrsche Radius des Wasserstoffatoms (0,529 Å) und die Dielektrizitätskonstante des Mediums und  $m_e^*, m_h^*$  die effektiven Massen (Einheit  $m_0$ ) der Elektronen bzw. der Löcher sind.

Der Größenquantisierungseffekt tritt auf, wenn die Ladungsträger eines Materials räumlich stark eingegrenzt werden (*confinement*). Dies ist der Fall, wenn der Teilchenradius kleiner als der Bohrsche Exzitonenradius ist. Für GaN wird in der Literatur ein Wert von 2,5 nm für  $a_B$  angegeben<sup>[22,23]</sup>. Die Begrenzung des Partikels wirkt wie eine Potentialbarriere für die Ladungsträger, und es bilden sich energetisch quantisierte Zustände aus, man spricht vom sogenannten *quantum confinement*. Je nach der Anzahl eingeschränkter Dimensionen eines Kristalls unterscheidet man zweidimensionale Quantenfilme (*quantum wells*), eindimensionale Quantendrähte (*quantum wires*) oder nulldimensionale Quantenpunkte (*quantum dots*). Der Effekt beeinflusst die Bandlücke eines Halbleiternanoteilchens und

vergrößert diese, so daß bei entsprechender Anregung durch die größere Bandlücke energiereichere Lichtquanten emittiert werden, was zu einer Blauverschiebung der Emission führt. Die Energie, um die sich die Bandlücke vergrößert, wird *confinement* Energie genannt und hängt von der Größe und Form des Teilchens ab (siehe Abb. 3).



**Abb. 3:** Energiegewinn durch Größenquantisierungseffekt in Abhängigkeit von der Teilchenform.

Auf der Grundlage der Theorie der effektiven Massen konnte schon früh, z.B. für CdS-Nanopartikel, näherungsweise das optische Verhalten beschrieben werden<sup>[24,25,26]</sup>. Die Energieverschiebung kann nach folgender Formel, unter Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung, wiedergegeben werden:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8} \left( \frac{1}{m_x d_x^2} + \frac{1}{m_y d_y^2} + \frac{1}{m_z d_z^2} \right), \quad \text{Gleichung 2}$$

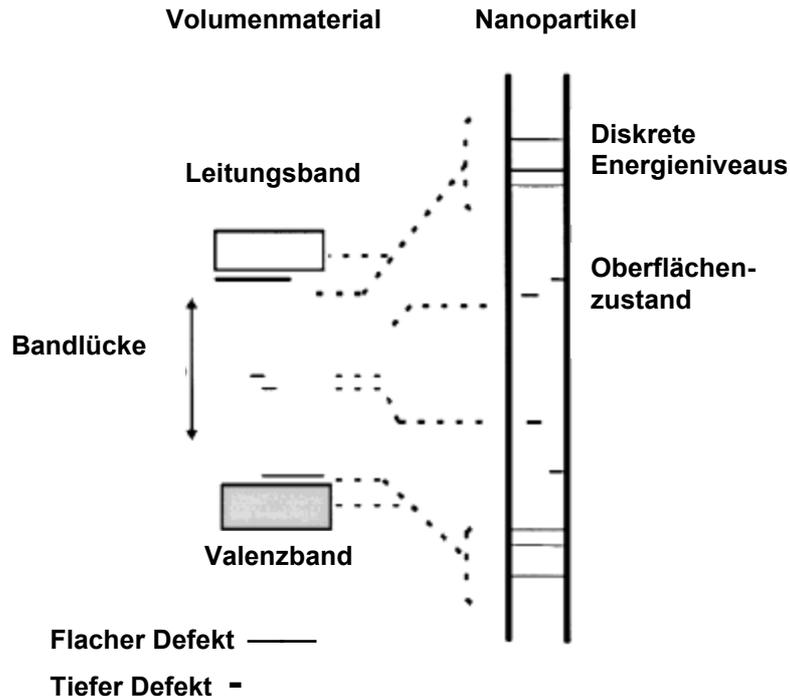
wobei  $m_x, m_y, m_z$  die effektiven Massen und  $d_x, d_y, d_z$  die jeweilige Größe des Partikels in der entsprechenden Raumrichtung darstellen. Für den Fall eines Plättchens wird nur eine Raumrichtung von der Quantisierung betroffen, die beiden anderen bleiben unverändert. Für Quantenpunkte ergibt sich ein dreidimensionales confinement, das sich, im Vergleich zu den Plättchen (siehe Abb. 3), in einer erheblich stärkeren Energieverschiebung äußert. Andere Fälle, die zwischen dem dreidimensionalen und dem eindimensionalen confinement liegen, wie z.B. Quantendrähte, finden sich zwischen den beiden Kurven wieder. Der Effekt wurde für GaN berechnet, mit effektiven Massen  $0,22 m_0$  für Elektronen und  $1,1 m_0$  für Löcher. Die effektive Masse für die Raumrichtung z.B.  $x$  ergibt sich wie folgt:

$$\frac{1}{m_x} = \frac{1}{m_{e,x}} + \frac{1}{m_{h,x}}$$

Gleichung 3

Die Energiedifferenz bei kleinen Teilchen verglichen mit Volumenmaterial kann somit sehr groß werden und läßt sogenanntes *band gap engineering* zu. Dabei wird der Größenquantisierungseffekt technologisch genutzt, um noch energiereichere Emissionen anwenden zu können.

Der Größenquantisierungseffekt hat aber noch weitere Folgen. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt auch die Anzahl energetischer Zustände im Valenz- und Leitungsband ab. Durch die immer geringere Anzahl überlappender Atomorbitale treten diskrete Energiezustände auf, wodurch das Nanoteilchen hinsichtlich seiner elektronischen Struktur einen Platz zwischen Molekülen und Volumenmaterial einnimmt.



**Abb. 4:** Vergleich der elektronischen Struktur eines Nanoteilchens mit makroskopischen Partikeln.

Die elektronische Struktur von makroskopischen Teilchen (siehe Abb. 4) weist neben der Bandlücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband noch Zustände dazwischen auf. Diese Störstellen, hervorgerufen durch Defekte wie z.B. dotierte Atome, beeinflussen die optischen und elektronischen Eigenschaften maßgeblich. Bei Nanopartikeln ändern sich nicht nur die energetischen Verhältnisse für die Bandlücke, sondern auch die für diese Defekte, wodurch sich generell unterschiedliche optische und elektronische Eigenschaften einstellen. Durch die wesentlich größere Oberfläche im Verhältnis zum Kern eines Nanoteilchens werden die elektronischen Eigenschaften oberflächennaher Atome sehr wichtig. Generell kann festgestellt werden, daß die Bindungsverhältnisse oberflächennaher Atome unterschiedlich zu denen im Kern des Teilchens sind. Dadurch können zusätzliche Niveaus in der energetischen Struktur ausgebildet werden (*Oberflächenzustände*), die z.T. dramatisch die optischen Eigenschaften verändern<sup>[27]</sup>. Aus empirischen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß diese Oberflächenschicht ca. 5 bis 15 Atomabstände dick ist und den Kern des Nanoteilchens umgibt, der Bindungsverhältnisse wie im Volumenmaterial vorweist<sup>[28]</sup>. Für Verbindungen mit einer Bindungslänge von ca. 2 Å ergibt dies bei einem hypothetischen kubischen Teilchen von 1 nm Durchmesser ( $5 \times 5 \times 5 = 125$  Atome), daß alle Atome „oberflächennah“ sind und deutlich unterschiedliche Bindungsverhältnisse zeigen. Nimmt

man optimistisch an, daß die Oberflächenschicht nur 5 Atomabstände dick ist, dann ergibt sich für Teilchen bis 13,3 nm Kantenlänge ein signifikanter Beitrag zu den optischen Eigenschaften jener Partikel (entsprechend einem Oberflächenanteil von  $\geq 15\%$ ). Die unterschiedliche Herkunft aller Zustände in der elektronischen Struktur von Nanopartikeln spiegelt sich auch wider in unterschiedlichen Lebenszeiten der entsprechenden Lumineszenzvorgänge.

### 2.2.2 Spannungseffekt

Je nach eingesetzter Syntheseart für die Nanopartikel werden z.T. deutliche Effekte durch die Verzerrung (*Strain*) der Gittermetrik der Verbindungen beobachtet. Diese Verzerrungen werden hervorgerufen durch Spannungen (*Stress*), denen die Struktur ausgesetzt ist. Von Quantenpunkten, die durch MBE-Prozesse oder MOCVD-Experimente auf Substraten aufgewachsen wurden, konnten teilweise erhebliche Spannungen beobachtet werden, wenn zwischen den Quantenpunkten und dem Gitter des Substratmaterials große Unterschiede in der Gittermetrik und in ihrem thermischen Ausdehnungsverhalten bestehen<sup>[29]</sup>. Dies ist das klassische Problem bei der Erzeugung von z.B. dünnen epitaktischen GaN-Schichten und setzt sich bei der Erzeugung von Nanopartikeln konsequent fort. Der auftretende Stress ist bei diesem Materialsystem meist biaxialer kompressiver Natur. Dies bedeutet, daß eine Raumrichtung, z.B. bei Saphirsubstraten, kompressive Spannungen erfährt [*a*], während die dazu orthogonale Raumrichtung [*c*] eine Elongation erfährt (siehe Anhang 6.2). Die Verschiebung der Bandlücke zu größerer Energie wird beobachtet und kann nach folgender Formel abgeschätzt werden (unter Vernachlässigung von Scherspannung)<sup>[30,31]</sup>:

$$\Delta E_g = (2\alpha + \beta q)\varepsilon_1 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{2\alpha}{q} + \beta\right)\varepsilon_3 \quad \text{Gleichung 4}$$

mit

$$q = -2C_{13}/C_{33}, \quad \text{Gleichung 5}$$

wobei  $C_{13}$  und  $C_{33}$  elastische Konstanten sind und  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_3$  die Komponenten des Straintensors darstellen. Die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  stehen für die Deformationspotentiale des Leitungs- und Valenzbandes. Die Werte für  $(2\alpha + \beta q)$  liegen zwischen  $-6$  eV und  $-12$  eV<sup>[32,33]</sup>

in Abhängigkeit von  $q$ , das zwischen  $-0,51$  und  $-0,6$  liegt<sup>[34]</sup>. Die Werte für die Aufweitung der Bandlücke können demnach bis zu mehrere Zehntel eV betragen und sind damit von signifikanter Größe.

Dagegen spielen Gitterverzerrungen, ausgelöst durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und aufgewachsener Schicht, nur eine untergeordnete Rolle. Für Saphir als Substratmaterial und GaN ergibt sich ein resultierender kompressiver Strain von  $0,002\%$  für Ausdehnungskoeffizienten<sup>[12,35]</sup>  $\Delta a/a = 5,59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (GaN) und  $\Delta a/a = 4,20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>[36]</sup>. Die dadurch bewirkte Änderung der Bandlücke beträgt lediglich  $20 \text{ meV}$  (Blauverschiebung).

### 2.2.3 Polarisierungseffekt

Der Polarisierungseffekt bewirkt im Gegensatz zu den zuvor genannten eine Rotverschiebung der Emission und ist aufgrund seiner technischen Bedeutung Gegenstand vieler Untersuchungen<sup>[37,38]</sup>. Man unterscheidet spontane Polarisation und Polarisation durch den Piezoeffekt (durch Strain hervorgerufen). Beiden gemeinsam ist die Tatsache, daß sie sehr starke elektrische Felder erzeugen und sich zudem gegenseitig aufsummieren. Die Auswirkung der Rotverschiebung kann durchaus zum bestimmenden Faktor für die optischen Eigenschaften von GaN-Nanopartikeln werden, denn der Effekt kann Rotverschiebungen von mehreren eV verursachen<sup>[39]</sup>. Man muß dabei aber berücksichtigen, daß große Werte für Gitterverzerrungen vorwiegend für sehr dünne epitaktische Schichten beobachtet werden, während pulverförmige Proben stets wesentlich geringere Gitterverzerrungen aufweisen.

### 2.2.4 Synthese

Die Synthese von Nanopartikeln kann durch konventionelle Verfahren wie z.B. MBE oder MOCVD erfolgen, wie sie zur Erzeugung von dünnen epitaktischen Schichten genutzt werden. Für Gruppe III-Nitride wurde MBE häufig mit Stickstoffplasma<sup>[40,41,42,43,44,45,46]</sup> oder Ammoniak<sup>[47,48,49]</sup> als Stickstoffquelle eingesetzt, und die erhaltenen Nanopartikel wiesen gedrungene pyramidale Form oder scheibenförmige Gestalt auf. MOCVD-Experimente nutzen Trimethylgallium und Ammoniak als Stickstoffquelle, und die ersten Nanopartikel wurden auf  $6\text{H-SiC}$  abgeschieden<sup>[50]</sup>. Andere Gruppen nutzten  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (mit  $x < 0,2$ ) als

Substratmaterial zur Abscheidung von GaN<sup>[51,52,53,54]</sup>. Neben diesen Verfahren existieren auch noch Laser-Ablationstechnik<sup>[55]</sup> und das Hochfrequenz-Sputtern<sup>[56]</sup> als mögliche Syntheserouten.

Die Synthese von Nanopartikeln kann auch durch gesteuerte Nukleation bzw. Kristallisation in präformierten organischen oder anorganischen Matrizen wie z.B. Zeolithen oder Mizellen, erfolgen<sup>[57,58,59,60,61,62]</sup>. Einen gänzlich anderen Weg eröffnen Pyrolyseverfahren (siehe Kapitel 4.1). Dabei wird ein gallium- und stickstoffhaltiges Molekül thermisch zersetzt und als Reaktionsprodukt verbleibt GaN in Form von nanoskaligen Pulvern (Quantenpunkte, Nanodrähte)<sup>[63,64,65,66,67,68,69,70,71]</sup>. In der Regel bestehen die Produkte aus hexagonalem  $\alpha$ -GaN. Ein Syntheseweg für nanokristallines kubisches  $\beta$ -GaN ist z.B. die thermische Zersetzung von Cyclotrigallazan ( $\text{H}_2\text{GaNH}_2$ )<sub>3</sub><sup>[72]</sup>.

Idealerweise liegen die Teilchen monodispers und nicht agglomeriert vor. Ein Teilchen repräsentiert im Kern einen nanometergroßen Ausschnitt aus der entsprechenden Festkörperstruktur, es schließt sich eine Oberflächenschicht aus demselben Material an, die z.T. deutlich andere Bindungsverhältnisse aufweist, und die dann wiederum von einer Ligandsphäre oder Matrix aus adsorbierten Atomen und Molekülen umgeben ist. Diese Ligandsphäre hindert das Teilchen an weiterem Wachstum und schützt es vor Agglomeration oder reaktiven Spezies. Dabei gelten schmale Teilchengrößenverteilungen, möglichst defektfreie Kerne und definierte Oberflächenstrukturen als Qualitätskriterien für die erhaltenen Materialien.

Neuere Literatur zur Synthese von nanokristallinen GaN-Nanopartikeln:

- Hexagonales nanokristallines GaN konnte durch die Austauschreaktion von  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{NaN}_3$  gewonnen werden. Die Reaktion wurde bei 210 °C durchgeführt und lieferte Partikel von ca.  $\varnothing$  10 nm<sup>[73]</sup>.
- Durch Reaktion von gasförmigem Gallium mit Ammoniak in einem CVD-Reaktor bei 700 °C konnten Quantendrähte mit einem Durchmesser von 25 nm synthetisiert werden. Es wurde ein mit Nickel beschichtetes Silizium-Substrat verwendet, um die Reaktion katalytisch zu unterstützen<sup>[74]</sup>.
- Pyrolyse von Galliumdimethylamid  $\text{Ga}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$  mit Ferrocen unter Ammoniak-Atmosphäre. Es werden eindimensionale Strukturen (Nanorods) mit einer Länge von 3 – 30  $\mu\text{m}$  und einer Dicke von 15 - 70 nm erhalten<sup>[75]</sup>.

- Weitere eindimensionale Strukturen konnten durch hydride vapor-phase epitaxy (HVPE) erzeugt werden. Auf Saphir- oder Silizium-Substraten wird gasförmiges GaCl bei ca. 480 °C in einer Ammoniak-Atmosphäre zersetzt<sup>[76]</sup>.
- Thermische Zersetzung einer GaN-Schicht unter Hochvakuum bei 1050 °C. Als Reaktionsprodukt wurden Nanodrähte (Dicke < 50 nm) beobachtet<sup>[77]</sup>.
- Nanodrähte konnten durch MOCVD von Trimethylgallium mit Ammoniak auf Silizium- bzw. Saphir-Substraten (mit Ni, Fe oder Au beschichtet) zwischen 800 – 1000 °C abgeschieden werden. Die eindimensionalen Strukturen erreichten Durchmesser von 15 bis 200 nm<sup>[78]</sup>.
- GaN-Nanoröhren mit einem  $\varnothing$  von 30 - 200 nm (Wandstärke 5 – 50 nm) und einer Länge von mehreren  $\mu\text{m}$  wurden über ein Templatverfahren mittels ZnO-Nanodrähten dargestellt<sup>[79]</sup>.
- Ammonolyse einer Gallium-Lithium (10 % Li) Legierung bei 1000 °C unter Ammoniak-Atmosphäre. Mit dieser Methode wurden typische Kristallitgrößen von 2 – 8 nm dargestellt<sup>[80]</sup>.
- Durch solvothermale Reaktion von Gallium-cupferron  $\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3$  mit Hexamethyldisilazan (HMDS) in Toluol konnten hexagonale Nanopartikel mit einem Durchmesser von  $\sim 4$  nm erzeugt werden. Durch eine höhere Konzentration des Ga-Precursors konnten Partikel von bis zu 1  $\mu\text{m}$  erhalten werden. Reaktionen von Gallium-cupferron mit HMDS in Toluol (Beimengung von N-cetyl-N,N,N-trimethylammonium Bromid, CTAB) ergaben Partikel von  $\sim 2,5$  nm Größe, während  $\text{GaCl}_3$  mit HMDS in Toluol mit Beimengungen von CTAB Kristallite zwischen 5 und 15 nm erzeugte<sup>[81]</sup>.
- Nanopartikel von GaN und InGaN ( $\varnothing$  15 – 30 nm) wurden auf Silizium-Substrat mittels MOCVD durch Zersetzung von TMG in Ammoniak-Atmosphäre erzeugt. Die Strukturen hatten schichtartigen Charakter und setzten sich aus einer bis vier Lagen Nanopartikeln zusammen<sup>[82]</sup>.
- Nanodrähte aus hexagonalem GaN wurden an mit Nickel beschichteten Silizium-Substraten abgeschieden. In einem CVD-Reaktor wurde bei 910 °C gasförmiges Gallium mit Ammoniak zur Reaktion gebracht. Die Nanodrähte hatten  $\varnothing$  26 – 70 nm bei einer Länge von einigen  $\mu\text{m}$ <sup>[83]</sup>.
- GaN-Nanopartikel konnten auf einer AlN-Schicht durch ein MBE-Verfahren bei 750 °C abgeschieden werden. Die Schicht wurde von mehreren Lagen Nanopartikeln bedeckt<sup>[84]</sup>.

### 2.2.5 Anwendungen

Quantenpunkte verfügen über einige einzigartige Eigenschaften. Die elektronischen Zustände sind räumlich lokalisiert und vollständig quantisiert, vergleichbar mit einem einzelnen Atom. Dadurch ist die Zustandsdichte nahe der Bandkante dichter besetzt, im Vergleich zu Volumenmaterial (*bulk material*), 2D- oder 1D-Systemen, wodurch eine größere Chance für optische Übergänge vorliegt. Da die Ladungsträger stark lokalisiert sind, verringert sich auch das Risiko der Streuung an Defekten. Dadurch verringert sich die Anzahl nicht strahlender Rekombinationen, wodurch eine höhere Effizienz als Lichtemitter gegeben ist. Durch die Kombination dieser Eigenschaften mit der hohen thermischen Stabilität der Partikel werden Quantenpunkte für die Erzeugung zukünftiger Halbleiterbauelemente sehr interessant.

Die Anwendungsmöglichkeiten von Nanopartikeln sind äußerst vielfältig und haben, z.B. für GaN, zum Teil ein erhebliches Marktpotential:

- Auf der Basis von n-leitenden CdSe-Nanopartikeln und p-leitenden Polymerschichten (PPV, p-paraphenylene vinylene) konnte ein organisch/anorganisches Elektrolumineszenz-System erstellt werden. Die Emission konnte durch die Größe der Partikel beeinflusst werden<sup>[85]</sup>.
- CdSe-Nanokristalle (Oberfläche mit TOPO besetzt) unterschiedlicher Größe sind zusammen mit dünnen Halbleiterfilmen synthetisiert worden und durch die Wahl der Größe der Partikel wurde auch hier die Wellenlänge der Lumineszenz eingestellt<sup>[86,87]</sup>.
- Eine weitere optoelektronische Anwendung sind Kompositmaterialien aus Nanopartikeln und Polymeren, die nichtlineare optische Effekte zeigen<sup>[88,89]</sup>.
- Festkörperlaser auf der Basis von Metallchalkogeniden Nanopartikeln (CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe) wurden theoretisch beschrieben<sup>[90]</sup>. Auch hier spielt die Größe der Partikel zur Einstellung der gewünschten Wellenlänge die entscheidende Rolle.
- Der Einelektronentransistor (*SET, single electron transistor*), der zum Schalten zwischen logisch 0 und 1 lediglich ein Elektron benötigt, wurde hergestellt<sup>[91]</sup>. Mit Hilfe solcher Bauelemente können in Zukunft noch wesentlich leistungsfähigere logische Schaltungen realisiert werden.
- Mikrodisplays auf der Basis von CdSe und CdTe wurden elektrochemisch hergestellt<sup>[92]</sup>.
- Nanopartikel können durch ihre große Oberfläche im Vergleich zu ihrer Größe in der Katalyse eingesetzt werden<sup>[93,94,95]</sup>.

- Als chemischer Sensor (empfindlich für H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, organische Moleküle) kann nanoskaliges TiO<sub>2</sub> genutzt werden<sup>[96,97,98]</sup>.
- Solarzellen (Grätzelzelle) auf der Basis von Farbstoff, der adsorbiert auf nanokristallinem TiO<sub>2</sub> vorliegt, wurden beschrieben<sup>[99,100]</sup>.
- In der Medizin werden Nanopartikel als Kontrastmittel genutzt<sup>[101,102]</sup>. Eine weitere Anwendung für Nanopartikel ist z.B. als Trägermaterial für Arzneimittel<sup>[103]</sup>.

Gegenwärtig werden große Anstrengungen unternommen, um neue Konzepte zur Herstellung von nanoskaligen elektronischen Bauelementen zu entwickeln. Angetrieben wird diese Entwicklung durch die neuen Möglichkeiten, die sich durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren (*carbon nanotubes*) und Quantendrähten aus Halbleitermaterialien ergeben.

### 2.3 Realstruktur und Defekte

Neben der Teilchengröße zählen noch einige weitere strukturelle Eigenschaften zum Definitionsbereich der Realstruktur. Die Unterscheidung Struktur – Realstruktur kann recht einfach gehandhabt werden<sup>[104,105]</sup>.

Zum Themenbereich der Struktur gehört die regelmäßige dreidimensionale Anordnung der Atome unter Ausbildung einer Fernordnung. Dies ist das wesentliche Merkmal des kristallinen Zustandes. Dahinter stehen alle ihre Variationen, angefangen bei Ionen- und Molekülstrukturen bis hin zu höchst komplexen Proteinstrukturen.

Realstruktur beschreibt nun alle Abweichungen von dieser Ordnung. Schon ein einfaches Beispiel verdeutlicht diesen Sachverhalt. Kristalle mit einer Reinheit von 99.9999 %, besitzen bei  $10^{23}$  Atomen im Kristall und einer Kantenlänge von  $1 \text{ cm}^3$  schon  $10^{17}$  Fremdatome. Allein schon die große Anzahl, die die räumliche Ordnung stört, belegt die Bedeutung für die Eigenschaften eines Kristalls. Weiterhin wird die Ordnung durch die Oberfläche, die den Kristall ebenmäßig begrenzt, gestört. Sämtlichen Kristallbegrenzungen ist gemeinsam, daß hier die dreidimensionale Anordnung der Atome abbricht und somit ist auch die Oberfläche als ein Realstrukturphänomen anzusehen.

Thermische Schwingungen der Atome um die Ruhelage im Kristallverband und Diffusionsvorgänge im Kristall selbst sind weitere Beispiele, wie die Ordnung der Struktur gestört wird. Prinzipiell zählen dazu alle Vorgänge, die mit der Bewegung von Atomen im Kristall zusammenhängen. Wachstum, Auflösung, Diffusion, Phasenumwandlung und andere Festkörperreaktionen sind davon betroffen.

Da die Eigenschaften der Kristalle, insbesondere Halbleiterkristalle, maßgeblich von deren Realstruktur beeinflusst werden, müssen die jeweiligen Effekte differenziert betrachtet werden. Prinzipiell spricht man von der *Kristallstruktur*, wenn die Elementarzelle und die Koordinaten der Atome gemeint sind und man bezieht sich damit auf die dreidimensionale Ordnung des kristallinen Zustandes. Die *Realstruktur* gibt die *Fehlordnung* von dieser Kristallstruktur wieder. Darin enthalten sind Begriffe wie *Störungen*, *Defekte* oder *Baufehler*, aber auch *Eigenfehlordnung*. Diese im thermodynamischen Gleichgewicht zugrundeliegende Fehlordnung läßt sich auch durch geschickteste Präparation nicht umgehen. Der Effekt der Eigenfehlordnung verhindert aber, daß eine vollständig unabhängige Betrachtung der Kristalleigenschaften ohne die Diskussion der vorliegenden Defekte durchgeführt werden kann. Von der *Idealstruktur* ist immer dann die Rede, wenn alle Fehlordnungen ausgegrenzt

werden sollen. Aber dieser Zustand *eines idealen Kristalls* ist nur von theoretischer Natur und kann nicht erzeugt werden.

Da die Gesamtheit aller Eigenschaften mehr oder weniger von der Realstruktur beeinflusst wird, ist die Untersuchung und Charakterisierung der Realstruktur ein sehr wichtiger Aspekt materialwissenschaftlicher Arbeit. Im Fall von Nanoteilchen fällt es der Kristallitgröße (inkl. Verteilung) zu, und damit einhergehend der sehr großen Oberfläche, der bestimmende Realstruktureffekt zu sein. Damit ist die Erzeugung sehr kleiner Teilchen ein Konzept für die Synthese von Materialien mit neuen Eigenschaften, das entscheidend auf Realstruktureffekte baut. Ein Überblick der unterschiedlichen Defekte und deren Nomenklatur ist im Anhang 6.1 wiedergegeben.

So gibt das Verständnis der Realstruktur dem Materialwissenschaftler ein Instrument in die Hand, mit dessen Hilfe Materialien für die jeweilige Anwendung angepaßt und optimiert werden können.

### 2.3.1 Defekte in Halbleitern

Wesentliches Merkmal von Halbleitermaterialien ist die Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen gezielt zu beeinflussen. Durch Verunreinigung (Dotierung) erzeugt man elektrische Zustände (Defekte) innerhalb der Energielücke. Man unterscheidet diese Zustände anhand ihres elektronischen Niveaus:

1. Flache Defekte – liegen knapp unterhalb der Leitungsbandunterkante  $E_L$  (Donatoren) oder knapp oberhalb der Valenzbandoberkante  $E_V$  (Akzeptoren).
2. Tiefe Defekte – liegen weiter entfernt von den Bandkanten in der Bandlücke.

Die Ladungsträger von flachen Defekten lassen sich leicht anregen, z.B. thermisch. Dadurch tragen sie zur Leitfähigkeit des Halbleiters bei. In vielen Kristallen mit vorherrschender Frenkel-Fehlordnung liegen Donatoren meist als (neutrale) metallische Zwischengitteratome  $M_i$  vor, die sehr leicht ein Elektron in das Leitungsband abgeben können. Dadurch wird der Kristall n-leitend. Akzeptoren sind häufig (neutrale) Leerstellen  $V_M$  mit einer Lage, die es ihnen ermöglicht, Elektronen aus dem Valenzband aufzunehmen. Dadurch wird die Leerstelle effektiv negativ geladen und der Kristall p-leitend. Herrscht im Kristall Schottky-Fehlordnung vor, dann haben die Leerstellen  $V_X$  die Rolle der Donatoren und  $V_M$  die Rolle der

Akzeptoren. Defekte können auch mehrfach ionisiert werden, wodurch es zu unterschiedlichen Lagen dieser Defekte in der Bandlücke kommt.

Fremdatome beeinflussen die Ladungsträgerkonzentration nachhaltig. Sie können je nach ihren Eigenschaften als Donatoren oder als Akzeptoren fungieren. Ersetzen die Fremdatome Gitteratome, dann gilt in der Regel, daß das Fremdatom ein Donator ist, wenn es mehr Valenzelektronen besitzt als das substituierte Gitteratom. Hat das Fremdatom weniger Valenzelektronen, dann wirkt es meist als Akzeptor.

Für alle Wechselwirkungen zwischen den Donatoren, Akzeptoren und Eigenfehlstellen eines Kristalls gilt nach außen elektrische Neutralität. Alle dynamischen Vorgänge (Elektronenabgabe oder -aufnahme) stehen miteinander im Gleichgewicht, um diese Elektroneutralitätsbedingung zu erfüllen. So kommt es, daß schon geringe Konzentrationen ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) an Fremdatomen maßgeblich die elektronischen Eigenschaften bestimmen.

Tiefe Defekte wiederum spielen eine wichtige Rolle für die Qualität von Halbleitermaterialien, da sie in Bauelementen als Ladungsträgerfallen (engl. *Trap*) bzw. Rekombinationszentren wirken. Dadurch beeinflussen sie die Leistung von optischen Bauelementen sehr stark.

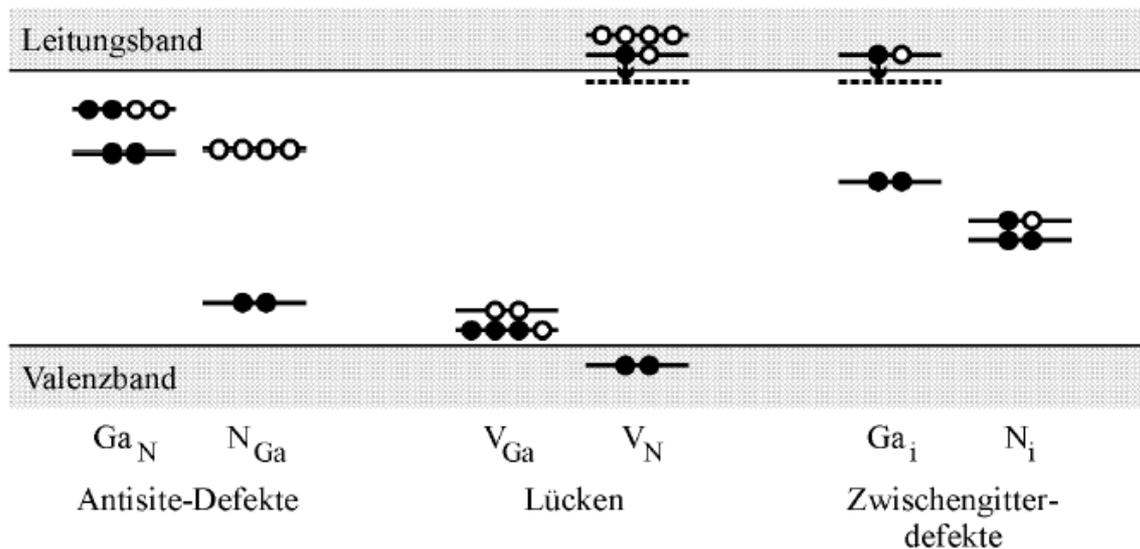
Bei Rekombinationen von Ladungsträgern sind zwei Fälle zu unterscheiden. Die strahlende Rekombination, bei der die Energie in Form von Photonen abgegeben wird, und die nichtstrahlende Rekombination, welche die Energie in Form von z.B. Phononen (Gitterschwingungen) wieder abgibt.

### 2.3.2 Defekte in GaN

Um die elektrischen und optischen Eigenschaften von GaN verstehen zu können, muß man sich mit den Defekten des Materials vertraut machen. Nominell undotiertes GaN zeigt typischerweise eine residuäre n-Leitung (durch Punktdefekte) mit Ladungsträgerkonzentrationen von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Bedeutsam sind außerdem Defekte, die als Rekombinationszentren wirken und dadurch erheblich die Effizienz der Emission von Licht beeinflussen. Einige Artikel zu den verschiedenen Defektarten sind bekannt und basieren meist auf Untersuchungen an epitaktischen Schichten<sup>[106,107,108,109]</sup>. Defekte wurden aber auch an GaN-Einkristallen beschrieben<sup>[110]</sup>.

Als flache Donatoren werden vakanter Stickstoff ( $V_N$ ) und interstitielles Gallium ( $Ga_i$ ) aufgrund von theoretischen Berechnungen in Betracht gezogen<sup>[111]</sup>. Die neutralen Atome geben ein Elektron, das den resonant zum Leitungsband liegenden Singulettzustand besetzt,

an das Leitungsband ab (siehe Abb. 5). Die zurückbleibenden positiven Atomrümpfe können durch Bindung eines Elektrons wasserstoffähnliche Zustände ausbilden (Exzitonen).



**Abb. 5:** Schematisierte Darstellung intrinsischer Defekte in GaN. Grundlage ist der neutrale Ladungszustand. Gefüllte Kreise stellen Elektronen dar und offene symbolisieren Löcher.

Alle anderen intrinsischen Defekte sind von ihrem Charakter her tiefe Defekte.

Hohe Konzentrationen der Galliumlücke  $V_{Ga}$  wurden mit Positronen-Anihilationspektroskopie in n-leitendem GaN gefunden<sup>[112]</sup>. Die hohe Konzentration wird durch die geringe Bildungsenthalpie begründet und  $V_{Ga}$  wird als tiefer Akzeptor für die Gelbe Lumineszenz diskutiert<sup>[113]</sup>. Niedrige Bildungsenergien werden auch für Silizium auf Galliumplätzen  $Si_{Ga}$  und für Sauerstoff auf Stickstoffplätzen  $O_N$  angegeben. Diese tiefen Donatoren werden für die residuäre n-Leitung verantwortlich gemacht<sup>[114]</sup>.  $O_N$  kann mit  $V_{Ga}$  einen Komplex ( $V_{Ga}-O_N$ ) bilden, der als tiefer Akzeptor als mögliche Ursache für die Gelbe Lumineszenz diskutiert wird. Die Bildungsenergie dieses Komplexes liegt noch unterhalb derer des  $V_{Ga}$ . Ein weiterer Mechanismus basierend auf einer Donor-Akzeptorpaarrekombination (*DAP*-Rekombination) wird von Glaser beschrieben<sup>[115]</sup>. Bei dem Donor handelt es sich aber um einen Doppeldonor. Ein älteres *DAP*-Modell der gelben Lumineszenz sieht einen Donator vor, der ein flaches Niveau besitzt, während der Akzeptor (Kohlenstoffkomplex) eine tiefe Position in der Bandlücke einnimmt<sup>[116]</sup>. Ein modifiziertes Modell sieht einen Mechanismus mit einer donatorartigen Rekombination zwischen einem flachen und einem tiefen Donator vor<sup>[117]</sup>.

Die gezielte Dotierung von GaN erzeugt Defekte. Natives GaN ist meist n-leitend, daher ist es wesentlich schwieriger, p-leitendes GaN zu erzeugen<sup>[118]</sup>. Dotierstoffe zur Erzeugung von p-leitendem GaN werden in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Dotierstoffe von GaN und deren energetische Lage in der Bandlücke

Akzeptor <sup>[119,120]</sup>	Mg	Zn	Hg	Cd	Be	Li
Energieniveau über dem Valenzband [meV]	220	340	410	550	90	750

Magnesium wird genutzt, um p-leitendes GaN zu erzeugen und ist der bekannteste Dotand. Es wird anstelle von Gallium in das Gitter eingebaut und stellt neben Beryllium und Kohlenstoff den niedrigsten Akzeptor in GaN dar. Theoretische und experimentelle Untersuchungen wurden über Kohlenstoff veröffentlicht. Er liegt als flacher Akzeptor (100 meV- 400meV oberhalb des Valenzbandes werden angegeben) vor und ersetzt Stickstoff im Gitter ( $C_N$ )<sup>[121,122]</sup>. Wasserstoff verhält sich amphoter in GaN. Es kann als  $H^+$  in p-leitendem GaN vorliegen und als  $H^-$  in n-leitendem GaN.

Zur Charakterisierung von Defekten wird häufig die Bildungsenergie ( $E_f$ ) des Defekts angegeben. Sie beschreibt die Gleichgewichtskonzentration nach folgender Formel:

$$c = N_{\text{Positionen}} \exp^{-E_f / k_B T} \quad \text{Gleichung 6}$$

$N_{\text{Positionen}}$  gibt die Anzahl der möglichen Stellen wieder, an denen der Defekt untergebracht werden kann,  $k_B$  ist die Boltzmann Konstante und  $T$  die Temperatur. Die Entstehung der Defekte hängt nun stark von den Wachstumsbedingungen und den Eigenschaften der beteiligten Elemente ab. Mit Hilfe von theoretischen Rechnungen können daher Aussagen über die zu erwartenden Defektkonzentrationen gemacht werden<sup>[123]</sup>.

Neben Punktdefekten stellen planare Defekte einen Großteil der beobachteten Realstrukturphänomene. Intensiv wurden diese Defekte an heteroepitaktischen Schichten studiert und ihre Eigenschaften mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht<sup>[124,125]</sup>. Ausgedehnte Versetzungen (threading dislocations) dominieren bei epitaktischen Schichten über andere Defekte. Ihren Ursprung haben sie in dem großen misfit (16 %) zum gebräuchlichen Saphir-Substratmaterial. Typische Eigenschaft dieser Versetzungen ist der

Umstand, daß sie sich durch die gesamte Schicht, angefangen vom Substrat bis zur Oberfläche, durchziehen. Sie erreichen je nach Wachstumsverfahren Konzentrationen von  $10^8$  bis  $10^{10}$  Defekte/cm<sup>2</sup><sup>[256]</sup>. Die Burgers-Vektoren sind parallel  $a = \frac{1}{3}[11-20]$ ,  $c = [0001]$  oder  $a+c = \frac{1}{3}[11-23]$  ausgerichtet. Einige Wissenschaftler sehen in ausgedehnten Versetzungen auch die Ursache für die gelbe Lumineszenz<sup>[126]</sup>. Die Art der Versetzungen und der Mechanismus, wie es zur Lumineszenz kommt, werden noch diskutiert<sup>[127]</sup>.

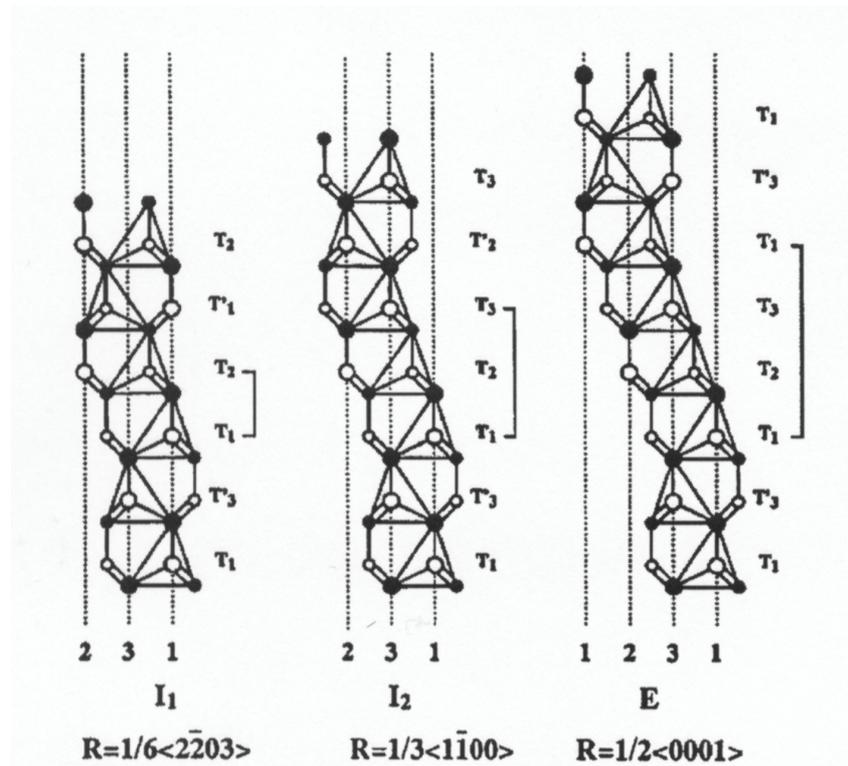
Neben ausgedehnten Versetzungsschleifen wurde die Ausscheidung von metallischem Gallium beobachtet. Die Ausdehnung dieser Defekte liegt oberhalb 100 Å bis hin zu 1000 Å<sup>[128]</sup>. Um solche Gallium-Ausscheidungen herum wurden wiederum noch kleinere Versetzungsschleifen mit Ausdehnungen von ~ 10 nm beobachtet.

Stufenversetzungen liegen meist mit Burgers-Vektoren  $b = a = \frac{1}{3}[1-210]$  auf der Flächenschar  $\{10-10\}$  vor. Dieser Defekt ist extrem häufig mit Dichten von  $10^8$  bis  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup>. Schraubenversetzungen werden in Wurtzit GaN ebenfalls beobachtet. Ihre Konzentrationen liegen bei bis zu  $10^6$  cm<sup>-2</sup>. In epitaktischen Schichten ist die Versetzung mit dem Burgers-Vektor  $[0001]$  sehr häufig und stellt diejenige mit dem kürzesten Burgers-Vektor dar. Sie ist daher energetisch sehr stabil.

Assoziiert mit Versetzungen treten auch häufig sogenannte Nanopipes auf<sup>[129,130]</sup>. Diese schlauchartigen Hohlräume haben einen hexagonalen Querschnitt und können bis zu 25 nm lang werden. Die Hohlräume können zudem mit Galliummetallausscheidungen gefüllt sein. Ebenfalls sind hohe Konzentrationen von Sauerstoff an diesen Versetzungen beobachtet worden<sup>[131]</sup>. Nanopipes können mitunter hohe Defektdichten von bis zu  $10^8$  cm<sup>-2</sup> erreichen (bei epitaktischen Schichten auf Saphir).

Stapelfehler kommen bei epitaktischen Schichten nahe der Schichtgrenzflächen vor, u. U. in bemerkenswert hohen Konzentrationen. Neben basalen Stapelfehlern (Gleitebene parallel  $\{0001\}$ ) wurden auch noch andere Arten von Stapelfehlern mit Gleitebenen parallel zu z.B.  $\{1-100\}$  und  $\{1-101\}$  gefunden. Diese Stapelfehler sind jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Bei den basalen Stapelfehlern treten die drei bekannten Arten auf, wie sie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben wurden. Die Grafik Abb. 6 zeigt im Detail die Unterschiede der Defekte auf.



**Abb. 6:** Stapelfehlordnung bei hexagonalem GaN in Tetraederschreibweise T mit den Burgers-Vektoren R.

Wesentliches Merkmal der Stapelunordnung ist die Möglichkeit, diese durch eingeschobene kubische Regionen zu beschreiben. Abb. 6 zeigt die jeweilige Größe des eingeschobenen kubischen Bereichs, kenntlich gemacht durch verbundene Tetraederschichten. Die Stapelfehler selbst erzeugen keine elektronischen Niveaus in der Bandlücke. Die kubischen Baueinheiten können aber als zweidimensionale Quantenschicht fungieren und Elektronen binden<sup>[132]</sup>. Diese Elektronen werden verantwortlich gemacht für eine exzitonische Lumineszenz, die bei 3,4 eV beobachtet wurde<sup>[133,134]</sup>.

Inversionsdomänen können ebenfalls auftreten, da GaN in einer nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert. Als deren Ursache werden Stufen im Substratmaterial angesehen. Infolgedessen können diese Defekte nur in epitaktischen Schichten beobachtet werden<sup>[135]</sup>. Die Defekte selbst erreichen eine Ausdehnung von 5 – 20 nm und ihre Defektdichte wird mit bis zu  $2,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  angegeben.

Trotz der hohen Versetzungsdichten konnte man Leucht- und Laserdioden mit langen Lebensdauern produzieren<sup>[136,137]</sup>. Durch verbesserte Wachstumsbedingungen konnten die Defektdichten erniedrigt und Bauteile von noch größerer Lebensdauer erzeugt werden.

## 2.4 Gruppe-13 Nitride

In dieser wichtigen Stoffgruppe haben sich besonders die Kombinationen aus der Gruppe-3 (B, Al, Ga, In) mit Elementen der Gruppe-5 (N, P, As) gegenüber anderen Materialien hervorgetan. In der Literatur wird die gesamte Klasse dieser Halbleiter als Gruppe-III/V-Verbindungen abgekürzt und ist Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Eine große Rolle spielen dabei seit einigen Jahren die Verbindungen der Gruppe-13 Nitride EN (E = Al, Ga, In) und deren ternäre Mischkristalle.

### 2.4.1 Die Kristallstrukturen von GaN

**Abb. 7:** Hexagonales  $\alpha$ -GaN und kubisches  $\beta$ -GaN.

Drei unterschiedliche Modifikationen (Tabelle 3) können bei GaN unterschieden werden. Die thermodynamisch stabilste Modifikation von GaN kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit Struktur ( $\alpha$ -GaN, siehe Abb. 7). Die Stickstoffatome (als Packungsbildner) besetzen ein primitives hexagonales Bravais-Gitter. In den Tetraederlücken sitzen die Metallatome und bilden ihrerseits wiederum ein hexagonales primitives Gitter, das zu den Anionen verschoben ist (Verschiebungsvektor  $\frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ ). Es bildet sich dabei in der kristallographischen c-Achsrichtung [00.1] eine hexagonal dichteste Packung (*hcp*) mit der Schichtabfolge ABAB... usw. aus (Abb. 101 Anhang 6.1.3). Die Kristallbasis zur Ausbildung der hexagonal dichtesten Packung besteht aus zwei Atomen. Alternativ zur genannten Beschreibung kann die *hcp*-Packung als hantelartige Kugelpaare (aus GaN als Basis), die in einem hexagonal primitiven Bravais-Gitter gepackt sind, beschrieben werden. Ein Stickstoffatom wird von zwölf weiteren Stickstoffatomen koordiniert. Die Galliumatome besetzen die Tetraederlücken zwischen den Stickstoffatomen zur Hälfte und Stickstoff wird seinerseits tetraedrisch von vier Galliumatomen koordiniert.

Eine weitere Modifikation von GaN ist die metastabile  $\beta$ -Modifikation, die in der kubischen Zinkblende-Struktur (ZnS, Sphalerit) kristallisiert (siehe Abb. 7). Hierbei besetzen die Stickstoffatome und die Galliumatome jeweils ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Diese sind gegeneinander in raumdiagonaler Richtung [111] um  $\frac{1}{4}$  verschoben, wodurch eine kubisch dichteste Kugelpackung (*fcc*) mit der Stapelfolge ABCABC ... usw. ausgebildet wird.

Die Kristallbasis zur Ausbildung der kubisch dichtesten Packung besteht aus zwei Atomen. Die Galliumatome befinden sich wiederum in den Tetraederlücken zwischen den Stickstoffatomen. Auch hier sind sowohl die Stickstoffe als auch die Galliumatome jeweils tetraedrisch vom jeweiligen Bindungspartner koordiniert und vom gleichen Typ jeweils zwölfmal umgeben.

Beiden Strukturen gemeinsam ist das Fehlen einer Zentrosymmetrie. Dies hat zur Folge, daß polare Achsen auftreten und damit die gegenüberliegenden Kristalloberflächen unterschiedlich terminiert sein können, was wiederum Einfluß auf physikalische Eigenschaften nimmt.

Die dritte Modifikation ist eine Hochdruckmodifikation, die in der NaCl-Struktur kristallisiert. Die Phasenumwandlung findet bei Drücken oberhalb 50 GPa statt<sup>[138]</sup>. Eine vierte (theoretische) Struktur soll sich oberhalb von 50 GPa bilden<sup>[139]</sup>. Sie soll hexagonale NiAs-Struktur besitzen.

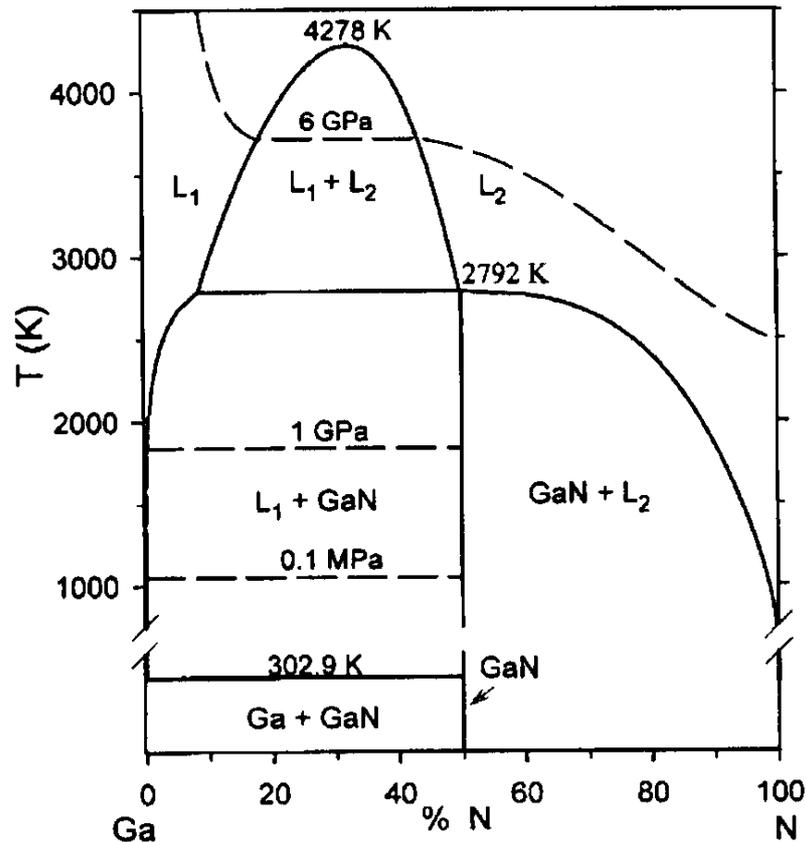
Bei der Wurtzit-Struktur sind die über Eck verknüpften Koordinationstetraeder von Ga und N gegeneinander um 60° verdreht und stehen auf Lücke, während bei der Zinkblende-Struktur diese parallel übereinander ausgerichtet stehen. Die Bindungslängen beider Strukturen unterscheiden sich nur sehr gering. Allerdings läßt sich im kubischen Fall eine isotrope Stickstoffumgebung feststellen und im hexagonalen Fall eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination. Dies wird bei der Betrachtung der Festkörper-NMR-Untersuchungen noch detaillierter aufgegriffen.

Durch die geringen baulichen Unterschiede tritt neben Defekten wie Stapelfehlunordnung auch das Phänomen der Polytypie auf. In der Literatur findet man einen Bericht zu einer 9R-Struktur mit  $a = 3.183 \text{ \AA}$  und  $c = 23,38 \text{ \AA}$ , die bei der Herstellung epitaktischer Schichten durch MBE auf Saphir-Substrat gewachsen wurde<sup>[140]</sup>. Bekanntestes Beispiel für die Ausbildung polytyper Phasen ist SiC. Es bildet mannigfaltige Mischungen (Polytype Strukturen) zwischen den fundamentalen Strukturen der kubischen 3C SiC und dem hexagonalen 2H SiC aus. Si und C sind stets tetraedrisch koordiniert. Einziger Unterschied besteht in der Bindung zwischen den Schichten, gebildet von den Tetraedern. Abhängig von der Schichtabfolge kann die Bindung zwischen Silizium und dem Kohlenstoff in aufeinanderfolgenden Schichtpaketen mit hexagonaler Symmetrie oder in kubischer Symmetrie erfolgen. Betrachtet man formal Si und C nur als Punkte, dann besteht in der hexagonalen Symmetrie eine spiegelsymmetrische Abfolge, während in der kubischen Symmetrie die Tetraederbindungen um 60° gedreht sind (vergl. Abb. 103 Abschnitt 6.1.3).

Strukturell bedeutet dies für GaN, daß die beiden Modifikationen nebeneinander in einem Kristall auftreten können. Dabei liegen in Form von Stapelfehlern eingeschobene kubische Elementarzellen in einem hexagonalen Kristall und umgekehrt hexagonale Elementarzellen im kubischen Kristall vor. Die Folge dieser strukturellen Möglichkeiten ist eine besonders große Vielfalt an Defektstrukturen und bei regelmäßig wiederkehrenden Defekten die Ausbildung von polytypen Strukturen. Da die optischen Eigenschaften vom strukturellen Aufbau abhängig sind, ergeben sich hierbei einerseits sehr viele Möglichkeiten, Einfluß auf die Eigenschaften zu nehmen, und andererseits aber auch beträchtliche Schwierigkeiten, gezielte Eigenschaften einzustellen.

#### **2.4.2 Eigenschaften und Synthese**

Die thermodynamisch stabilen Phasen von AlN, GaN und InN kristallisieren in der hexagonalen Wurtzit-Struktur. Die Raumgruppe ist  $P6_3mc$ . Die  $\beta$ -Modifikation von kristallisiert in der Raumgruppe  $F-43m$ . Für das stark ionische AlN beträgt das  $c_0/a_0$ -Verhältnis 1,600. Der entsprechende Parameter für GaN und InN liegt bei 1,626 bzw. 1,610.



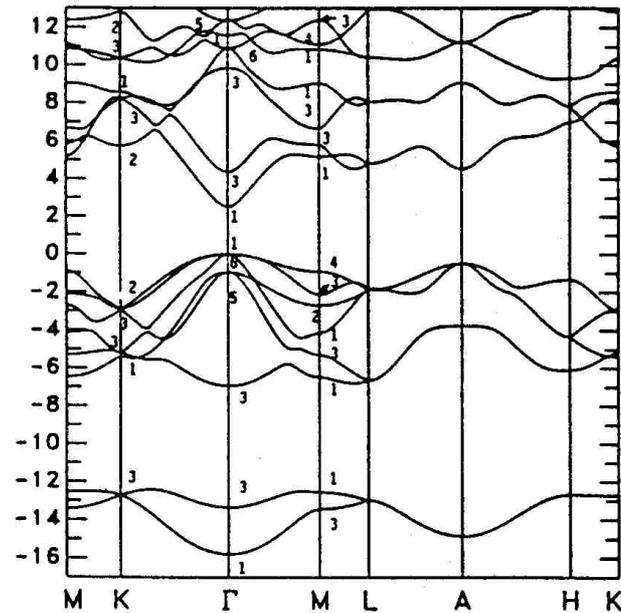
**Abb. 8:** Berechnetes Phasendiagramm von GaN mit Stickstoffpartialdruck im Gleichgewicht (Isobare Linien gestrichelt).

Aufgrund der hohen E-N-Bindungsenergien ( $E = \text{Al, Ga, In}$ ) und des stabilen Kristallgitters handelt es sich um chemisch und physikalisch äußerst beständige Materialien. Im Phasendiagramm (Abb. 8) von Ga und N existiert eine stabile Verbindung:  $\text{GaN}^{[141]}$ . Es wurde im Phasendiagramm nur von der Wurtzit-Struktur als stabile Phase ausgegangen. Bei 2792 K und einem Stickstoffpartialdruck von 4,9 GPa schmilzt GaN kongruent. Der Schmelzpunkt von AlN unter  $1,01 \times 10^5 \text{ Pa N}_2$  wurde zu 3078 K bestimmt und der für GaN beträgt bei einem  $\text{N}_2$ -Druck von  $4,55 \times 10^9 \text{ Pa}$  2800 K<sup>[142]</sup> (in guter Übereinstimmung mit Abb. 8). Für InN wurden 1373 K bei einem Stickstoffpartialdruck  $> 1 \times 10^5 \text{ Pa}$  gefunden<sup>[143,144]</sup>. Bei den Angaben über Schmelztemperaturen müssen die Gleichgewichtspartialdrücke über dem jeweiligen Nitrid berücksichtigt werden. Deutlich vor dem Schmelzen der Nitride beginnt die Zersetzung der Materialien unter Stickstoffabgabe. Die Temperatur, bei der dieser Vorgang einsetzt, gibt die tatsächliche thermische Belastbarkeit des Materials an. Über AlN beträgt der Gleichgewichtspartialdruck 1 atm bei 2836 K. Für GaN steigt dieser Wert bereits bei einer Temperatur von 1368 K um den Faktor 10. Für InN liegt der Partialdruck bereits bei  $10^5 \text{ atm}$

bei einer Temperatur von 1100 K. Die Nitride besitzen in der Wurtzit-Modifikation eine direkte Bandlücke (siehe Anhang 6.3.2) am  $\Gamma$ -Punkt der Bandstruktur (siehe Abb. 9). Die Bandlücke für AlN beträgt 6,026 eV, für GaN 3,39 eV und für InN 1,87 eV (bei Raumtemperatur). Für InN wurde aber auch eine weit niedrigere Bandlücke von 0,8 eV beschrieben. Aufgrund der direkten Bandlücke läßt sich außerhalb der Mischungslücken über die ternären Phasen  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  (1,9 eV - 3,4 eV für  $x = 0 - 1$ ) und  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  (3,4 eV - 6,2 eV für  $x = 1 - 0$ ) vom roten bis in den ultravioletten Spektralbereich jede Wellenlänge für hocheffiziente optische Bauteile erschließen.

**Tabelle 3:** Ausgewählte Materialeigenschaften von AlN, GaN und InN.

	AlN	GaN	InN
<b>Kristallographische Modifikationen</b> <sup>[145,146]</sup>			
Wurtzit (hexagonal)	a = 311,2	a = 318,9	a = 354
[pm]	c = 498,2	c = 518,5	c = 570
Zinkblende (kubisch)	a = 438	a = 450,3	a = 498
[pm]			
NaCl (kubisch) [pm]	a = 404,3 - 404,5	a = 422	
NiAs (hexagonal) [pm]		a = 302	
<b>Physikalische Eigenschaften</b> <sup>[147,148,149]</sup>			
Bindungsenergie	2,88	2,2	1,93
[eV/Bindung]			
thermische Leitfähigkeit	2,5	1,3	0,8
[Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]			
Bandkante eV(Wurtzit)	6,026	3,39	1,87 (0,8) <sup>[150]</sup>
(300 K)			
Brechungsindex	1,8 – 2,2	2,9	~2,9
Dichte (Wurtzit) [g/cm <sup>3</sup> ]	3,28	6,1	6,81



**Abb. 9:** Bandstruktur von GaN im Festkörper.

### Klassische Synthese

Die Nitride können wegen des großen Stickstoffpartialdruckes bei den benötigten hohen Wachstumstemperaturen nicht aus der Schmelze gezogen werden (z.B. nach dem Czochralski-Verfahren). Wurtzit- $\alpha$ -GaN-Einkristalle werden in einer Hochdruck/Hochtemperaturmethode gewonnen<sup>[151]</sup>. Bei dieser werden aus mit Stickstoff gesättigtem Gallium bei einem Stickstoffdruck von 12 - 15 kbar und einer Temperatur von etwa 1800 K Galliumnitrid-Einkristalle erhalten ( $\varnothing$  von bis zu 10 mm und Dicke 0,1 – 0,5 mm). Ein anderes Verfahren wendet eine Synthese aus  $\text{NaN}_3$  und metallischem Ga an<sup>[152]</sup>. Die Kristalle erreichen eine Größe von ca. 0,5 mm. Ebenfalls aus einer Natrium-Gallium Schmelze werden unter hohem Stickstoffdruck (5 MPa) Kristalle von bis zu 0,5 mm gewonnen<sup>[153]</sup>. Einkristalle aus Zinkblende- $\beta$ -GaN ( $\varnothing$  0,1 mm) konnten durch Rekristallisation von hexagonalem GaN erzeugt werden. Dazu wurde das  $\alpha$ -GaN bei 470 – 510 °C und hohem Druck zersetzt. Das kubische GaN kristallisierte in den kühleren Bereichen des Reaktionsgefäßes aus<sup>[154]</sup>.

Großtechnische Bedeutung hat nur die Heteroepitaxie dünner Schichten auf unterschiedlichen Substraten. Die verbreitetsten Methoden sind MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition)<sup>[155]</sup>, Molekularstrahltechniken (MBE)<sup>[156]</sup> und HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy)<sup>[157]</sup>. Beim MOCVD-Verfahren werden zwei getrennte Komponenten bei hohen

Temperaturen ( $> 1000\text{ °C}$ ) thermisch zersetzt und auf dem vorgelegten Substrat abgeschieden. In der Regel wird Ammoniak als Stickstoffquelle und Trimethylgallium  $[\text{Ga}(\text{Me})_3]$ , (TMG) oder Triethylgallium  $[\text{Ga}(\text{Et})_3]$ , (TEG) als Galliumquelle genutzt<sup>[158,159,160]</sup>. Im MBE-Prozeß werden Galliumatome in eine Hochvakuumkammer verdampft und eine Plasmaquelle erzeugt die reaktive Stickstoffspezies. Beide Komponenten reagieren auf der Substratoberfläche zu GaN. Die Wachstumsraten sind aufgrund des niedrigen Flusses an aktiven N-Spezies gering. Das HVPE-Verfahren nutzt GaCl (aus Ga + HCl) oder GaCl<sub>3</sub> als Ga-Quelle und Ammoniak als Stickstoffquelle. Bei diesem Verfahren werden hohe Wachstumsraten von bis zu 900  $\mu\text{m/h}$  erreicht<sup>[161]</sup>.

### 2.4.3 Einkomponentenvorstufen zu den Nitriden

Die Strategie nutzt strukturoptimierte Einkomponentenvorstufen (*single-source-precursor*, SSP) mit direkten Erdmetall-Stickstoffbindungen, so daß sowohl Gallium als auch Stickstoff aus einem Molekül der Synthese zur Verfügung gestellt werden. Dabei werden die Liganden durch selektive Abspaltung in Form leicht flüchtiger Abbauprodukte freigesetzt und die Molekel mit der präformierten Erdmetall-Stickstoffbindung in das Nitrid eingebaut. Einige Verbindungen zu diesem vorteilhaften Syntheseweg sind bekannt. Eine Substanzklasse sind Galliumamide und -azide. Galliumamide wie  $[\text{Me}_2\text{GaNH}_2]_3$ ,  $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$  und  $[\text{Et}_2\text{GaNH}_2]$  wurden verwendet, aber die dadurch erstellten Filme waren nicht von hoher Qualität<sup>[162,163,164]</sup>. Das hochexplosive Azidogallan ( $\text{H}_2\text{GaN}_3$ ) konnte zur Erzeugung von hochkristallinen GaN-Schichten genutzt werden<sup>[165]</sup>. Im Gegensatz dazu ist das intramolekular stabilisierte Bisazido(dimethylaminopropyl)gallium  $\{(\text{N}_3)_2\text{Ga}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$ , BAZIGA} nicht explosiv. Epitaktische Schichten konnten bei niedrigen Temperaturen ( $200\text{ °C}$ ) erfolgreich synthetisiert werden<sup>[166,167,168,169,170,171,172,173]</sup>.

Der Vorteil der Einkomponentenvorstufen liegt in den niedrigen Zersetzungstemperaturen zur Herstellung von GaN. Die Stöchiometrie der gewünschten Verbindung wird durch die schon vorliegenden Bindungen im Molekül (Ga-N) auf die zu wachsende Schicht übertragen. Außerdem müssen die Apparaturen nicht speziell ausgerüstet werden, da kein problematischer Ammoniak genutzt wird.

Durch die genannten Eigenschaften der single source Precursoren ließen sich epitaktische Schichten von hoher Qualität erzeugen. Zur Erzeugung von nanodispersen GaN mußte ein anderer Weg beschritten werden, wie er im Kapitel 4.1 beschrieben wird.

### 3. Analytische Methoden

Analytische Meßverfahren basieren meist auf der Wechselwirkung von Photonen, Elektronen und Phononen mit einer Probe. Sie erlauben die Bestimmung von strukturellen Zusammenhängen und von Energiedispersionen und damit der elektronischen Struktur von Halbleitern. Durch diese Untersuchungen können auch die energetischen Defektniveaus innerhalb der Bandlücke sowie die Energie der Bandlücke selbst bestimmt werden. Von großem Interesse in der Halbleiterphysik sind die Aktivierungsenergien der flachen Donator- und Akzeptorniveaus sowie die Energiepositionen der freien und gebundenen Exzitonen.

Flache Störstellen bestimmen die Konzentration von freien Ladungen und sind somit entscheidend für die makroskopischen Eigenschaften der Materialien. Die energetische Positionen der Exzitonen geben einen Einblick in wichtige Materialparameter (Bandlücke, effektive Masse, Dielektrizitätskonstante).

#### 3.1 XRD

Schon früh erkannte man in der Pulverdiffraktometrie, daß die räumliche Ausdehnung der streuenden Kristallitbereiche (Domänen) und Störungen der Periodizität des Gitters (Verzerrungen) die Beugungsreflexe beeinflussen. Die Phänomene, die auftreten können, sind äußerst unterschiedlich und bilden ihrerseits die große Anzahl an Baufehlern ab, die bei einem Kristallisationsprozeß auftreten können. Es kommen neben den Verbreiterungen der Reflexe auch zu geringen Reflexlagenverschiebungen bis hin zur Veränderung der Signalform. Erste Versuche, diese Phänomene zu beschreiben, stammen von Scherrer<sup>[174]</sup>, Kochendörfer<sup>[175]</sup> und Williamson-Hall<sup>[176]</sup> und basierten zunächst auf einer Interpretation der Reflexbreiten. Durch bessere Meßmethoden wurde auch eine Auswertung der Linienform möglich. Dies konnte zunächst nur graphisch, später dann aber auch durch rechnerische Verfahren erfolgen. Die wichtigste Methode zur Auswertung von Linienformen stellt die von Warren & Averbach dar<sup>[177]</sup>.

Der Einsatz von Elektronik brachte es mit sich, daß durch Kopplung der Messmechanik mit einer Rechenanlage und später mit Computern sowohl die Schrittmotoren wie auch der Detektor exakt positioniert werden konnten. Dies steigerte die Genauigkeit von Reflexlage- und Reflexintensitätsbestimmungen beträchtlich im Vergleich zu analogen Auswertemethoden (Schreibern). Mit solchen digitalen Daten war nun auch die

computergestützte Auswertung der Meßdaten möglich und ließ die Anwendung von den schon sehr früh formulierten, aber bis dahin zu komplexen mathematischen Beschreibungsansätzen zu.

Von besonderem Interesse war zunächst die Beschreibung der Domängrößen von sehr kleinen Teilchen (Nanopartikeln) bis hin zu sehr großen Kristalliten mit Kristallitgrößen von bis zu einigen hundert Nanometern. Eine korrekte Beschreibung ist nur dann möglich, wenn sowohl die anisotrope Domänform wie auch die Verteilung dieser Größe richtig beschrieben werden. Besondere Schwierigkeiten waren von einer Eigenheit der GaN-Struktur zu erwarten, die vornehmlich in der Wurtzit-Struktur kristallisiert und Phänomene wie Stapelfehler und Polytypie zeigt.

Für die strukturelle Charakterisierung von GaN-Halbleiterpartikeln mußte eine Methode gefunden und angewendet werden, die die besonderen Eigenschaften des Materials als Gesamtheit erfaßt und korrekt wieder gibt. Klassische Methoden kamen für dieses Vorhaben nicht in Betracht, da jede dieser Methoden besondere Eigenheiten und Anforderungen an die Daten stellt. Mit einer der Rietveldanalyse entlehnten Whole Powder Pattern Fitting Methode (WPPF) wurde eine Beschreibungsweise gefunden, die in der Lage ist, auch die komplexesten Fragestellungen zu bearbeiten<sup>[178]</sup>. Einen Überblick über die verschiedenen Methoden liefert u. a. die IUCR (**I**nternational **U**nion **O**f **C**ystallography) in ihren Publikationen<sup>[179,180]</sup>.

Der Gang einer Realstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung an Pulvern läßt sich wie folgt beschreiben.

1. Messung
2. Auswertung der Daten
3. Interpretation der Daten und Vergleich mit anderen Methoden

Die erwähnten Punkte scheinen trivial und teilweise vollkommen selbstverständlich, aber häufig trifft man auf Analysen, die einen oder gar mehrere Punkte nur ungenügend beachten.

Zu 1) Die Messung ist die Grundlage für jede Analyse, und wenn am Ende vernünftige Ergebnisse erwartet werden, dann muß ein hohes Maß an Datenqualität erreicht werden. Sehr häufig werden Messungen mit viel zu kurzen Messzeiten und Meßbereichen ausgewertet. Ziel muß es sein, so viele Daten, d.h. Reflexe, wie möglich mit geringem statistischen Rauschen

zu gewinnen. Dazu ist neben Meßzeit auch die richtige Wahl der Probenpräparation entscheidend. Nach wie vor ist die Reflexionsgeometrie hierfür sehr gut geeignet. Das gemessene Röntgenprofil soll aber nicht unter der Präparation leiden. Man kann dünne Präparate erzeugen und damit Absorptionsprobleme durch die große Eindringtiefe des Röntgenstrahls in schwach absorbierende Proben umgehen. Dadurch erzeugte Reflexasymmetrien werden unterdrückt. Eine nicht zu große Divergenz und Empfangsblende stellen den Kompromiß zwischen genügend Meßintensität, Statistik der Anzahl zur Beugung beitragender Kristallite, Auflösung und Profilform her. Auch sollten Sollerblenden verwendet werden, um Reflexasymmetrien zu verringern.

Zu 2) Die Auswertung muß sich nach den Zielen der Analyse und nach den Meßdaten richten. Um die gewünschten Informationen zu erhalten, muß die angewandte Methodik passend und in der Lage sein, aus den Daten reproduzierbare Ergebnisse zu errechnen. Auch sollte die Methode nicht zu vielen Parameter, z. B. bei Reflexprofilanpassungen, verwenden, da sonst einzelne Meßergebnisse ihren physikalischen Sinn verlieren oder die Berechnungen selbst mathematisch instabil werden. Die Zahl der Parameter, die aus einem Datensatz errechnet werden können, hängt von der Anzahl der Informationen ab, die mit den Meßdaten geliefert werden. Aus nur wenigen Reflexprofilen und Reflexpositionen können entsprechend nur wenige Informationen gewonnen werden, auch wenn die Methodik der Berechnung mit wesentlich mehr Parametern rechnen könnte. Das Modell, das entworfen wird, soll allgemein nicht zu überladen sein.

Zu 3) Ein wesentlicher Punkt ist die Betrachtung der gewonnenen Ergebnisse im Hinblick auf die Fehler der Methodik selbst und der Vergleich mit Ergebnissen anderer analytischer Methoden. Letztlich ist die Auswertung von Röntgendaten eine Interpretation von Daten und hängt damit stark von der verwendeten mathematischen Methodik und bis zu einem gewissen Punkt von der Person und deren Erfahrung ab, die die Daten mißt und auswertet.

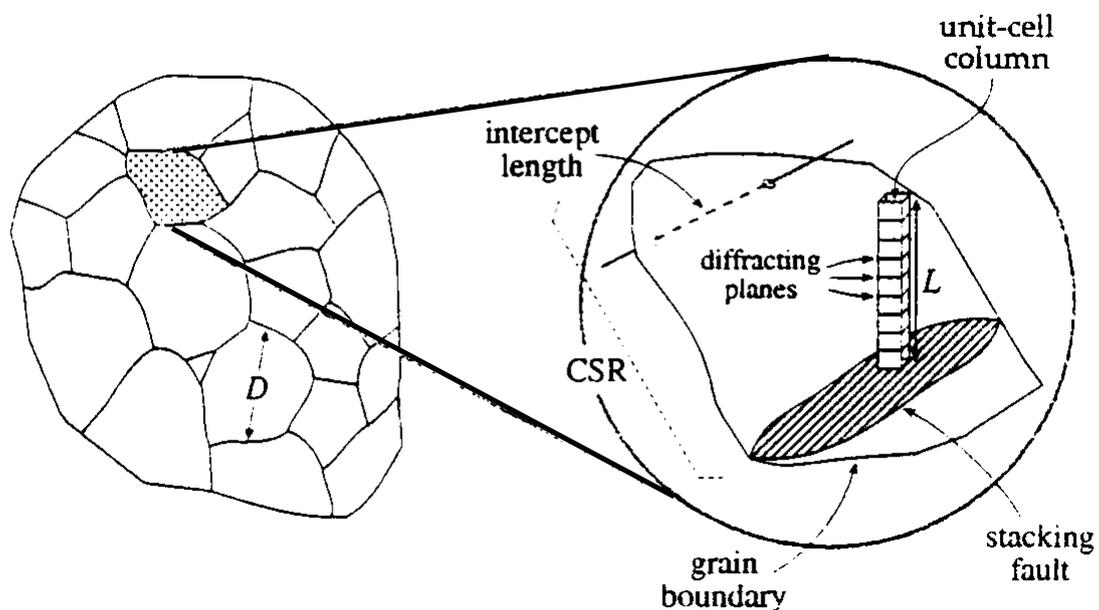
## **Grundlagen**

Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegt im Bereich der Atomabstände in einem Kristallgitter (Bereich weniger Ångström [ $\text{Å}$ ]). Durch die periodische Anordnung der Kristallbausteine kommt es bei der Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit den Atomen zu Beugungsphänomenen und es können scharfe Intensitätsmaxima beobachtet werden. Die räumliche Verteilung, Intensität und die Form der Reflexe lassen Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Probe zu. Die Röntgenbeugung mittelt Probeneigenschaften über ein

größeres Probenvolumen und ist zerstörungsfrei. Daher ist sie komplementär zu REM- und TEM-Verfahren.

### 3.1.1 Elemente der Realstrukturanalyse

Die Begriffe, die bei der Realstrukturanalyse verwendet werden, müssen zunächst einmal definiert werden. In der Literatur gibt es häufig irreführende Bezeichnungen, die es schwer machen, Ergebnisse unterschiedlicher Gruppen miteinander zu vergleichen.



**Abb. 10:** Mikrostrukturelle Begriffe bei polykristallinem Material.

In der Abb. 10 sind einige wichtige Begriffe in ihrem Kontext dargestellt. Mit den Begriffen Korn (grain) oder Kristallit (crystallite) wird der kleinste einphasige Bereich eines Materials gekennzeichnet (vergl. Abb. 10 rechtes Bild). Dieser Bereich wird von den anderen Körnern durch seine Korngrenze (*grain boundary*) getrennt. Mehrere Körner können sich zu einem Agglomerat zusammen schließen und bilden ein Partikel (vergl. Abb. 10 links). Ein weiteres Element, mit dem Realstrukturphänomene beschrieben werden, ist der Begriff der Domäne. Man versteht darunter einen einphasigen Bereich eines Materials, der keine zwei- oder dreidimensionalen Defekte aufweist. So führt diese Definition dazu, daß eine Domäne sich von anderen Domänen durch Defekte wie z.B. Stapelfehler, Zwillingsgrenzen, Korngrenzen,

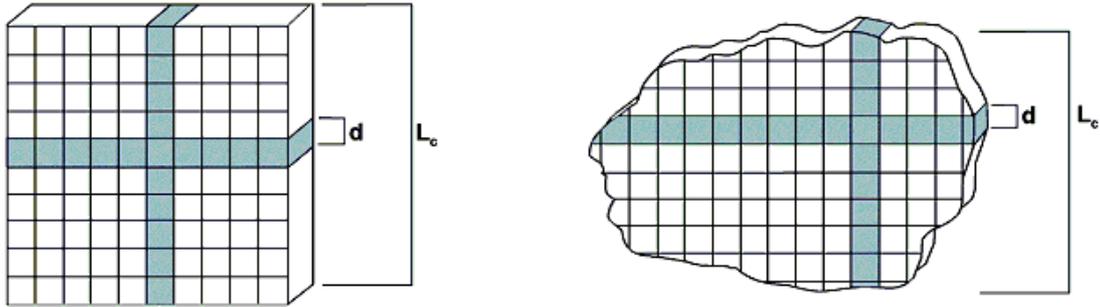
Ausscheidungen und Poren von anderen abgrenzt. Dadurch kann ein einzelnes Korn eine oder mehrere Domänen haben.

Bei Anwendung von Beugungsmethoden ist der Begriff des kohärenten Beugungsbereichs (*CSR – coherent scattering region*) wichtig. Darunter versteht man den Bereich des Materials, von dem die Strahlung kohärent gebeugt wird, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Für diesen Bereich gilt das Gleiche wie für die Domänen. Ein Korn kann einen oder mehrere kohärente Beugungsbereiche besitzen. Diese müssen aber nicht mit den Domänen identisch sein, da es Fälle gibt (z.B. Zwillinge), in denen über eine Domänengrenze hinweg die Beugung kohärent bleibt.

### 3.1.1.1 Ausdehnung eines Körpers

Die voran definierten Begriffe müssen auch in ihrer Ausdehnung charakterisiert werden. Unterschiedliche Möglichkeiten, die Größe eines Objekts zu beschreiben, existieren. Die Wahl der Art und Weise hängt von den mikrostrukturellen Gegebenheiten ab. Für ein regelmäßiges Objekt wie eine Kugel ist es sinnvoll, den Durchmesser  $D$  anzugeben. Bei sehr unregelmäßigen Objekten mit ähnlichen Ausdehnungen in den Achsrichtungen kann die Angabe der 3. Wurzel des Volumens ( $V^{1/3}$ ) hilfreich sein. Sollten Objekte mit einer ausgeprägten Morphologie vorliegen, dann macht es Sinn, die Ausdehnung in den unterschiedlichen Raumrichtungen anzugeben.

Die Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche läßt sich mit Hilfe der Säulenhöhe angeben. In Abb. 10 ist die Säulenhöhe  $L$  dargestellt. Sie setzt sich aus den übereinander gestapelten Elementarzellen zusammen, die gemeinsam orthogonal zu der Streuebene orientiert sind. Die Ausdehnung von  $L$  gibt die Höhe in dieser Richtung des kohärent streuenden Bereichs wieder. In der Abb. 11 ist der Fall für unterschiedliche Kristallitformen dargestellt. Man erkennt, daß Säulenhöhen in einem unregelmäßig geformten Kristallit eine Verteilung aufweisen, während im Quader keine Verteilung vorliegt.



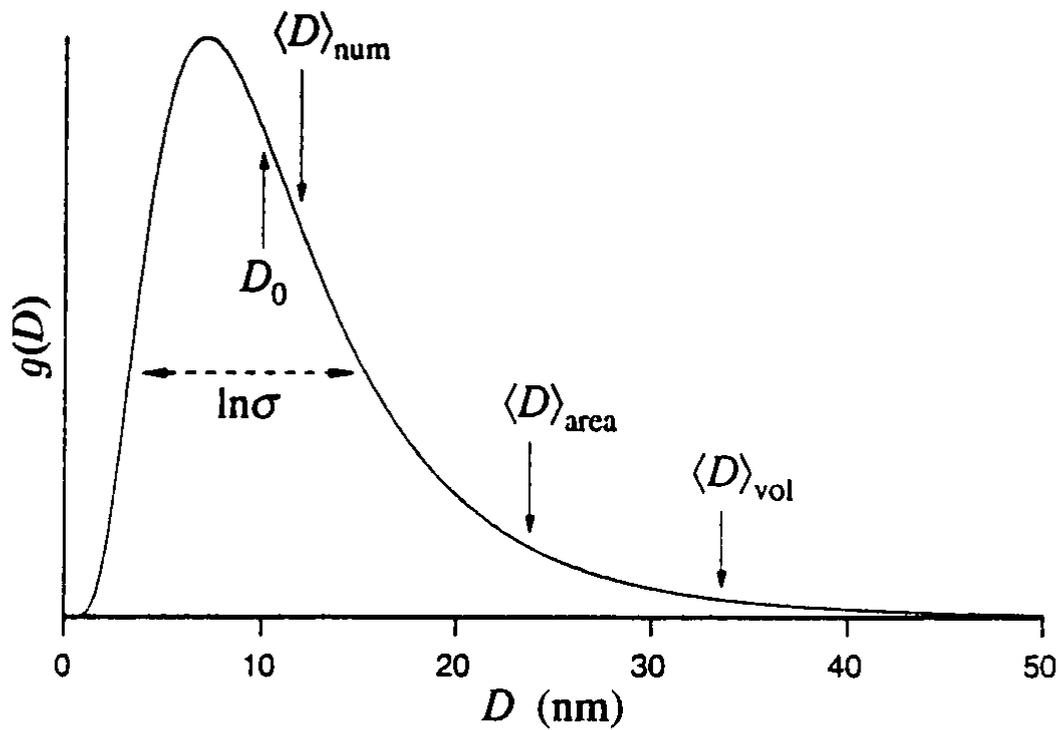
**Abb. 11:** Säulenhöhen  $L_c$  in einem Quader und einem unregelmäßigen Körper. Jeweils Elementarzellen mit der Ausdehnung  $d$ .

Betrachtet man Korn- bzw. Kristallitgrößen, so muß festgestellt werden, daß diese in einer realen Probe stets in Form einer Verteilung vorliegen<sup>[181]</sup>. Die Verteilung kann wie folgt beschrieben werden:

$$\langle D^j \rangle \equiv \frac{\int_0^{\infty} D^j g(D) dD}{\int_0^{\infty} g(D) dD}$$

Gleichung 7

$g(D)$  beschreibt eine kontinuierliche Kristallitgrößen-Verteilungsfunktion (siehe Abb. 12).



**Abb. 12:** Kristallitgrößen-Verteilungsfunktion (Lognormal-Funktion). Charakterisiert durch zwei Parameter  $D_0=10$  nm und  $\sigma=1.8$ .

Von dieser Verteilung können einige mittlere Kristallitgrößen abgeleitet werden.

Das arithmetische Mittel  $\langle D \rangle_{num}$ :

$$\langle D \rangle_{num} \equiv \frac{\int_0^{\infty} Dg(D)dD}{\int_0^{\infty} g(D)dD} = \langle D \rangle$$

Gleichung 8

Das flächengewichtete Mittel  $\langle D \rangle_{area}$ :

$$\langle D \rangle_{area} \equiv \frac{\int_0^{\infty} D[kD^2 g(D)]dD}{\int_0^{\infty} [kD^2 g(D)]dD} = \frac{\langle D^3 \rangle}{\langle D^2 \rangle} \quad \text{Gleichung 9}$$

Die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße  $\langle D \rangle_{vol}$ :

$$\langle D \rangle_{vol} \equiv \frac{\int_0^{\infty} D[kD^3 g(D)]dD}{\int_0^{\infty} [kD^3 g(D)]dD} = \frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle} \quad \text{Gleichung 10}$$

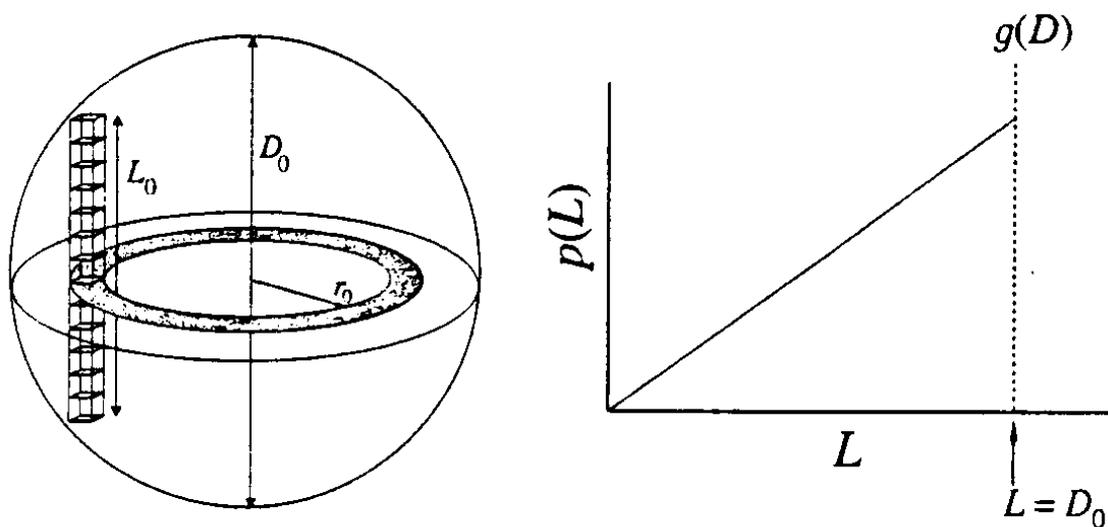
Je größer nun die Potenz von  $D$  wird, desto stärker wird die Wichtung von den großen Werten der Verteilung  $g(D)$  bestimmt. So kann stets geschrieben werden:

$$\langle D \rangle_{vol} \geq \langle D \rangle_{vol} \geq \langle D \rangle_{num} \quad \text{Gleichung 11}$$

In Abb. 12 sind die Positionen der mittleren Kristallitgrößen im Falle einer Lognormal-Verteilungsfunktion angegeben.

Neben der Kristallitgrößenverteilung kann auch ganz analog dazu eine Säulenhöhenverteilung  $p(L)$  beschrieben werden. Sie ist in ihrer Form der zuvor beschriebenen Verteilung ähnlich, zeigt aber Unterschiede in der Maximalposition und der Breite der Verteilung.

Ein extremes Beispiel hierfür ist in der Abb. 13 dargestellt.



**Abb. 13:** Links) Säulenhöhen in einem sphärischen geformten Kristallit mit Kristallitdurchmesser  $D_0$ . Rechts) Verteilungsfunktion  $p(L)$  des sphärischen Kristallits mit einem Durchmesser  $D_0$  neben einer Delta-Funktion als Kristallitgrößenverteilung bei  $D = D_0$ .

Die Kristallitgrößenverteilung  $g(D)$  einer einzelnen Kugel (mit Durchmesser  $D_0$ ) hat die Form einer Delta-Funktion bei  $D = D_0$ . Die Säulenhöhenverteilung  $p(L)$  ist eine kontinuierliche Funktion für Werte von  $L \leq D_0$ , da die Kugel Säulenhöhen von 0 bis  $D_0$  hat. Die Verteilung  $p(L)$  liegt gemäß folgender Gleichung vor:

$$p(L) = \frac{\pi}{2\delta a} L \quad \text{Gleichung 12}$$

Die Verteilung  $p(L)$  hat die Form einer Ursprungsgeraden (vergl. Abb. 13 rechts). Der Unterschied zur punktierten Delta-Funktion von  $g(D)$  ist offensichtlich. Die Kristallitgrößenverteilung  $g(D)$  und die Säulenhöhenverteilung  $p(L)$  sind zwei unterschiedliche Größen, die aber über den folgenden Ausdruck miteinander zusammen hängen:

$$p(L) = \int_0^{\infty} f(L, D) g(D) dD \quad \text{Gleichung 13}$$

$f(L_0, D_0)dL$  gibt die Anzahl der Säulenhöhen eines kohärent streuenden Bereichs mit der Kristallitgröße  $D_0$  wieder, die senkrecht zur Beugungsebene mit den Längen zwischen  $L_0$  und  $L_0 + dL$  stehen. Dies gilt für sphärische Kristallite, aber sobald man komplexe Morphologien antrifft, kann es sehr schwierig werden, einen Ausdruck für  $f(L, D)$  zu finden.

Man kann nun für die Säulenhöhenverteilung Mittelwerte definieren, wie es schon für die Kristallitgrößenverteilung geschah. Die wichtigsten sind die flächen- und volumengewichteten Säulenhöhen  $\langle L \rangle_{area}$  und  $\langle L \rangle_{vol}$ .

$$\langle L \rangle_{area} \equiv \frac{\int_0^{\infty} L[\delta ap(L)]dL}{\int_0^{\infty} [\delta ap(L)]dL} = \langle L \rangle \quad \text{Gleichung 14}$$

$$\langle L \rangle_{vol} \equiv \frac{\int_0^{\infty} L[\delta aLp(L)]dL}{\int_0^{\infty} [\delta aLp(L)]dL} = \frac{\langle L^2 \rangle}{\langle L \rangle} \quad \text{Gleichung 15}$$

Die Mittelwerte für die Kristallitgrößen und die Säulenhöhen (inkl. deren Verteilungen) können ineinander umgerechnet werden (für sphärische Teilchen). Die wichtigsten sind dabei:

$$\langle L \rangle_{area} = \frac{2}{3} \langle D \rangle_{area} \quad \text{und} \quad \langle L \rangle_{vol} = \frac{3}{4} \langle D \rangle_{vol} \quad \text{Gleichung 16}$$

Eine Reihe von analytischen Funktionen existiert in der Literatur, um Verteilungen in realen Materialien zu beschreiben. Die Lognormal-Funktion hat ein weites Anwendungsfeld (Metallurgie, Keramik) gefunden.

$$g_{LN}(D) = \frac{1}{D \ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\ln(D/D_0)}{\ln \sigma} \right]^2 \right\} \quad \text{Gleichung 17}$$

$D_0$  und  $\sigma$  sind konstante Parameter, die den Median und die Breite der Verteilung beschreiben (vergl. Abb. 12). Aus der Literatur ist bekannt, daß diese Funktion auch schon zur Beschreibung von Nanopartikeln genutzt wurde<sup>[181,182]</sup>.

Mit Hilfe der Lognormal-Funktion können nun die Mittelwerte ausgedrückt werden,

$$\langle D \rangle_{area} = D_0 e^{(1/2) \ln^2 \sigma} \quad \text{und} \quad \langle D \rangle_{vol} = D_0 e^{(7/2) \ln^2 \sigma} \quad \text{Gleichung 18}$$

$$\langle L \rangle_{area} = \frac{2}{3} D_0 e^{(5/2) \ln^2 \sigma} \quad \text{und} \quad \langle L \rangle_{vol} = \frac{3}{4} D_0 e^{(5/2) \ln^2 \sigma} \quad \text{Gleichung 19}$$

wenn sphärische Kristallite angenommen werden. Wenn nun sowohl die volumengewichteten wie auch die flächengewichteten mittleren Größen bekannt sind, dann können  $D_0$  und  $\sigma$  errechnet werden und dadurch die komplette Lognormal-Funktion.

### 3.1.1.2 Verzerrungen eines Körpers

Ein weiterer Parameter, der zur Charakterisierung der Realstruktur gehört, sind Verzerrungen (*Strain*) des Gitters. Makroskopisch kann allgemein gesagt werden, wenn eine Kraft (*Stress*) auf ein Gitter einwirkt und eine Deformation hervorgerufen wird, dann spricht man von Strain. Übertragen auf atomare Dimensionen kann Strain wie folgt definiert werden:

$$\varepsilon(r) \equiv \frac{d(r) - d_{ref}}{d_{ref}} \quad \text{Gleichung 20}$$

$\varepsilon(r)$  steht für den lokalen Strain.  $d(r)$  ist der lokale Netzebenenabstand und  $d_{ref}$  gibt einen Referenz-Netzebenenabstand (üblicherweise von einer verzerrungsfreien Probe).

Der gemittelte Strain  $\langle \varepsilon(r) \rangle = \frac{\langle d(r) \rangle - d_{ref}}{d_{ref}}$  über die gesamte Probe führt zu dem

Zusammenhang:

$$\varepsilon(r) = \langle \varepsilon(r) \rangle + \frac{d(r) - \langle d(r) \rangle}{d_{ref}} \quad \text{Gleichung 21}$$

Der erste Summand auf der linken Seite der Gleichung kann als *makroskopischer* oder *homogener* Strain identifiziert werden, für den mit  $l = n\langle d(r) \rangle$  und  $l_{ref} = nd_{ref}$  gilt:

$$\langle \varepsilon(r) \rangle = \frac{n\langle d(r) \rangle - l_{ref}}{l_{ref}} = \frac{l - l_{ref}}{l_{ref}} = \frac{\Delta l}{l} \quad \text{Gleichung 22}$$

Die Verzerrungen des Kristallgitters führen zu einer bleibenden Längenänderung bzw. Deformation. Man nennt diese Deformation auch *residual* Strain.

Die rechte Seite der Gleichung steht für den *mikroskopischen* oder *inhomogenen* Strain (auch *Microstrain* genannt). Er ist nach folgender Gleichung definiert:

$$[\varepsilon(r)]_{in\,hom} \equiv \frac{d(r) - \langle d(r) \rangle}{d_{ref}} \quad \text{Gleichung 23}$$

Mittelt man den inhomogenen Strain über die gesamte Probe, so gilt:

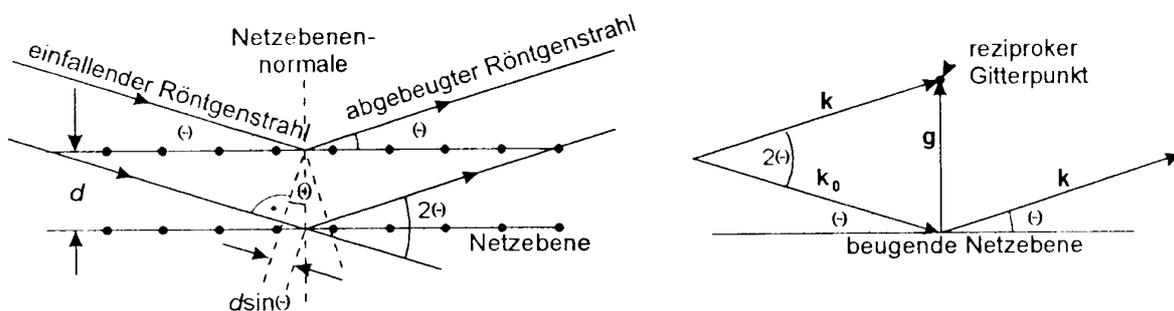
$$\langle [\varepsilon(r)]_{in\,hom} \rangle = \frac{d(r) - \langle d(r) \rangle}{d_{ref}} = 0 \quad \text{Gleichung 24}$$

Dies bedeutet, daß der inhomogene Strain nur lokale Verzerrungen hervorruft, aber zu keiner tatsächlichen Änderung der Ausdehnung eines Körpers führt. Als Referenz für die lokale Verzerrung dient der mittlere Netzebenenabstand  $\langle d(r) \rangle$ . So kann analog zum makroskopischen Strain folgende Beziehung für den inhomogenen Strain formuliert werden:

$$[\varepsilon(r)]_{in\ hom} \equiv \frac{d(r) - \langle d(r) \rangle}{\langle d(r) \rangle} = \frac{(\Delta d)_{in\ hom}}{d} \quad \text{Gleichung 25}$$

### 3.1.2 Geometrische Streutheorie

Geometrisch kann die Entstehung von Röntgenreflexen verdeutlicht werden (siehe Abb. 14).



**Abb. 14:** Herleitung der Bragg'schen Gleichung links) im Realraum rechts) im reziproken Raum.

Im Realraum trifft ein einfallender Strahl auf die Netzebenen ( $hkl$ ) eines Kristalls. Die reflektierten Strahlen interferieren miteinander und nur wenn der Gangunterschied der gebeugten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, kann ein gebeugter Strahl eine meßbare Intensität ausweisen. Gemäß folgender Gleichung kann der Sachverhalt dargelegt werden:

$$m\lambda = 2d \sin(\Theta) \quad \text{Gleichung 26}$$

Nur unter dem Einfallswinkel  $\Theta$  (Braggwinkel) ist diese Bedingung erfüllt. Bezüglich des einfallenden Röntgenstrahls verläßt der gebeugte Strahl unter einem Winkel von  $2\Theta$  die Netzebenenschar.  $m$  bedeutet in der Gleichung die Ordnung des Reflexes,  $\lambda$  steht für die Wellenlänge und  $d$  steht für den Abstand der beugenden Netzebenenschar.

In Abb. 14 (rechts) ist die Situation mit den entsprechenden Wellenvektoren  $|k_0| = |k| = 2\pi/\lambda$  des einfallenden und des gebeugten Strahls dargestellt. Geometrisch kann gezeigt werden, daß

bei erfüllter Beugungsbedingung der Differenzvektor  $g_{hkl} = k - k_0$  parallel zur Normalen der Netzebenenchar steht. Trägt man die Beugungsvektoren aller beugenden Netzebenencharen von einem gemeinsamen Ursprung aus auf, dann erhält man das sog. reziproke Gitter. Reziprokes Gitter und Realgitter stehen in einer mathematischen Beziehung. Für die Basisvektoren des reziproken Gitters  $b_1, b_2, b_3$  und des Realgitters  $a_1, a_2, a_3$  gilt:

$$b_1 = \frac{2\pi}{V_a}(a_2 \times a_3), \quad b_2 = \frac{2\pi}{V_a}(a_1 \times a_3), \quad b_3 = \frac{2\pi}{V_a}(a_1 \times a_2) \quad \text{Gleichung 27}$$

mit  $V_a = |a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|$  dem Volumen der Elementarzelle. Die Indizes einer Netzebene ( $hkl$ ) sind identisch mit den Koordinaten HKL eines reziproken Gitterpunktes. Allerdings müssen für das reziproke Gitter höhere Beugungsordnungen ( $m \cdot h = H, m \cdot k = K, m \cdot l = L$ ) berücksichtigt werden.

### 3.1.3 Kinematische Streutheorie

Die Intensität und die Form der Beugungsreflexe lassen sich mit der kinematischen Theorie beschreiben. Ausgehend von einem idealen Kristall, der keine Defekte enthält, kann die Streuamplitude eines Atoms  $A_j$  an der Position  $r_j$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$A_j(k_{inc}, k_{diff}, r) \propto \frac{f_i}{|r - r_j|} e^{i(k_{diff} - k_{inc}) \cdot (r - r_j)}, \quad \text{Gleichung 28}$$

dabei sind die Beträge der Wellenvektoren des einfallenden ( $k_{inc}$ ) Strahls und des gebeugten ( $k_{diff}$ ) Strahls  $|k_{inc}| = |k_{diff}| = 2\pi/\lambda$  und  $f_i$  der atomare Streufaktor. Summiert man über alle Atome auf und setzt  $|r - r_j| \sim |r|$ , dann kann die gesamte Streuamplitude formuliert werden:

$$A_{tot}(k_{inc}, k_{diff}, r) = \sum_j A_j(k_{inc}, k_{diff}, r) \propto \frac{e^{i(k_{diff} - k_{inc}) \cdot r}}{|r|} \sum_j f_j e^{-i(k_{diff} - k_{inc}) \cdot r_j} \quad \text{Gleichung 29}$$

Diese Gleichung läßt sich mit  $k = (4\pi \sin\Theta)/\lambda \equiv |k|$  und durch die Gitterperiodizität  $T = m_1 a + m_2 b + m_3 c$  ( $a, b, c$  Elementarzellenachsen;  $m$  ganze Zahlen) vereinfachen.  $r_j$  kann

durch  $r_0 + T_j + \check{r}_j$  ersetzt werden. Dabei ist  $r_0$  die Referenzposition der gesamten Probe und  $\check{r}_j$  die Position des  $j$ -Atoms relativ zur Elementarzelle. Die gesamte Streuamplitude kann nun neu geschrieben werden:

$$A_{tot}(k, r) \propto \frac{e^{ik \cdot (r - r_0)}}{|r|} \sum_{j'} e^{-ik \cdot T_{j'}} \sum_{j''} f_{j''} e^{-ik \cdot \check{r}_{j''}}, \quad \text{Gleichung 30}$$

dabei erstreckt sich der Index  $j'$  über  $N$  Elementarzellen in der Probe und  $j''$  erstreckt sich über alle Atome in der Elementarzelle.

Die Intensität der gebeugten Strahlung  $I_{tot}$  kann aus  $|A_{tot}|^2$  erhalten werden:

$$I_{tot}(k, r) \propto \frac{1}{|r|^2} \left| \sum_{j'} e^{-ik \cdot T_{j'}} \right|^2 \left| \sum_{j''} f_{j''} e^{-ik \cdot \check{r}_{j''}} \right|^2, \quad \text{Gleichung 31}$$

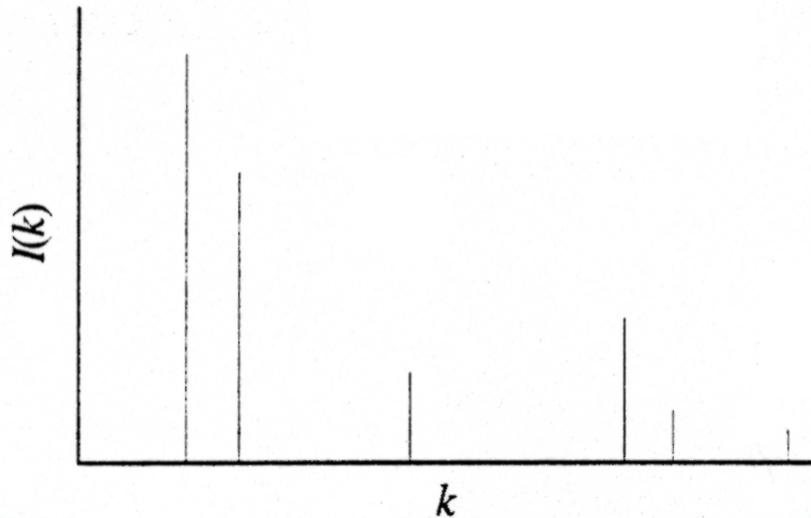
wobei der Strukturfaktor  $F$  definiert ist als:

$$F(k) \equiv \left| \sum_{j''} f_{j''} e^{-ik \cdot \check{r}_{j''}} \right|^2 \quad \text{Gleichung 32}$$

Für einen unendlich dicken idealen Kristall ist die Intensität  $I_{tot}$  von 0 verschieden, wenn  $k \cdot T_j$  ein Vielfaches von  $2\pi$  ist. Diese Laue-Bedingung ist äquivalent zur Bragg'schen Bedingung. Wird die Bedingung erfüllt, dann vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$I_{tot}(k, r) \propto \frac{N^2}{|r|^2} |\delta(k)|^2 |F(k)|^2 \quad \text{Gleichung 33}$$

Dies bedeutet, daß die gebeugte Intensität  $I_{tot}$  die Form einer Delta-Funktion (vergl. Abb. 15) annimmt und an den Beugungswinkeln  $\Theta$ , bei denen die Bragg'sche Gleichung und  $|F(k)|^2 \neq 0$  erfüllt wird, auftritt.



**Abb. 15:** Bragg'sche Streuung eines idealen Kristalls. Die relative Intensität der Reflexe entspricht der Höhe der Delta-Funktion.

### 3.1.3.1 Einfluß der Kristallitgröße

Ist der Kristall nicht ideal, dann kann die Intensität  $I_{tot}$  auch als Summe der Intensitäten eines Ensembles von Säulen, die orthogonal zur Streuebene sind, ermittelt werden<sup>[183,184]</sup>.

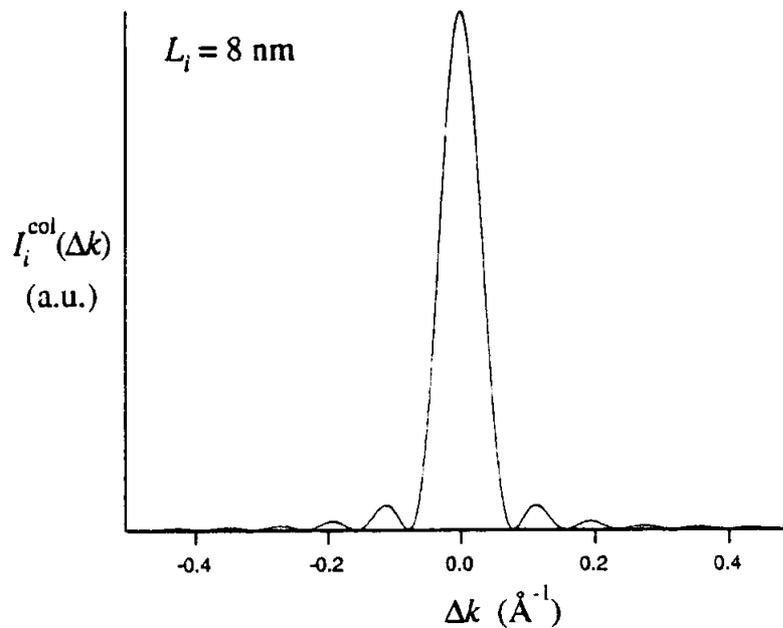
$$I_{tot}(k, r) = \sum_i I_i^{col}(k, r), \quad \text{Gleichung 34}$$

wobei  $I_i^{col}$  die Streuintensität der Säulen  $i$  ist und der Index  $i$  über alle Säulen der Probe reicht, die zur gemessenen Intensität beitragen. Analog zu der Vorgehensweise oben ist im Falle der Erfüllung der Bragg-Bedingung die Intensität gegeben durch:

$$I_i^{col} \propto \frac{\sin^2[L_i(k - k_0)/2]}{\sin^2[(k - k_0)/2]}, \quad \text{Gleichung 35}$$

wobei  $k = (4\pi \sin\Theta)/\lambda$  ist und  $L_i$  die Länge der Säulenhöhen mit Index  $i$  ist, die orthogonal zur Beugungsebene stehen und zum Bragg Reflex bei  $k_0 = (4\pi \sin\Theta)/\lambda$  beitragen. Wenn  $L_i$  gegen unendlich geht, dann geht der Ausdruck in eine Delta-Funktion über, und für Kristalle mit

endlicher Ausdehnung wird  $L_i$  kleiner und die Delta-Funktion verbreitert sich. Neben dem zentralen Maximum tauchen mit kleiner werdendem  $L_i$  Nebenmaxima auf. Dieser Sachverhalt ist in der Abb. 16 wiedergegeben.



**Abb. 16:** Reflexprofil einer einzelnen Säule mit einer Höhe von  $L_i = 8 \text{ nm}$ .

Die Verbreiterung durch die Größe des Kristalls kann mit Hilfe folgender Gleichung exakt formuliert werden:

$$(\delta k)_{\text{int}_i}^{\text{size}} \equiv \frac{\int I_i^{\text{col}}(k) dk}{\max[I_i^{\text{col}}(k)]} \quad \text{Gleichung 36}$$

Die integrale Breite  $(\delta k)_{\text{int}_i}^{\text{size}}$  des Bragg-Reflexes  $i$  ist damit definiert als Quotient aus der integralen Reflexintensität und der Maximumintensität.

Durch Umformung erhält man einen Ausdruck für die integrale Breite eines Reflexes in Abhängigkeit von den Säulenhöhen:

$$(\delta k)_{\text{int}_i}^{\text{size}} = \frac{2\pi}{L_i} \quad \text{Gleichung 37}$$

Die integrale Breite ist also proportional zu der Säulenhöhe, d.h. der Ausdehnung des Kristalls.

Da nun die Länge  $L_i$  in einem realen Kristall unterschiedlich ist, muß ein Mittelwert der Verteilung der Säulenhöhen (siehe Abb. 11) berücksichtigt werden. Es gilt für die Gesamtintensität  $I_{\text{tot}}$ :

$$\int I_{\text{tot}}(k) dk = 2\pi \sum_i L_i \quad \text{Gleichung 38}$$

Für die maximale Intensität kann analog formuliert werden:

$$\max[I_{\text{tot}}(k)] = \sum_i L_i^2 \quad \text{Gleichung 39}$$

und damit erhält die integrale Breite folgende Form (unter Berücksichtigung der Definition von  $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ ):

$$(\delta k)_{\text{int}}^{\text{size}} = \frac{2\pi}{\langle L \rangle_{\text{vol}}} \quad \text{Gleichung 40}$$

Somit kann festgehalten werden, daß die Verbreiterung der integralen Breite auf die volumengewichtete Säulenhöhenverteilung eines nicht idealen Kristalls zurückzuführen ist.

### 3.1.3.2 Einfluß von Gitterverzerrungen

Bislang wurde nur auf die Verbreiterung durch die Kristallitgröße eingegangen. Im Folgenden wird die Verbreiterung durch Strain diskutiert.

Der homogene Strain unterscheidet sich vom heterogenen Strain dadurch, daß die Netzebenenabstände  $d$  über die gesamte Probe hinweg eine Kompression oder eine Expansion

erfahren. Dies führt zu einer Änderung der Gitterparameter und dadurch zu einer Verschiebung der Bragg-Reflexe. Die Reflexe selbst werden nicht verbreitert.

Der inhomogene Strain führt jedoch zu einer Verbreiterung der Reflexe. Die durch Strain hervorgerufene integrale Breite  $\beta_{\text{int}}^{\text{strain}}$  kann nach folgender Gleichung angegeben werden:

$$\beta_{\text{int}}^{\text{strain}} \approx 4 \tan \Theta_0 \left[ \frac{(\Delta d)_{\text{inhom}}}{\langle d(r) \rangle} \right] \quad \text{Gleichung 41}$$

$\left[ \frac{(\Delta d)_{\text{inhom}}}{\langle d(r) \rangle} \right]$  stellt das obere Limit für  $[\varepsilon(r)]_{\text{inhom}}$  dar. Für  $\max [\varepsilon(r)]_{\text{inhom}}$  wird üblicherweise

die Abkürzung  $e$  verwendet. Dadurch kann die Gleichung für  $\beta_{\text{int}}^{\text{strain}}$  neu formuliert werden:

$$\beta_{\text{int}}^{\text{strain}} = 4e \tan \Theta_0 \quad \text{Gleichung 42}$$

Um diesen Ausdruck in Abhängigkeit von  $k$  darzustellen, muß umgeformt werden und man erhält:

$$(\delta k)_{\text{int}}^{\text{strain}} = 2ek \quad \text{Gleichung 43}$$

Mit den Gleichungen 38 und 41 steht nun das Hilfsmittel zur Verfügung, um aus den integralen Linienbreiten die Kristallitgröße und den Microstrain zu errechnen.

### 3.1.4 Interpretation von Röntgendaten

Um Realstrukturinformationen aus den Röntgendaten gewinnen zu können, müssen die Bragg-Reflexe hinsichtlich Position, Form und Intensität parametrisiert werden. Dazu benutzt man Peakfitting-Techniken mit den unterschiedlichsten Funktionen. Generell kann man sagen, daß die Funktion gewählt werden soll, die die besten Anpassungsergebnisse erzielt. Man kann aber nicht von vorne herein sagen, welche Funktion dies sein wird, das ist von Fall zu Fall verschieden.

Die besondere Stärke von Fitting Prozeduren ist darin zu sehen, daß sie in der Lage sind, auch komplexe Reflexüberlappungen zu beschreiben.

Zur mathematischen Anpassung eines Reflexes nutzt man eine Profilkfunktion. Man versucht in einem Minimierungsprozeß die Intensitätsdifferenz zwischen dem mathematischen Modell und den Messdaten zu minimieren. Dies kann wie folgt formuliert werden:

$$\sum_i [I^{calc}(2\Theta_i) - I^{meas}(2\Theta_i)]^2 \rightarrow \min \quad \text{Gleichung 44}$$

Die Minimierung erfolgt über alle Messpunkte  $2\Theta_i$ . Die berechnete Intensität  $I^{calc}$  setzt sich aus dem Untergrund  $B(2\Theta_i)$  und dem Beitrag aller Reflexe am Punkt  $2\Theta_i$  zusammen:

$$I^{calc}(2\Theta_i) \equiv \sum_j J_j p_j(2\Theta_i - (2\Theta_{0,j})) + B(2\Theta_i) \quad \text{Gleichung 45}$$

$J_j$  steht für die integrale Intensität des Reflexes  $j$  und  $P_j$  ist die Profilkfunktion des Reflexes  $j$  am Ort  $2\Theta_{0,j}$ .

Weit verbreitete Profilkfunktionen sind die *Pseudo-Voigt* ( $pV$ ) und die *Pearson VII* ( $P7$ ) Funktionen. Ist ein Reflex mit einer Funktion beschrieben worden, kann man recht einfach (analytisch oder numerisch) jeden gewünschten Profilkparameter aus ihr gewinnen.

Den Zusammenhang zwischen der Integralenbreite (Index int) bzw. der Halbwertsbreite (Index 1/2) eines Reflexes und der Größe ( $\delta k$ ) gibt die folgende Gleichung wieder:

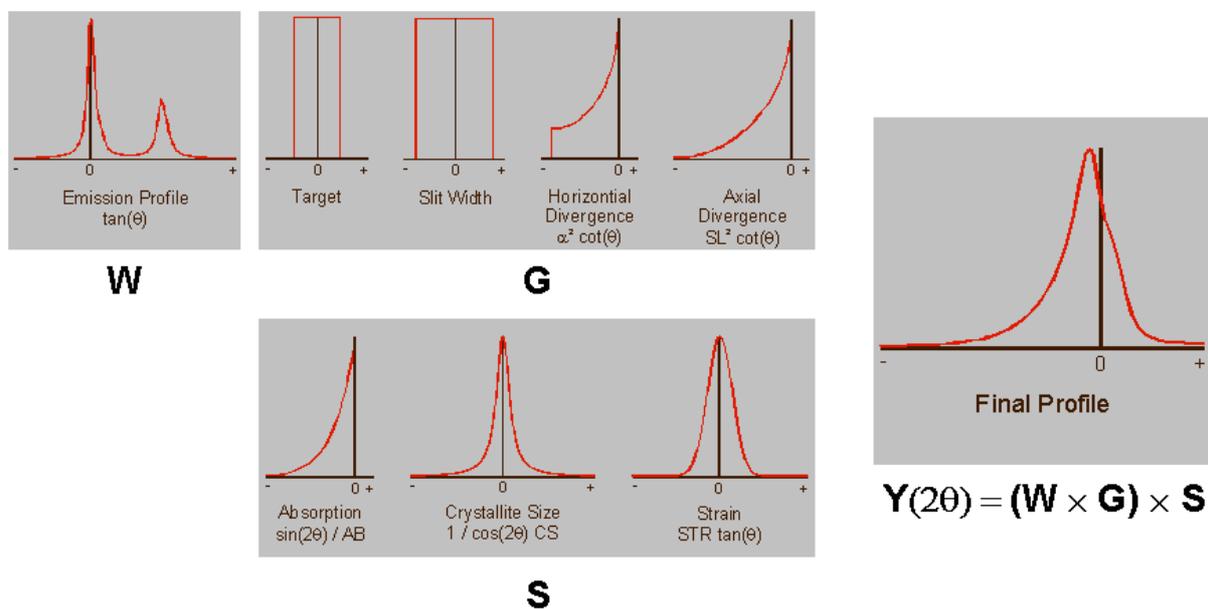
$$\delta k_{1/2 \text{ oder int}}^{meas} = \frac{2\pi \cos \Theta_0}{\lambda} \beta_{1/2 \text{ oder int}}^{meas} \quad \text{Gleichung 46}$$

Man kann nun aus den Profilkfunktionen die Werte für  $(\delta k)_{int}^{size}$  und  $(\delta k)_{int}^{strain}$  ermitteln, um die volumengewichtete Säulenhöhe  $\langle L \rangle_{vol}$  und das obere Limit des Microstrains  $e$  zu errechnen, aber leider steht dem eine Sache entgegen. Die gemessene  $(\delta k)_{int}^{meas}$  Linienbreite eines Reflexes setzt sich aus den probenseitigen Einflüssen und aus instrumentellen Beiträgen zusammen. Alle Beiträge sind miteinander mathematisch gefaltet und ergeben so das Gesamtprofil. Um nun die Beiträge voneinander trennen zu können, müssen sie entfaltet

werden. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die einzelnen instrumentellen Beiträge zum Beugungsprofil.

### 3.1.5 Einflüsse auf Beugungsreflexe in der Pulverdiffraktometrie

Einen Überblick über die unterschiedlichen Einflüsse auf die Beugungsreflexe von Röntgenuntersuchungen lieferten Cheary und Coelho mit ihrer Beschreibung des Fundamental Parameter Prinzips<sup>[185,186,187]</sup>.



**Abb. 17:** Die apparativen und probenspezifischen Einflüsse auf Beugungsprofile.

Bereits 1954 beschrieben Klug und Alexander die apparativen- und die probenseitigen Einflüsse in Form einer mathematischen Faltung (siehe Gleichung 47)<sup>[188]</sup>. Das Resultat der Faltung  $Y(2\theta)$  (siehe Abb. 17) setzt sich aus apparativen Parametern  $W$  (Wellenlängenverteilung) und  $G$  (Strahlengang) und aus probenseitigen Parametern  $S$  zusammen. Die Faltung kann formal folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$f_{hkl} = g_{hkl} \circ h_{hkl} \quad \text{Gleichung 47}$$

$f_{hkl}$  steht für das resultierende Beugungsprofil,  $g_{hkl}$  für die apparative Komponente und  $h_{hkl}$  für die Probeneinflüsse. Die Faltung kann auch als Faltungsintegral geschrieben werden:

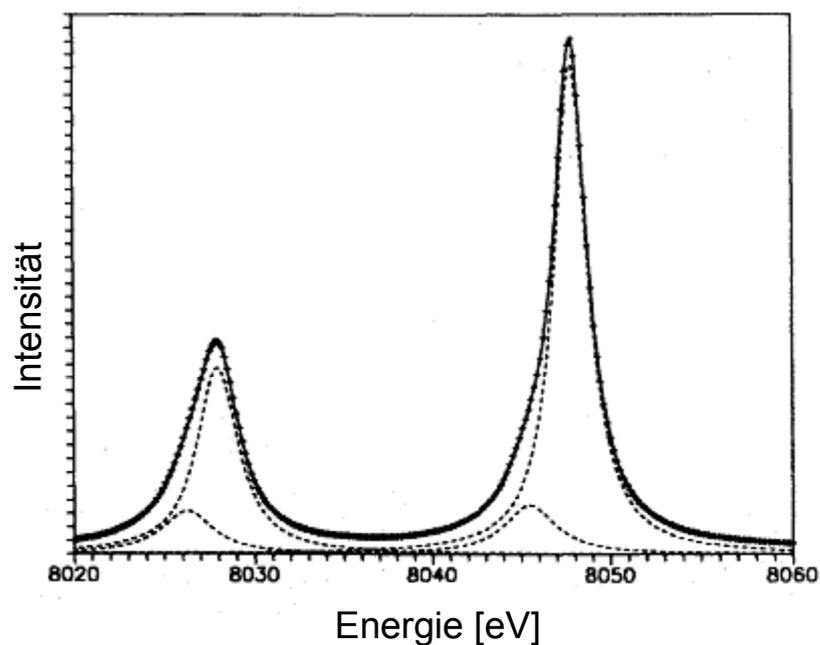
$$f_{hkl}(2\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} g(y) \cdot h(2\theta - y) dy \quad \text{Gleichung 48}$$

Aufgabe der Realstrukturanalyse ist es nun, die Faktoren voneinander zu trennen, um die reinen probenspezifischen Einflüsse charakterisieren zu können, die ihren Ursprung in den mikrostrukturellen Gegebenheiten der jeweiligen Probe haben.

## Apparative Einflüsse

### 1. Wellenlängenverteilung W

Eine Röntgenröhre dient in der Regel als Röntgenquelle für die Beugungsuntersuchungen. Synchrotronstrahlung spielt nur eine untergeordnete Rolle, da sie nur an einigen wenigen Forschungszentren zugänglich ist und sowohl Messzeiten und Messdauer streng limitiert sind und daher nicht ständig zur Verfügung stehen können.



**Abb. 18:** Charakteristische Strahlungsverteilung einer Cu-Röntgenröhre (inkl. Profilanpassung mit 4 Lorentzfunktionen).

Die Strahlung, die eine Röhre emittiert, setzt sich aus dem Bremskontinuum und der charakteristischen Strahlung (Röntgenfluoreszenz) zusammen. Ziel ist es, einen möglichst schmalen aber dennoch sehr intensiven Wellenlängenbereich aus diesem Gesamtspektrum zu nutzen. Die  $K_{\alpha}$ -Fluoreszenzstrahlung ist hierfür die geeignetste des jeweiligen Anodenmaterials, das meist aus Kupfer besteht. In Abb. 18 ist die charakteristische Strahlung einer Kupferröhre dargestellt<sup>[189]</sup>. Die  $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Linien können mit insgesamt vier Lorentzfunktionen gut beschrieben werden, obwohl jede dieser Linien sich aus Triplets zusammensetzen. Eine untergeordnete Rolle spielen Anodenmaterialien wie Molybdän, Kobalt oder Eisen. Die Trennung der  $K_{\alpha}$  Fluoreszenzstrahlung vom restlichen Spektrum erfolgt in der Regel durch Filter, Kristallmonochromatoren, Röntgenspiegel und energieauflösende Detektoren.

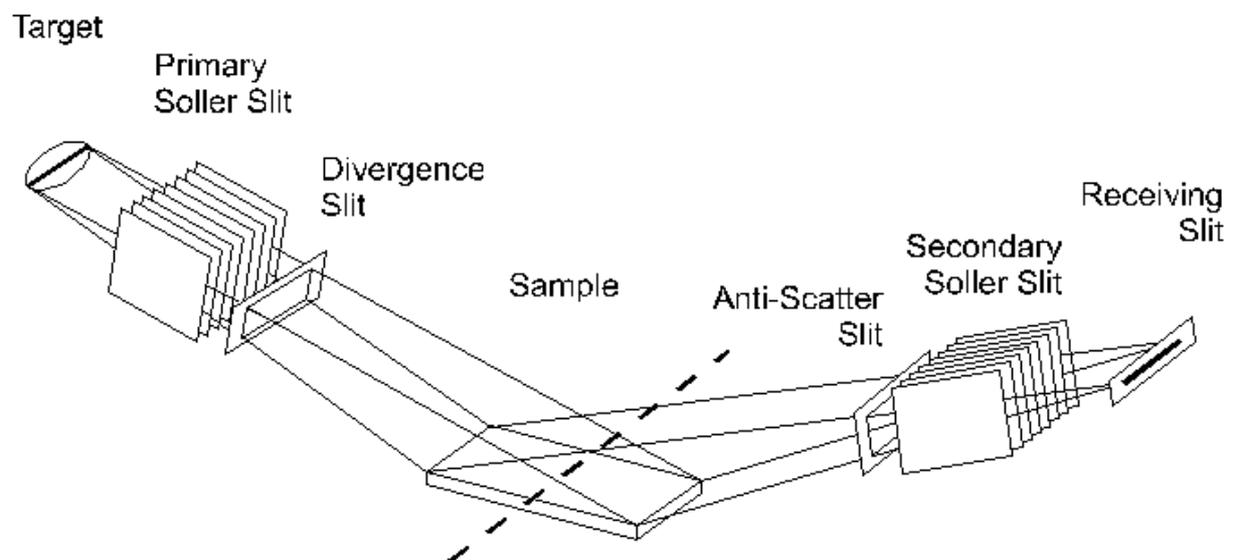
Röntgenfilter sind dünne Metallfolien, deren Elemente so gewählt werden, daß ihre Absorptionskante zwischen der  $K_{\beta}$ - und der  $K_{\alpha}$ -Linie der verwendeten Röntgenstrahlung liegt. Die  $K_{\beta}$ -Strahlung wird dadurch wesentlich stärker geschwächt als die  $K_{\alpha}$ -Strahlung, was allerdings insgesamt einen Intensitätsverlust bedeutet.

Kristallmonochromatoren liefern nahezu monochromatisches Licht. Es werden sowohl plane wie auch gebogene verwendet. Bevorzugte Materialien sind Quarz, Germanium und Graphit, da sich diese relativ leicht bearbeiten lassen und sehr beständig sind. Ein Monochromator wird auf die gewählte Wellenlänge so einjustiert, daß der stärkste Beugungseffekt des Materials ausgenutzt wird. Zusätzlich zu dieser Wellenlänge werden auch noch Röntgenquanten mit der Wellenlänge  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$  ... usw. (harmonische Oberschwingungen) zu einem gewissen Teil gebeugt. Diese Quanten werden ebenfalls von der Probe gebeugt und erzeugen dadurch zusätzliche Reflexe. Gebogene (fokussierende) Monochromatoren können im Gegensatz zu planen Ausführungen das  $K_{\alpha}$ -Dublett trennen und werden so justiert, daß dadurch nur die intensivere  $K_{\alpha 1}$ -Wellenlänge zur Verfügung steht.

Röntgenspiegel (Göbelspiegel) stellen eine echte Alternative zu den Kristallmonochromatoren dar. Ihr Aufbau wie auch ihre Wirkungsweise unterscheiden sich sehr stark. Eine parabolisch geformte WC (Wolframcarbid)-Multilayerschicht, deren Schichtabstände so gewählt werden, daß ein sehr flach einfallender Röntgenstrahl gebeugt wird, bildet das Herzstück. Diese Schichtabstände werden zusätzlich mit einem Schichtabstandsgradienten ausgestattet, der in Kombination mit der Parabelform den divergenten Röntgenstrahl der Röntgenröhre monochromatisiert und als parallelen Strahl für die Beugungsexperimente zur Verfügung stellt. Die  $K_{\alpha}$ -Dublette wird zwar nicht aufgetrennt, aber der Intensitätsgewinn im Vergleich zu anderen Monochromatoren ist enorm und beträgt ca. Faktor 100 (im Direktstrahl).

Detektoren sind ebenfalls in der Lage, eine energiedispersive Auflösung der gebeugten Röntgenstrahlung durch elektronisches Filtern zu liefern und damit störende Untergrundsignale auszublenden. Dazu werden energieauflösende Halbleiterdetektoren verwendet. Die Funktionsweise des elektronischen Filterns kann einfach wie folgt beschrieben werden: Der Detektor registriert die gesamte von der Probe gebeugte Strahlung. Dabei erzeugt jedes Röntgenquant einen Stromstoß im Detektor, der proportional zu der Energie des Quants ist. Der Nutzer stellt einen Energiebereich (Fenster) an einem Vielkanalanalysator ein und legt somit den Energiebereich der Röntgenquanten fest, die für die weitere Datenauswertung zur Verfügung gestellt werden sollen. Dadurch läßt sich zwar nicht die  $K_{\alpha}$ -Dublette auftrennen, aber die  $K_{\beta}$ -Linie und ein Großteil der Untergrundstrahlung, hervorgerufen durch die Bremsstrahlung in der Röhre selbst bzw. Fluoreszenzstrahlung der Probe, unterdrücken, wodurch das Reflex-Untergrund-Verhältnis deutlich verbessert wird.

## 2. Strahlengang (G)



**Abb. 19:** Strahlengang einer typischen Bragg Brentano Geometrie (Reflexionsmessung).

Die Art und Weise, wie die erzeugte Röntgenstrahlung auf die Probe trifft und wie das Messsignal zum Detektor gelangt, hat einen großen Einfluß auf die gemessenen Reflexprofile. Eine typische Messanordnung ist in der Abb. 19 wiedergegeben.

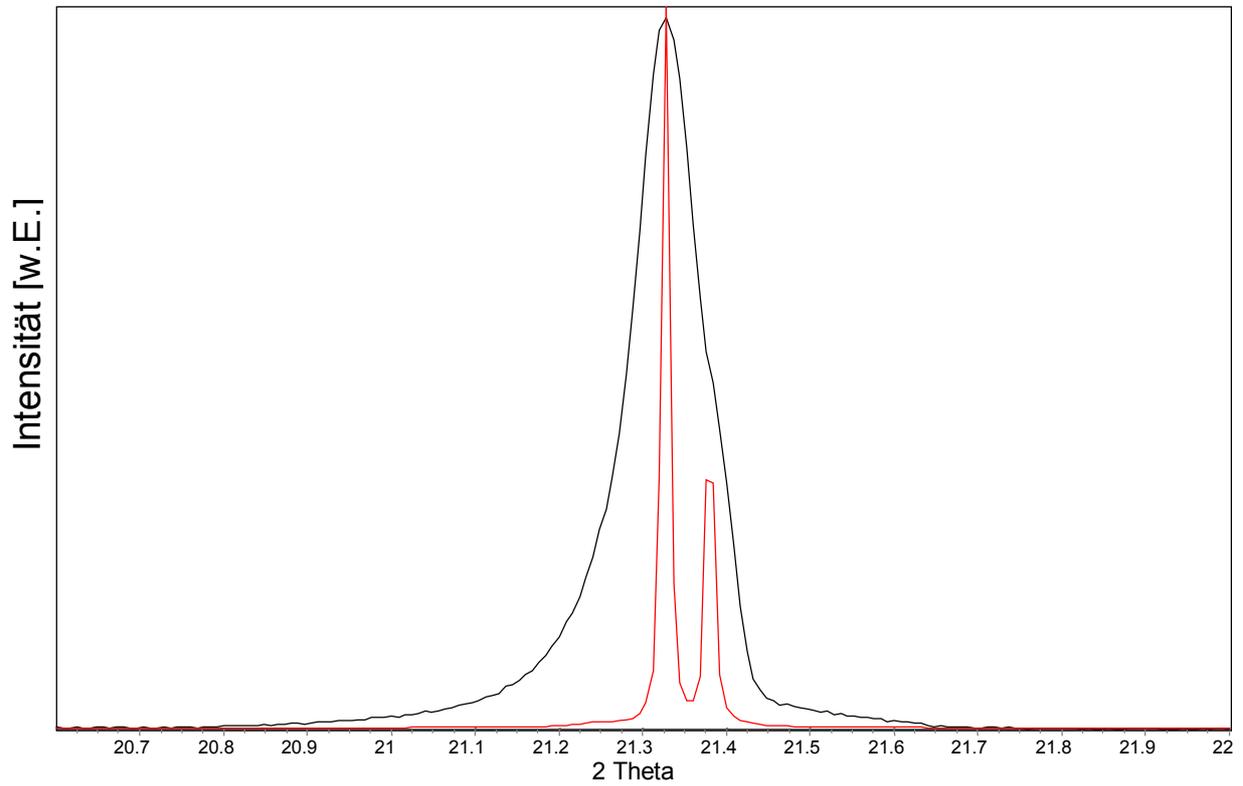
Es gibt grundsätzlich zwei Wege zur Beschreibung der gerätespezifischen Einflüsse.

- Beschreibung der Charakteristika mittels mathematischer Funktionen
- Direkte Messung mittels „perfekter“ Standardsubstanzen, die keine probenseitigen Einflüsse besitzen

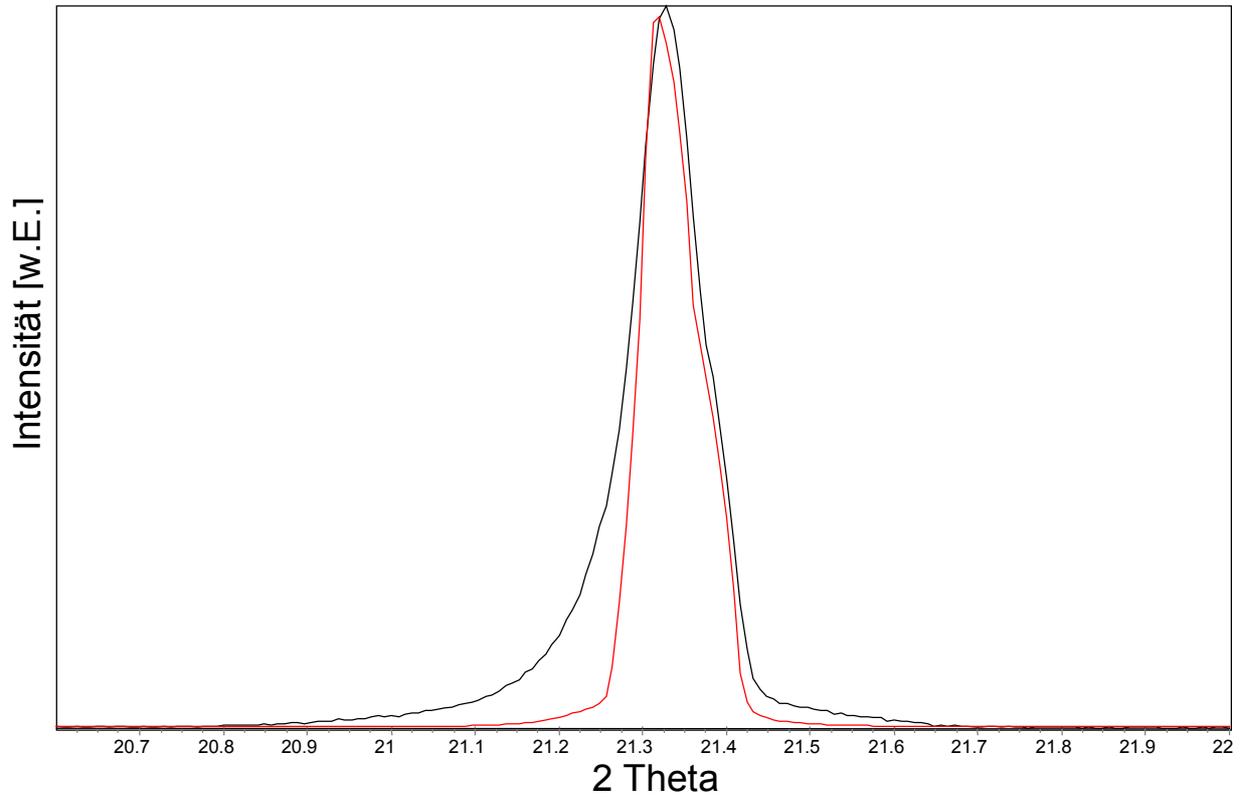
Es soll hier nur auf die mathematische Charakterisierung eingegangen werden, da die direkte Messung oft zu ungewollten systematischen Fehlern führt.

Die einzelnen Einflüsse auf das Beugungsprofil werden mittels einer Faltung von mathematischen Funktionen zu einem gesamten Beugungsprofil erhalten. Im Einzelnen können die Eigenschaften wie folgt parametrisiert (vergl. Abb. 17) werden:

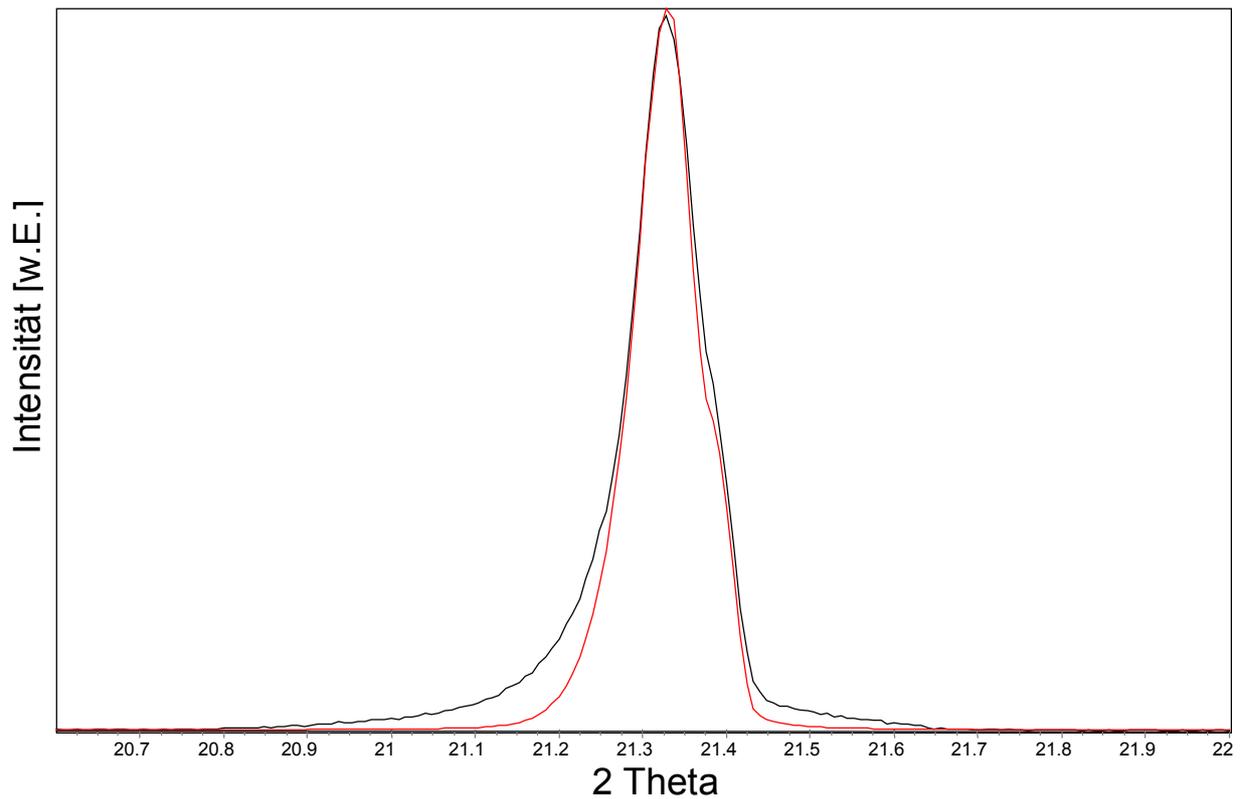
- Die Wellenlängenverteilung des Emissionsprofils ( $W$ ).
- Die Ausdehnung (*äquatorial* bzw. *horizontal*) der Röntgenquelle (*Target*) und der Divergenz- und Empfangsblenden (*Slit Width*) wird mit sog. Rechteckfunktionen oder Hut-Funktionen beschrieben. Ihr Beitrag zum Linienprofil ist dabei stets der einer symmetrischen Verbreiterung ( $G_{eq}$ ).
- Die horizontale Divergenz (*Horizontal Divergence*) der Divergenzblenden kann mit einer Wurzelfunktion beschrieben werden und hat einen Beitrag zur linksseitigen Reflexasymmetrie ( $G_{eq}$ ).
- Die *axiale* Divergenz (*Axial Divergence*) führt zu linksseitiger Reflexasymmetrie. Sollerblenden schränken diese Divergenz ein. Die Ausdehnung der Sollerblenden folgt einem hyperbolischen Funktionsverlauf ( $G_{ax}$ ).
- Probenspezifische Einflüsse durch Kristallitgröße, Microstrain und andere Realstrukturparameter ( $P$ ).



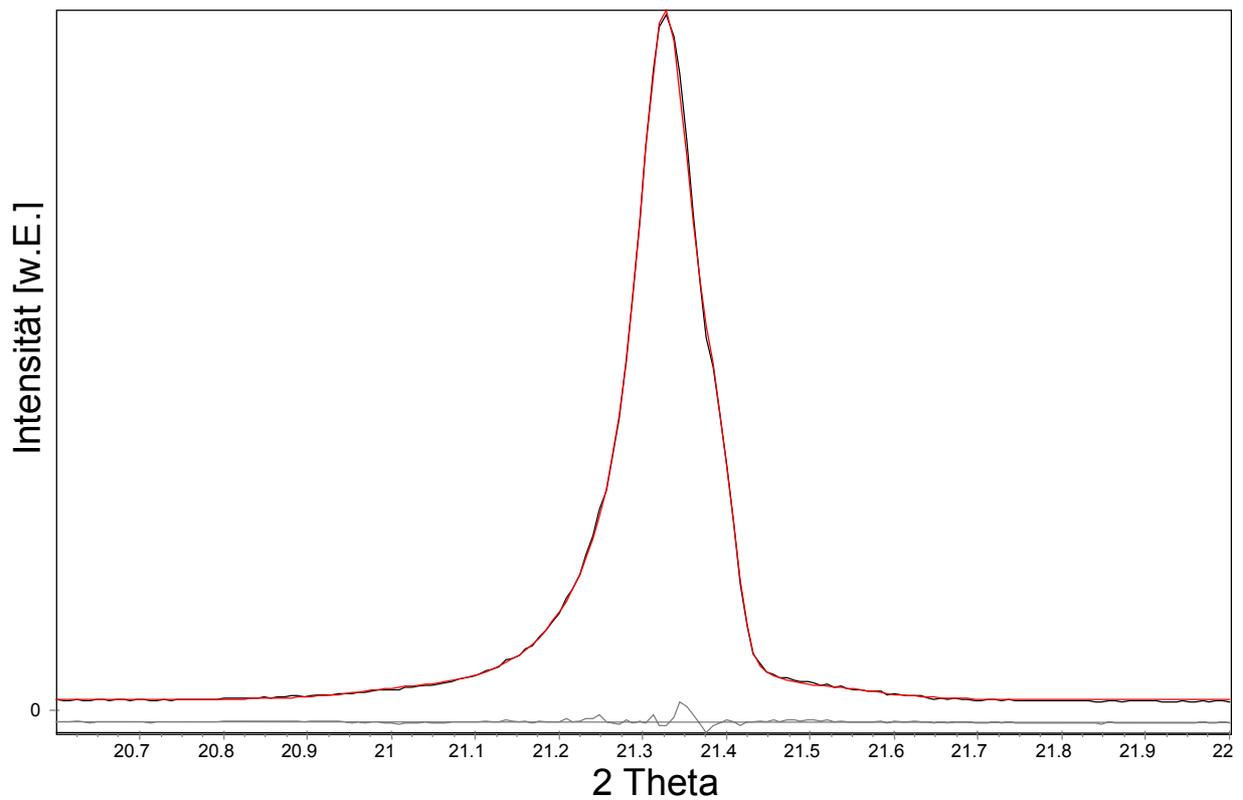
**Abb. 20:** W: Schwarz gemessener Reflex LaB<sub>6</sub> (111), rot Emissionsprofile einer Cu-Röhre.



**Abb. 21:** W + G<sub>eq</sub>: Emissionsprofil gefaltet mit den äquatorialen Einflüssen.



**Abb. 22:**  $W + G_{eq} + G_{ax}$ : Faltung aller instrumentellen Einflüsse.



**Abb. 23:**  $W + G_{eq} + G_{ax} + P$ : Faltung der instrumentellen und probenspezifischen Einflüsse. Unterhalb der Kurven ist die Differenzkurve abgebildet – eine nahezu perfekte Anpassung.

In den Abb. 20 bis 23 ist die schrittweise Faltung der einzelnen Profilbeiträge anhand eines Reflexes ( $\text{LaB}_6$  (111)) durchgeführt worden. Man erkennt aus Abb. 22, daß der instrumentelle Beitrag zum Beugungsprofil sehr groß ist und den Hauptteil der Reflexverbreiterung ausmacht. Die instrumentellen Parameter bei der Messung waren:

- Messkreisradius 217,5 mm
- 1° Divergenzblende
- 0,2 mm Empfangsblende
- 4° Soller Blenden
- Szintillationszähler

$\text{LaB}_6$  (NIST SRM 660) ist ein Standardmaterial zur Profilanalyse und wird genutzt, um die sog. Instrumentenfunktion, d.h. den instrumentellen Beitrag zum Reflexprofil, eines Pulverdiffraktometers zu bestimmen. Aber selbst dieses Standardmaterial ist nicht perfekt und zeigt, wie man in der Abb. 23 sehen kann, einen mikrostrukturellen Einfluß durch seine Kristallitgröße. Dies verdeutlicht den Nachteil von Standardsubstanzen gegenüber mathematischen Methoden. Allerdings sind empirische Methoden auch für Strahlengänge geeignet, die noch nicht fundamental beschrieben werden können. So bleibt es dem Anwender überlassen, die geeignete Prozedur zur Bestimmung der Instrumentellen Verbreiterung auszuwählen.

Die Grenzen für die Bestimmung von Realbauparametern werden durch die instrumentellen Einflüsse bestimmt. Je geringer die Reflexverbreiterung durch die Messanordnung ist, desto niedriger die Nachweisgrenzen für Strain bzw. desto größer die bestimmbare Kristallitgröße. Dies läßt sich wie folgt formulieren:

$$\langle L \rangle_{vol} \leq \frac{12\pi}{5(\delta k)^{inst}} = \frac{6\lambda}{5 \cos \Theta_0} (\beta^{inst})^{-1} \quad \text{Gleichung 49}$$

Der Zusammenhang zwischen der instrumentellen Verbreiterung der Reflexe  $\beta^{inst}$  und der Säulenhöhe  $\langle L \rangle_{vol}$  kann genutzt werden, um die obere Grenze für die Bestimmung der Säulenhöhe vorherzusagen. Für typische Labordiffraktometer mit einer Cu-Röhre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) ergibt dies theoretische Werte von bis zu 500 nm. Einen ähnlichen

Zusammenhang findet man auch für Verbreiterungen durch Strain. Dabei kann man feststellen, daß Microstrains unterhalb 0,03 % kaum nachzuweisen sind.

### 3.1.6 Reflexbreitenanalyse

Kristallitgrößen- und Spannungseffekte sind zusammen mit den instrumentellen Einflüssen zu einem Beugungsprofil gefaltet. Ist der instrumentelle Anteil bekannt und separiert worden, dann stellt sich die grundlegende Frage, wie man die verbleibenden Effekte voneinander trennt.

Eine Möglichkeit besteht nun darin, eine bestimmte Profilform, wie z.B. Lorentz- oder Gauss-Profil, für die Kristallitgrößen- und Strain-Effekte anzunehmen. Dadurch ist eine Trennung der Parameter möglich.

Für den Fall einer lorentzischen Kristallitgröße und einem gausschen Strain kann der folgende Ausdruck für die integralen Breiten  $(\delta k)_{\text{int}}^{\text{total}}$ ,  $(\delta k)_{\text{int}}^{\text{size}}$  und  $(\delta k)_{\text{int}}^{\text{strain}}$  angegeben werden:

$$(\delta k)_{\text{int}}^{\text{total}} = (\delta k)_{\text{int}}^{\text{strain}} \left\{ \frac{\exp[-((\delta k)_{\text{int}}^{\text{size}} / (\delta k)_{\text{int}}^{\text{strain}})^2 / \pi]}{1 - \text{erf}[(2/\pi)^{1/2} ((\delta k)_{\text{int}}^{\text{size}} / (\delta k)_{\text{int}}^{\text{strain}})]} \right\}, \quad \text{Gleichung 50}$$

wobei die  $\text{erf}(x)$  definiert ist als:

$$\text{erf}(x) \equiv \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^x e^{-t^2/2} dt \quad \text{Gleichung 51}$$

Dieser recht unhandliche Ausdruck kann aber vereinfacht werden:

$$\frac{(\delta k)_{\text{int}}^{\text{size}}}{(\delta k)_{\text{int}}^{\text{total}}} = 1 - \left( \frac{(\delta k)_{\text{int}}^{\text{strain}}}{(\delta k)_{\text{int}}^{\text{total}}} \right)^2 \quad \text{Gleichung 52}$$

Mit dieser einfachen Form können nun für verschiedene Kombinationen von Profilkfunktionen Annahmen getroffen werden.

Eine sehr bekannte wurde in der *Williamson-Hall* Methode gemacht. Hierbei wird für Kristallitgröße und Microstrain jeweils ein Lorentz-Profil angenommen<sup>[176]</sup>.

$$(\delta k)^{total} = \frac{2\pi}{\langle L \rangle_{vol}} + 2ek \quad \text{Gleichung 53}$$

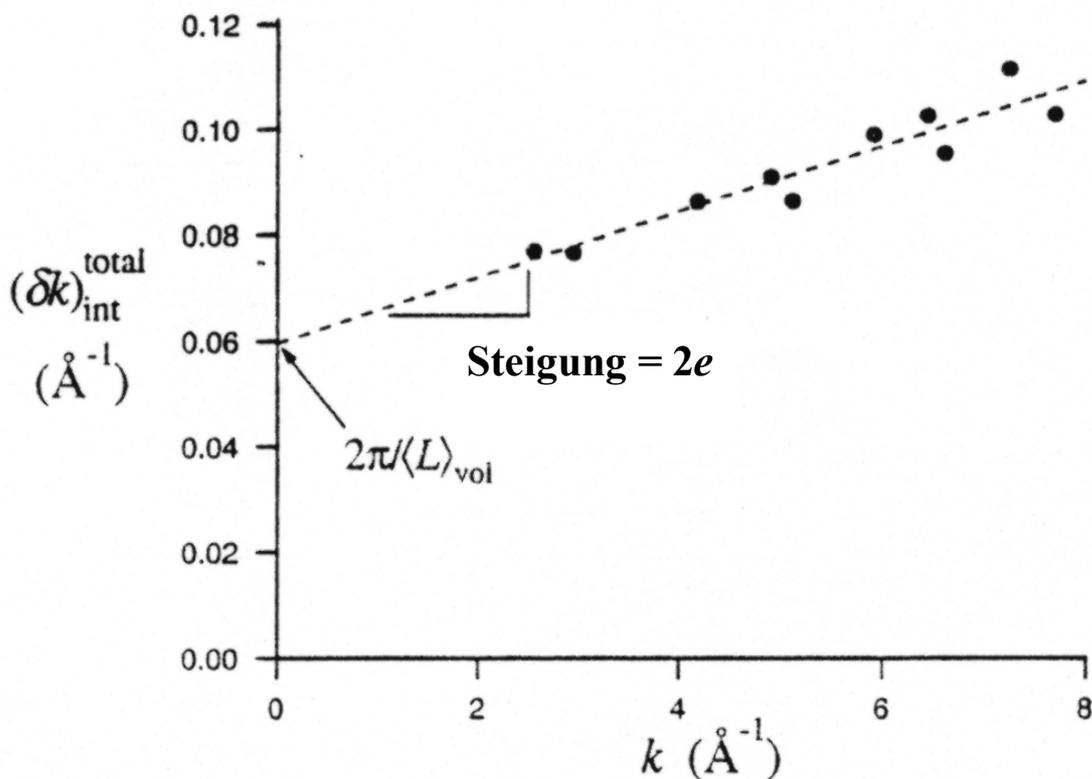
In der gleichen Art und Weise kann dies auch für zwei Gauss-Profile gemacht werden:

$$\left( (\delta k)^{total} \right)^2 = \left( \frac{2\pi}{\langle L \rangle_{vol}} \right)^2 + 4e^2 k^2 \quad \text{Gleichung 54}$$

oder für eine Kombination aus Lorentz- und Gauss-Profil:

$$\left( \frac{(\delta k)_{int}^{total}}{k} \right)^2 = 4e^2 + \frac{2\pi}{\langle L \rangle_{vol}} \left( \frac{(\delta k)_{int}^{total}}{k^2} \right) \quad \text{Gleichung 55}$$

Die Gleichungen können nun genutzt werden, indem man sie graphisch aufträgt und auswertet.



**Abb. 24:** Williamson-Hall Darstellung der integralen Linienbreite aufgetragen gegen  $k$ .

Abb. 24 zeigt die graphische Darstellung von Gleichung 53. Die Gleichung gibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Säulenhöhe und dem Strain wieder. Aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse läßt sich  $\langle L \rangle_{\text{vol}}$  gewinnen und aus der Steigung der Geraden der Microstrain  $e$ . Mit den anderen Funktionen kann man ganz analog verfahren.

Generell läßt sich feststellen, daß die Kombination von Lorentz-Profil für Kristallitgröße und Gauss-Profil für Strain eine gute Näherung für reale Proben darstellt<sup>[188]</sup>.

Bei den Gleichungen 53, 54 und 55 wurde eine weitere Annahme gemacht. Die Kristallitgröße und der Strain sind unabhängig von den Bragg-Reflexen (hkl) betrachtet worden. Wenn Anisotropien der Kristallitgröße oder des Strain vorliegen, muß die Methode modifiziert werden. Die Gleichungen erlauben es, mehrere Bragg-Reflexe zu nutzen, die parallel zueinander liegen (höhere Ordnungen). Die Werte für  $\langle L \rangle_{\text{vol}}$  und  $e$  müssen für diese parallelen Reflexe gleich sein, da ihre Flächennormalen im Kristall gleich orientiert sind. So lassen sich Aussagen über richtungsabhängige Größen machen, wenn mehrere Ordnungen eines Bragg-Reflexes zugänglich sind.

Wenn statt der integralen Breiten die Halbwertsbreiten (FWHM) genutzt werden sollen, muß ein konstanter Faktor  $K \approx 0,9$  berücksichtigt werden (nach Scherrer). So gilt für  $\langle L \rangle_{vol}$ :

$$(\delta k)_{1/2}^{size} = \frac{2K}{\langle L \rangle_{vol}} \quad \text{Gleichung 56}$$

Oder mit Gleichung 46  $(\delta k)_{1/2}^{size}$  ersetzen und nach  $\beta_{1/2}$  umformen (Scherrer-Gleichung)<sup>[174]</sup>:

$$\beta_{1/2} = \frac{K\lambda}{\langle L \rangle_{vol} \cos \Theta} \quad \text{Gleichung 57}$$

Der Vorteil, den die Verwendung von Halbwertsbreiten hat, ist die geringere Sensitivität gegenüber einer schlechten Untergrundsbestimmung. Wenn Reflexe überlappen oder sehr breit werden, ist es schwierig, die integralen Breiten sauber zu ermitteln, da der Untergrund oft nur sehr schlecht bestimmt werden kann. Auf der anderen Seite sind die oben entwickelten Gleichungen nur für die integralen Breiten gültig und die Nutzung von modifizierten Gleichungen für die Halbwertsbreiten bringt größere Fehler mit sich. Man kann diesen Fehler mit ca. 10 % für Kristallitgrößenbestimmungen angeben, d.h. die Größen aus FWHM-Berechnungen sind um ca. 10% größer als die aus integralen Breiten. Der Absolutfehler der Röntgenmethodik liegt in dem gleichen Bereich.

Die Methode kann aber auch in Form einer Peakfitting-Methode angewandt werden. Anstatt die integralen Breiten oder die FWHM mittels einer Anpassungsrechnung zu bestimmen und dann graphisch auszuwerten, kann mittels einer direkten Faltung ein angenommenes Profil (lorentzisch für Kristallitgröße und gaussförmig für Microstrain) an ein gemessenes Beugungsprofil angepaßt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen Handhabung und in der Geschwindigkeit, mit der die Rechnungen durchgeführt werden können. Bei der Verwendung von nur einem Reflex stößt diese Methode aber schnell an Ihre Grenzen und es zeigt sich, daß eine Auftrennung der Effekte nicht immer sinnvoll möglich ist. Werden aber wiederum mehrere Reflexe verwendet, kann auch diese Methode sehr nützlich sein.

Einen anderen Weg der Analyse gehen Profilanalysen im Realraum. Eine Beschreibung erfolgt im nächsten Kapitel.

### 3.1.7 Fourier-Analyse – Methode im realen Raum

Aus den Reflexbreiten konnten einige Realbauparameter ermittelt werden. Wenn man jedoch mehr über seine Proben wissen möchte, wie z.B. die Säulenhöhenverteilung  $p(L)$ , muß das Profil der Beugungsreflexe eingehender untersucht werden. Hierzu kann man eine Einzellinienanalyse durch die Fourier-Methode durchführen.

Beugung findet im reziproken Raum statt. Der konjugierte Raum zum reziproken Raum ist der reale Raum. Mathematisch erfolgt die Transformation vom reziproken zum realen Raum mittels der Fourier-Transformation. Auch hier gibt es mehrere Möglichkeiten, wie die Fourier-Transformation durchgeführt und die Daten ausgewertet werden.

Wie bei der Reflexbreitenanalyse muß das gemessene Beugungsprofil um den Beitrag der instrumentellen Verbreiterung korrigiert werden. Das gemessene Reflexprofil  $h(k)$  ist ein Produkt der Faltung der Probeneinflüsse  $f(k)$  und des instrumentellen Beitrags  $g(k)$ , wobei  $k$  definiert ist als  $k \equiv 4\pi \sin \Theta / \lambda$ .

$$h(k) = g(k) \circ f(k) \qquad \text{Gleichung 58}$$

Die Fourier-Transformation dieser Faltung kann wie folgt formuliert werden:

$$F(h) = F(g) \cdot F(f) \qquad \text{Gleichung 59}$$

Die Faltung zweier Funktionen ist das Produkt aus den Fourier-Transformationen der einzelnen Funktion.

Nach Stokes kann nun folgender direkter Weg zur Analyse eingeschlagen werden, um  $f(k)$  zu ermitteln<sup>[190]</sup>:

Messung von  $h(k)$  und  $g(k)$ .

Fourier-Transformation von  $h(k)$  und  $g(k)$ .

Auflösen der Gleichung 59 nach  $F(f)$ .

Inverse Fourier-Transformation von  $F(f)$ , um  $f(k)$  zu ermitteln.

Die Prozedur nennt man auch die Entfaltung nach Stokes. Das instrumentelle Profil kann, wie schon erwähnt, gemessen oder mathematisch mit dem Fundamental Parameter Ansatz errechnet werden.

Die Prozedur hat aber auch einige Schwächen. Für sehr kleine  $F(g)$  wird der Nenner der Gleichung 59 gegen Null gehen. Numerische Fehler wirken sich dann besonders schwer aus. Es treten auch Oszillationen der Fourierterme auf und machen die Prozedur instabil.

Wenn die instrumentellen Verbreiterungen korrigiert worden sind, dann werden die Kristallitgrößen und der Microstrain ermittelt. Die Profildfunktion der Probe  $f(k)$  am Ort  $k_0$  kann mittels einer Fourier-Reihe ausgedrückt werden:

$$f(k) \propto \sum_{L=-\infty}^{\infty} \{A(L) \cos[(k - k_0)L] + B(L) \sin[(k - k_0)L]\} \quad \text{Gleichung 60}$$

$A(L)$  und  $B(L)$  sind der Kosinus- bzw. Sinus-Fourierkoeffizient und  $L$  hat die gleiche physikalische Bedeutung (Säulenhöhe) wie in den Kapiteln zuvor.

Probleme tauchen bei der Bestimmung der Fourierkoeffizienten auf. Reflexüberlappungen und die Bestimmung des Untergrunds bereiten z.T. große Probleme. Peak-Fitting kann auch hier eingesetzt werden, um die Probleme zu verringern.

### Warren-Averbach Methode (WA)<sup>[191]</sup>

Der Kosinus-Fourierkoeffizient kann nach Warren und Averbach als Produkt aus einem reinen Kristallitgrößenterm und einem reinen Microstrainerm formuliert werden:

$$A(L) = A^{size}(L) \cdot A^{strain}(L) \quad \text{Gleichung 61}$$

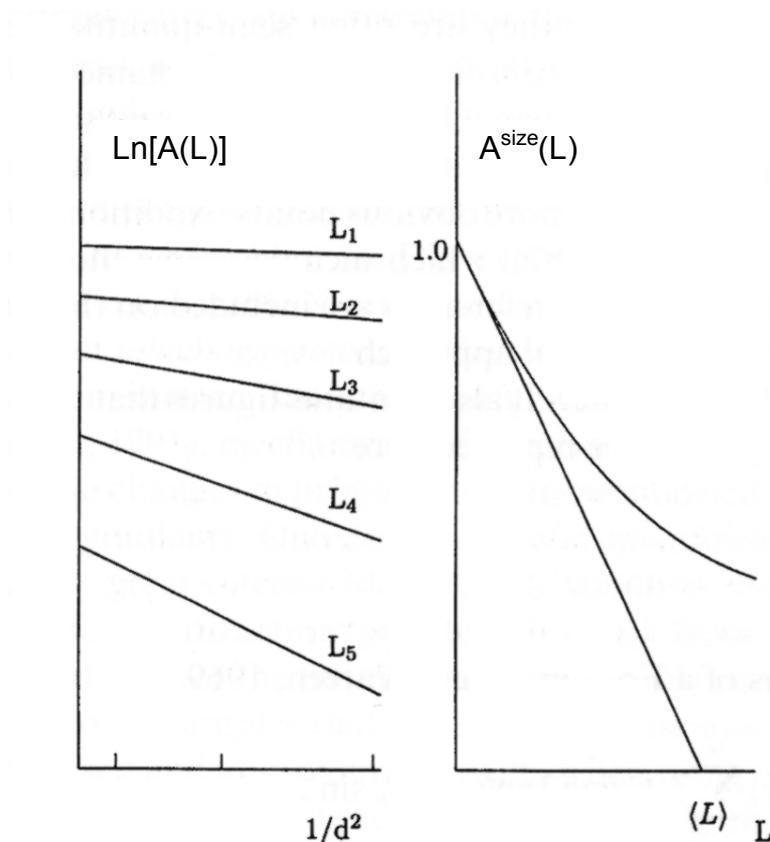
$A^{strain}(L)$  kann über die Länge  $L$  als mittlerer Microstrain  $\langle \varepsilon^2(L) \rangle^{1/2}$  ausgedrückt werden:

$$\ln[A^{strain}(L)] \approx -\frac{2\pi^2}{d^2} \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2 \quad \text{Gleichung 62}$$

$d$  entspricht in der Gleichung dem Netzebenenabstand der beugenden Ebenen. Setzt man Gleichung 62 in Gleichung 61 ein und logarithmiert beide Seiten, so erhält man:

$$\ln[A(L)] \approx \ln[A^{size}(L)] - \frac{2\pi^2}{d^2} \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2 \quad \text{Gleichung 63}$$

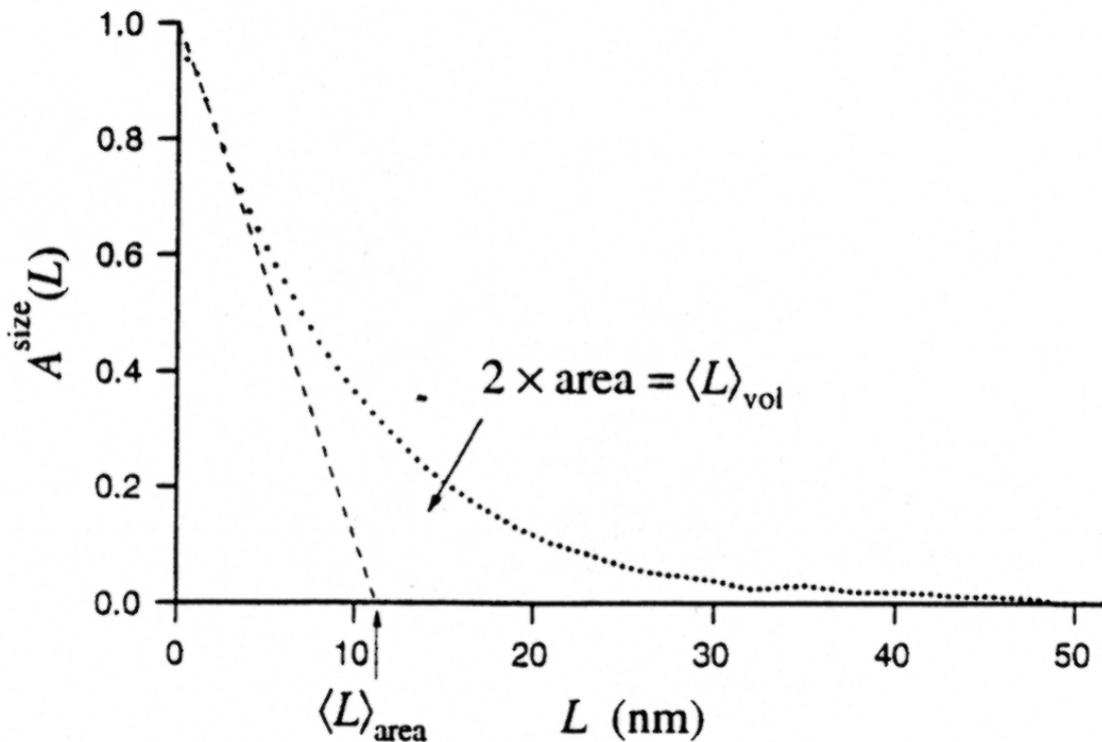
Wenn mehrere Reflexordnungen zur Verfügung stehen, kann an diesen eine Auswertung erfolgen. Man hat dann die Gewißheit, daß sowohl Kristallitgröße als auch Microstrain bei diesen parallelen Netzebenen konstant sein werden. Die Gleichung ist aber nur gültig für kleine Microstrain-Werte oder wenn der Microstrain eine gaussförmige Verteilung besitzt. Zur Auswertung muß zunächst  $A(L)$  für verschiedene Reflexordnungen gemessen werden. Die Auswertung der Gleichung 63 erfolgt graphisch, indem man  $\ln[A(L)]$  als Funktion von  $1/d^2$  aufträgt (für alle Werte von  $L$ ). In der Abb. 25 ist dies auf der linken Seite dargestellt.



**Abb. 25:** Linke Seite:  $\ln[A(L)]$  gegen  $1/d^2$ . Rechte Seite: Kosinus-Fourierkoeffizient  $A^{size}(L)$  gegen  $L$ .

Durch gleiche Werte von  $L$  wird jeweils eine Ausgleichsgerade gelegt. Die Steigung der Geraden entspricht  $\langle \varepsilon^2(L) \rangle^{1/2}$  und der Schnittpunkt mit der y-Achse entspricht  $A^{size}(L)$ .

Um die mittlere Kristallitgröße ermitteln zu können, muß  $A^{size}(L)$  gegen  $L$  aufgetragen werden. Abb. 25 rechts und Abb. 26 zeigen diesen Sachverhalt.



**Abb. 26:** Kosinus-Fourierkoeffizient  $A^{size}(L)$  gegen Säulenhöhe  $L$  aufgetragen.

Es gilt:

$$\left. \frac{dA^{size}(L)}{dL} \right|_{L \rightarrow 0} = - \frac{A^{size}(0)}{\langle L \rangle_{area}}, \quad \text{Gleichung 64}$$

wobei  $A^{size}(0)$  der Fourierkoeffizient bei  $L = 0$  ist. Die flächengewichtete Säulenhöhe  $\langle L \rangle_{area}$  erhält man als Tangente (vergl. Abb. 26) an der Kurve. Die Tangente wird bei kleinen Werten für  $L$  an die Kurve angelegt und auf die x-Achse extrapoliert. Der Schnittpunkt mit der x-

Achse gibt den gewünschten Wert. Häufig wird der Kosinus-Fourierkoeffizient  $A(L)$  normalisiert, so daß  $A^{size}(0) = 1$  gilt. Dadurch nimmt Gleichung 64 folgende Form an:

$$\left. \frac{dA^{size}(L)}{dL} \right|_{L \rightarrow 0} = - \frac{1}{\langle L \rangle_{area}} \quad \text{Gleichung 65}$$

Vorteil der Warren-Averbach Methode ist nun, daß neben  $\langle L \rangle_{area}$  auch  $\langle L \rangle_{vol}$  bestimmt werden kann. Folgender Zusammenhang gilt:

$$\int_0^{\infty} A^{size}(L) dL = \frac{\langle L \rangle_{vol}}{2} \quad \text{Gleichung 66}$$

In der Abb. 26 entspricht  $\langle L \rangle_{vol}$  der doppelten Fläche unter der Kurve.

### Stapelfehler

Warren beschrieb den Einfluß von Stapelfehlern und Zwillingsgrenzen anhand der kohärent streuenden Bereiche<sup>[192]</sup>. Nur diese sind für das Profil der Reflexe verantwortlich und wenn korrekte Kristallitgrößen errechnet werden sollen, dann muß der Einfluß der Stapelfehler und Zwillingsgrenzen berücksichtigt werden.

Grundsätzlich bewirkt ein Stapelfehler Reflexverbreiterungen. Da der Stapelfehler eine bestimmte Lage und Orientierung im Kristallgitter besitzt, ist sein Einfluß auf bestimmte Raumrichtungen beschränkt. Dann werden nur bestimmte Reflexe bzw. Reflexgruppen beeinflusst. Die Verbreiterung kommt dadurch zustande, daß der kohärent streuende Bereich, durch den sich der Stapelfehler zieht, in manchen Raumrichtungen gestört wird und damit die Kohärenz in diesen Raumrichtungen verloren geht. Dadurch wird der Bereich in effektiv zwei Bereiche selektiv aufgespalten, wobei jeder Teilbereich für sich wiederum kohärent beugt. Diese Aufspaltung führt aber zu einer kleineren Säulenhöhe und dadurch verbreitern sich die betreffenden Reflexe so, als ob der Kristall „dünner“ wäre.

Für die hexagonal dichteste Packung kommen meist basale Stapelfehler parallel (00.2) in Frage. Man unterscheidet hier zwischen Wachstumsdefekten ( $I_1$ ) und Deformationsdefekten

( $I_2$  und  $E$ ) (siehe Anhang 6.1.3)<sup>[193,194]</sup>. Es gilt folgender Zusammenhang zwischen der effektiv gemessenen (verbreiterten) Säulenhöhe  $\langle L \rangle_{area}^{eff}$  und der tatsächlichen  $\langle L \rangle_{area}^{GB}$ :

Für Reflexe ( $HKL_0$ ) mit  $H - K = 3N \pm 1$  ( $N =$  ganze Zahl) und  $L_0 =$  geradzahlig gilt:

$$\frac{1}{\langle L \rangle_{area}^{eff}} = \frac{1}{\langle L \rangle_{area}^{GB}} + \frac{|L_0|d}{c^2} (3\alpha + 3\beta) \quad \text{Gleichung 67}$$

und für  $H - K = 3N \pm 1$ ,  $L_0 =$  ungeradzahlig gilt:

$$\frac{1}{\langle L \rangle_{area}^{eff}} = \frac{1}{\langle L \rangle_{area}^{GB}} + \frac{|L_0|d}{c^2} (3\alpha + \beta) \quad \text{Gleichung 68}$$

Hierbei gibt  $\alpha$  die Wahrscheinlichkeit für einen Deformationsdefekt und  $\beta$  die Wahrscheinlichkeit für einen Wachstumsdefekt an. Für  $L_0$  ist der Millersche Indizes der Fläche ( $HKL_0$ ) einzusetzen,  $c$  ist der Gitterparameter der Zelle und  $d$  ist der Netzebenenabstand von ( $HKL_0$ ). Netzebenen  $H - K = 3N$  zeigen keine Verbreiterung. Wenn Stapelfehler vorhanden sind, dann zeigen Reflexe wie z.B. (110) oder (112) keine Verbreiterung, während ( $h0l$ ) Reflexe (101), (102) oder (103) verbreitert sind.

Aus den beiden Gleichungen können nun die Wahrscheinlichkeiten  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmt werden. Man beachte, daß die Stapelfehler keine Peakverschiebungen hervorrufen, aber sehr wohl die Intensitäten der Reflexe stark beeinflussen.

### Kristallitgrößenverteilung

Kennt man die Kristallitgrößen-Verteilungsfunktion  $g(D)$  und sind  $\langle L \rangle_{area}$ ,  $\langle L \rangle_{vol}$  und die Morphologie der Kristallite bekannt, dann kann die Kristallitgrößenverteilung ermittelt werden. Da aber  $g(D)$  und die Morphologie meist nicht bekannt sind, stößt man hier auf Schwierigkeiten.

Aus den Röntgendaten kann mittels einer Differenzierung des Kosinus-Fourierkoeffizienten die Säulenhöhenverteilung ermittelt werden:

$$p(L) = \langle L \rangle_{area} \frac{d^2 A^{size}(L)}{dL^2} \quad \text{Gleichung 69}$$

Kennt man  $p(L)$ , dann kann durch Differenzierung von Gleichung 13  $g(L)$  errechnet werden. Allerdings treten bei der Bestimmung der Verteilung Schwierigkeiten in Form von Oszillationen bei der Auftragung  $A^{size}(L)$  gegen  $L$  auf. Die Zählstatistik der Messdaten kann Sprünge bei den  $A^{size}(L)$ -Werten verursachen und schließlich verursacht die Trennung der Kristallitgrößen- und Microstraineffekte nach Warren-Averbach bei kleinen Microstrain-Anteilen Fehler. Alle diese Effekte verursachen Sprünge in den  $A^{size}(L)$ -Werten und wenn der Ausdruck mehrmals differenziert wird, dann verstärkt sich der Effekt. Die Anwendung von Peak-Fitting kann hier Abhilfe schaffen, allerdings auf Kosten der Genauigkeit.

### 3.1.8 Whole Powder Pattern Fitting – Methode im reziproken Raum

Die Warren-Averbach Methode ist in der Lage, viele Realbauparameter aus dem Beugungsdiagramm zu ermitteln. Jedoch gibt es einige prinzipielle Schwächen, die besonders bei der Analyse von Nanopartikeln (sehr breite Reflexe, viele Reflexüberlappungen) zum Tragen kommen.

Wie schon im Kapitel 3.1. gezeigt, kann die Peak-Fitting Methode recht einfach mittlere Säulenhöhen bestimmen. Die Berechnungen dazu finden im Beugungsraum, d.h. im reziproken Raum statt. Die Methode ist einfach in der Anwendung und schnell. In den letzten Jahren hat sich eine Methodik aus einer etwas abgewandelten Form der Rietveld-Strukturverfeinerungen entwickelt<sup>[195]</sup>.

Die Rietveld-Methode ist ein Whole Pattern Fitting Ansatz, bei dem an die gemessenen Daten ein mathematisches Modell im Rahmen einer Least-Squares Verfeinerungsrechnung angepaßt wird. Das Modell besteht aus dem kristallographischen Strukturmodell, Peakprofilfunktionen, Untergrundfunktion etc. und kann u.U. sehr komplex sein. Ziel einer solchen Anpassungsrechnung ist es, physikalische Informationen (Strukturparameter) über die Probe zu erhalten. Die dazu verwendeten Funktionen zur Beschreibung des Beugungsprofils waren mehr oder minder nur Hilfsmittel, um an die Intensität der Beugungsreflexe zu gelangen. Die Profildfunktionen wurden mit der Zeit immer weiter entwickelt, um flexiblere Funktionen für

die Rechnungen zu erhalten. So hat sich auch in der Rietveld-Methodik die Pseudo-Voigt- bzw. die Pearson VII-Funktion etabliert. Als Nebenprodukt fallen bei der Auswertung dieser Funktionen Realbauparameter wie Microstrain  $e$  und die mittlere Säulenhöhe  $\langle L_{vol} \rangle$  an.

Dieser Ansatz wurde nun genutzt und entsprechend dem Ziel, Realbauparameter aus den Beugungsdaten zu ermitteln, verändert. Die Methode wurde Whole Powder Pattern Fitting (WPPF) genannt und nutzt, wie die Rietveld Methode, Parameterbeschränkungen (*Constraints*), um die Least-Squares Verfeinerung stabiler zu machen. Wie bei jeder Verfeinerung im reziproken Raum wird nach der folgenden Gleichung die Anpassung durchgeführt:

$$\sum_i [I^{calc}(2\Theta_i) - I^{meas}(2\Theta_i)]^2 \rightarrow \min, \quad \text{Gleichung 70}$$

d.h. die quadratische Abweichung der gemessenen und berechneten Intensitäten soll minimal sein. Wird dies erfüllt, wird im optimalen Fall jeder Messpunkt vom Modell richtig beschrieben. Dadurch wird auch das Profil der Messung korrekt vom Modell wiedergegeben. Die Anpassung kann nach dieser Formel für einzelne Reflexe oder für ein komplettes Beugungsdiagramm durchgeführt werden. Die Problematik besteht darin, das globale Minimum zu finden. Lokale Minima bereiten jeder Anpassungsrechnung Schwierigkeiten, speziell wenn viele Parameter angepaßt werden. Oft kommt es auch zu divergierenden Parametern und Instabilitäten der Verfeinerung, so daß letztlich keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden.

Eine Reihe wichtiger Parameterbeschränkungen werden von der Rietveld-Methode übernommen.

- Die Bragg-Reflexe werden gemäß den Zellparametern an die Stellen gerechnet, die von der Bragg-Gleichung vorgegeben werden.
- Symmetrieinformation wird genutzt, d.h. die Auslöschungsregeln gemäß der Raumgruppensymmetrie werden beachtet.
- Es wird kein Strukturmodell benötigt. Lediglich ein Zellvorschlag ist notwendig.
- Durch die Nutzung der Zellparameter wird die Anzahl an Parametern reduziert, wodurch größere Stabilität bei der Verfeinerung erreicht wird. Außerdem werden Reflexüberlappungen mit Hilfe der kristallographischen Informationen besser getrennt, im Vergleich zu Einzelreflexanpassungen.

- Alle Reflexe (auch überlappende) werden genutzt. Damit wird auch mehr Information verarbeitet.
- Die Verarbeitung findet simultan an allen Reflexen statt. Dadurch ergibt sich ein enormer Geschwindigkeitsvorteil.
- Ein intuitives Arbeiten mit den Daten ist möglich. Das Modell kann einfach hinsichtlich der Anpassung überprüft werden und schnell erweitert werden.

Der Gang einer WPPF-Analyse unterscheidet sich nur wenig von einer Rietveldverfeinerung. Die hier aufgezeigte Methodik von FormFit unterscheidet sich jedoch von anderen Programmen<sup>[196]</sup>.

- Die instrumentelle Verbreiterung kann durch einen Standard oder durch Simulation der Geräteparameter erhalten werden. Die Parametrisierung der Instrumentenfunktion erfolgt über eine Anpassung mit einer Pseudo-Voigt Funktion. Die Messdaten werden dann unter Berücksichtigung der Instrumentenfunktion wiederum mit einer weiteren Pseudo-Voigt oder Pearson VII-Funktion beschrieben.
- Verfeinerbare Parameter sind nun aber die mikrostrukturellen Parameter der Probe (mittlere Säulenhöhe, Microstrain). Wie schon in Kapitel 3.1.7 erwähnt, lassen sich auch Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten ermitteln. Anisotrope Modelle können ebenfalls genutzt werden.
- Wenn nun sowohl die volumengewichteten wie auch die flächengewichteten mittleren Säulenhöhen bekannt sind, dann können  $D_0$  und  $\sigma$  errechnet werden und dadurch die komplette Lognormal-Funktion der Säulenhöhenverteilung. Dabei wird die Lognormal-Funktion als Verteilungsfunktion vorausgesetzt.
- Darüber hinaus werden kristallographische Parameter (Zellparameter), Abweichungen von den idealen Beugungsbedingungen (Nullpunktfehler, Untergrund) angepaßt.
- Die Intensitäten der Reflexe werden frei verfeinert, da kein Strukturmodell die Intensitäten vorgibt.
- Es können gleichzeitig mehrere Phasen verfeinert werden. Dies erlaubt auch die Bestimmung von bimodalen Verteilungen. Auch eine quantitative Aussage über die beteiligten Phasen ist möglich.

Die Darstellung einer solchen Anpassungsrechnung erfolgt in der Regel graphisch. Es werden die Messdaten mit den errechneten Daten übereinander gelegt und die Differenz der beiden

als Differenzkurve dargestellt. Somit kann auf einfache Art und Weise eine schnelle Beurteilung der Anpassung erfolgen.

### 3.1.9 Zusammenfassung

Zusammenfassend stellt Tabelle 4 die Beiträge der einzelnen Realbauparameter zum Beugungsprofil dar. In Tabelle 5 ist ein Vergleich der verschiedenen Methoden zur Realstrukturcharakterisierung aufgeführt.

**Tabelle 4:** Vergleich der Einflüsse der Realbauparameter auf die Reflexparameter.

Realbau-\Reflexparameter	Lage	Breite	Form	Asymmetrie
Mittlere Säulenhöhe	-	+	-	-
Kristallitgrößenverteilungsfunktion	-	-	+	-
Mittlere Microstrain	-	+	-	-
Microstrainverteilungsfunktion	-	-	+	-
Andere Spannungen <sup>2</sup>	möglich	+	+	+
Stapelfehler	möglich	+	+	+

- geringer Einfluß, + starker Einfluß

<sup>2</sup> Darunter versteht man Eigenspannungen durch Temperaturunterschiede, Korngrenzflächeneffekte oder Stöchiometrieunterschiede, die Inhomogenitäten der Gitterparameter nach sich ziehen.

**Tabelle 5:** Vergleich der unterschiedlichen Methoden.

Methoden	Scherrer	Williamson- Hall	Einzellinien	Warren Averbach	WPPF
Mittlere Säulenhöhe	o/+	+	-/o	+	+
Kristallitgrößen- verteilungsfunktion	-	-	-	+	+
Mittlere Microstrain	-	+	-/o	+	+
Microstrain- verteilungsfunktion	-	-	-	+	+
Andere Spannungen	-	-	-	o	+
Anisotropie der Effekte	o	o	-	o	+
Stapelfehler	-	o	-	o	+

- weniger geeignet, o bedingt geeignet, + gut geeignet

Führt man sich die Vielzahl von Defekten vor Augen, die an nanokristallinem Material gefunden werden können, dann fällt die Wahl der Methode zur Auswertung der Beugungsdaten nicht schwer. Aufgrund der aufgeführten Eigenschaften wurde die WPPF-Methode gewählt, da diese eine umfassende Aussage über die Realstrukturverhältnisse erlaubt.

### 3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird mittels eines Elektronenstrahls eine Probe untersucht. Die Probe wird in Transmission vermessen und auf einem mit Graphit beschichteten Kupferträger präpariert. Der Elektronenstrahl wird im Hochvakuum durch verschiedene Blendensysteme zur Probe geführt. Trifft der Strahl die Probe, so kommt es zu elastischen und inelastischen Wechselwirkungen. Je nachdem, wie stark die Probenatome den Elektronenstrahl streuen, treten Kontrastunterschiede auf, die mit einem digitalen Aufnahmesystem, Photopapier oder auf einem Leuchtschirm nachgewiesen werden können. Die Strukturen der Probe werden bis zu atomarer Auflösung abgebildet. Dies hängt im

wesentlichen von der Beschleunigungsspannung ab, mit der die Elektronen auf die Probe gebracht werden. Die kinetische Energie der Elektronen, z.B. bei 200 kV Beschleunigungsspannung, entspricht nach *de Broglie* einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,2507 \text{ \AA}$ . Da es sich um eine direkte Abbildung handelt, können aus der Kenntnis der genutzten Geräteeinstellungen die Strukturen der Probe vermessen werden.

Neben der Abbildung können aber Beugungsexperimente durchgeführt werden. Es lassen sich dadurch Rückschlüsse auf die Symmetrie und die Orientierung der Probe im Strahl gewinnen. Da die Wellenlänge bekannt ist, können auch die Netzebenenabstände mit der Braggschen Gleichung ermittelt werden.

Aus inelastischen Streuvorgängen kann die elementare Zusammensetzung gewonnen werden (EDX, energy dispersive x-ray spectroscopy). Wenn innere Elektronen der Probenatome durch die hochenergetischen Elektronen herauskatapultiert werden, dann wird bei der Rekombination Licht in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung emittiert. Mit einem Detektor wird die Strahlung empfangen und entsprechend ihrer Energie detektiert. Aus der Lage, d.h. der Wellenlänge der detektierten Strahlung, und dem Muster der einzelnen Linien können einzelne Elemente zugeordnet werden und auch quantifiziert werden.

Zusammenfassend erhält man aus TEM-Messungen folgende Informationen:

- Größe, Form und Verteilung der Partikel können bestimmt werden.
- Defekte bis hin zu Punktdefekten kann man abbilden. Aussagen über Defektdichten sind möglich.
- Kristalline Phasen können mittels der Gitterabstände und der Symmetrie des Beugungsmusters identifiziert werden. Auch ist die Charakterisierung von Defekten möglich.
- Die elementare Zusammensetzung der Teilchen kann man ermitteln (EDX).

### 3.3 Photolumineszenz (PL, PLE)

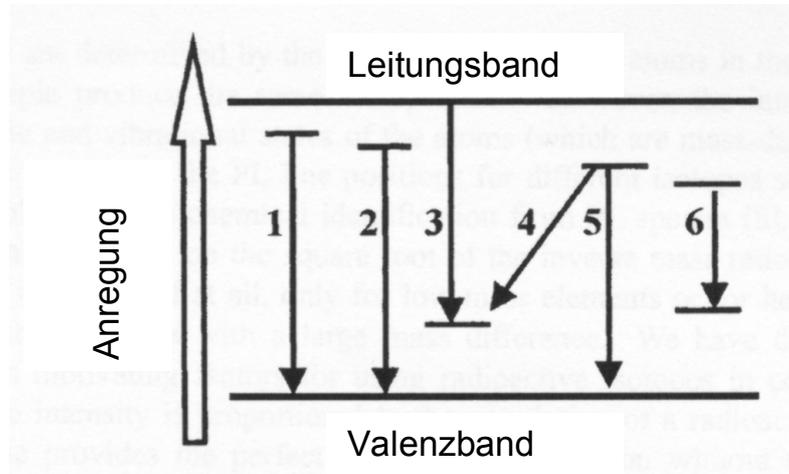
Photolumineszenz-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode zur Charakterisierung von Halbleitermaterialien. Für PL- und PLE-Messungen<sup>3</sup> wird zur Erzeugung der unterschiedlichen Anregungsenergien eine Xenonlampe, verbunden mit einem

---

<sup>3</sup> PLE – Photoluminescence Excitation

durchstimmbaren Monochromator, verwendet. Mit den Messungen werden strahlende Rekombinationsmechanismen in den Halbleitern untersucht. Diese strahlenden Übergänge sind materialabhängig und somit charakteristisch für das untersuchte Material. Durch Photolumineszenzmessungen werden im Einzelnen die Bandlücke, die energetischen Niveaus (Donatoren, Akzeptoren) innerhalb der Bandlücke, sowie die Bestimmung von Exziton-Bindungsenergien ermöglicht.

Photolumineszenz ist das Resultat eines optischen Übergangs von einem angeregten elektronischen Zustand in einen niedrigeren elektronischen Zustand (üblicherweise den Grundzustand). PL-Spektroskopie wird durchgeführt, indem die Halbleiterprobe mit Photonen, deren Energie größer als die Bänderlücke der Probe ist, angeregt wird. Die Elektronen im Valenzband (VB) absorbieren die elektromagnetische Strahlung, können genügend Energie aufnehmen, um die Bänderlücke zu überwinden, und gelangen in das Leitungsband (CB). Dabei hinterlassen sie im VB ein positiv geladenes Loch. Das System befindet sich nun in einem angeregten Zustand (Zustand höherer potentieller Energie) und kann über verschiedene Wege wieder in den Zustand niedrigerer potentieller Energie relaxieren.



**Abb. 27:** Schema der PL-Prozesse in Halbleitern. 1) freies Exziton (FE oder X), 2) gebundenes Exziton (BE, AX oder DX), 3) Elektron zu Akzeptor Übergang (e,A), 4) Donor-Akzeptor Rekombination (D,A oder DAP), 5) Loch zu Donor Übergang (h,D), 6) Störstelle, Übergang innerhalb der verbotenen Zone.

Grundsätzlich kann die Lumineszenz von GaN in drei unterschiedliche Bereiche eingeteilt werden (siehe Abb. 27):

1. Die Bandlücke und bandkanten nahe Übergänge (NBE<sup>4</sup>), A-, B- und C-freie Exzitonen; Exzitonen gebunden an neutralen Donoren (DBE) und Akzeptoren (ADB). Fälle 1, 2, 3 und 5 in der Abbildung.
2. Donor – Akzeptor Rekombinationen (DAP) und longitudinale optische (LO) Phononen-Replikas. Fall 4 in der Abbildung.
3. Übergänge innerhalb der verbotenen Zone, ausgelöst durch Defekte (Störstellen, planare Defekte). Fall 6 in der Abbildung.

Diese Übergänge sind mit unterschiedlichen Methoden, meist an epitaktischen GaN Schichten und bei sehr niedrigen Temperaturen, beobachtet worden und besitzen eine starke Temperaturabhängigkeit. Zudem werden die optischen Eigenschaften noch von mikrostrukturellen Eigenschaften, wie z.B. Korngrenzen, Spannungen und Defekte, beeinflusst und somit sind die beobachteten Energieübergänge stets eine Funktion dieser Parameter und nur teilweise auf Halbleiternanoteilchen zu übertragen<sup>[197,198,199]</sup>.

PLE-Messungen werden im Gegensatz zu PL-Messungen mit sich ändernder Wellenlänge (Energie) durchgeführt. Die Emission wird dann bei einer bestimmten Wellenlänge beobachtet. Bei GaN typischerweise im Bereich der gelben Lumineszenz. Somit wird die Effizienz der gelben Defektlumineszenz in Abhängigkeit von der Anregungsenergie gemessen. Auf diese Weise kann sehr effektiv die Bandlücke vermessen werden, denn sobald die Anregungsenergie gleich oder größer als die Bandkantenenergie ist, wird bei der Relaxation gelbe Lumineszenz beobachtet. Je intensiver die gelbe Lumineszenz ist, desto mehr Rekombinationsprozesse laufen ab. Das Maximum und der Verlauf dieser Lumineszenz gibt Aufschluß über die Bänderlückenenergie der Probe.

### 3.2 Festkörper-NMR (F-NMR)

Bei der Kernspinresonanz-Spektroskopie wird eine Probe in ein starkes Magnetfeld eingebracht und die Absorption von Radiowellenstrahlung (im MHz Bereich) gemessen. Zur Absorption kommt es, da das Magnetfeld die Entartung der Kernzustände aufhebt und die Energiedifferenz mit den eingestrahlten Radiowellen resonant wechselwirken kann. Das äußere Magnetfeld wechselwirkt mit dem kernmagnetischen Moment, wobei nur Kerne

---

<sup>4</sup> NBE - Near Band Edge

magnetisch aktiv sind, die eine ungerade Anzahl an Neutronen und Protonen haben. Diese Kerne besitzen einen Kernspin  $l \neq 1$ .

Die Resonanzen selbst sind abhängig von der chemischen Umgebung des Kerns. Man kann darüber hinaus Resonanzen erwarten, die durch die unterschiedliche Orientierung der Teilchen zum äußeren Magnetfeld beeinflusst werden. Weiterhin werden Resonanzen durch Kernwechselwirkungen untereinander beeinflusst und es sind sogar Dipol-Dipol Wechselwirkungen mit umgebenden Elektronen möglich. Besonders interessant sind Kerne mit Quadrupolmoment ( $l \geq 1$ ). Die Wechselwirkung des Quadrupols mit dem elektrischen Feldgradienten führt zu Aufspaltungen der Resonanzsignale.

### 3.4 Elektronenspin-Resonanz (ESR)

Seit ihrer Entdeckung durch Zavoiskii konnte die Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) viele detaillierte Informationen sowohl von organischen als auch anorganischen paramagnetischen Systemen liefern. Wird in organisch-biologischen Systemen vor allem nach Übergangsmetallen, wie z.B. Ni-Zentren in Hydrogenasen, geforscht, so ist das Anwendungsspektrum in der Festkörperchemie wesentlich weiter ausgedehnt. Die möglichen Untersuchungsgegenstände sind wie folgt:

1. Atome mit ungerader Elektronenzahl oder unaufgefüllten inneren Schalen (Übergangsmetalle)
2. freie Radikale (Atome oder Molekülgruppen mit ungepaarten Elektronen)
3. Metalle und Halbleiter mit freien Leitungselektronen und -löchern
4. Gitterdefekte (Fremdatome, Farbzentren)

Diese große Anzahl an Möglichkeiten und die hohe Sensitivität sorgen für den häufigen Einsatz dieser Methode in den Materialwissenschaften.

#### **Wirkungsweise:**

Bei der ESR-Spektroskopie handelt es sich um einen Zweig der Spektroskopie, bei dem Mikrowellenstrahlen von Molekülen, Ionen oder Atomen mit ungepaarten Elektronen absorbiert werden, sobald man diese in ein äußeres Magnetfeld bringt. Die Probe (mit fl. N<sub>2</sub>

gekühlt) wird in einen Hohlraumresonator eingebracht und einem statischen Magnetfeld ausgesetzt. Im Unterschied zur NMR-Spektroskopie sind Resonanzmagnetfeldstärken von ca. 9.5 GHz notwendig. Diese liegen damit um den Faktor 1000 höher als in der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR), da die untersuchten Elektronen eine wesentlich kleinere Masse besitzen als Atomkerne. Die Energieniveaus der Elektronenspins werden durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes entartet. Der Energieabstand der Niveaus ist proportional zur Magnetfeldstärke. Wird nun die Resonanzbedingung erfüllt, kommt es zu starker Strahlungsabsorption.

Für die Energieniveaus  $E$  der Elektronenspins in einem Magnetfeld  $B$  gilt:

$$E = g_e \mu_B m_s B, \quad \text{Gleichung 71}$$

wobei  $m_s = \pm 1/2$ ,  $g_e = 2.0023$ ,  $\mu_B = 9,27408 \cdot 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$ .

Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird die Entartung der Energieniveaus der Elektronen mit Spin  $+1/2$  und  $-1/2$  aufgehoben. Der Energieabstand beträgt:

$$\Delta E = g_e \mu_B B \quad \text{Gleichung 72}$$

Die Resonanzbedingung lautet daher:

$$h \nu = g_e \mu_B B \quad \text{Gleichung 73}$$

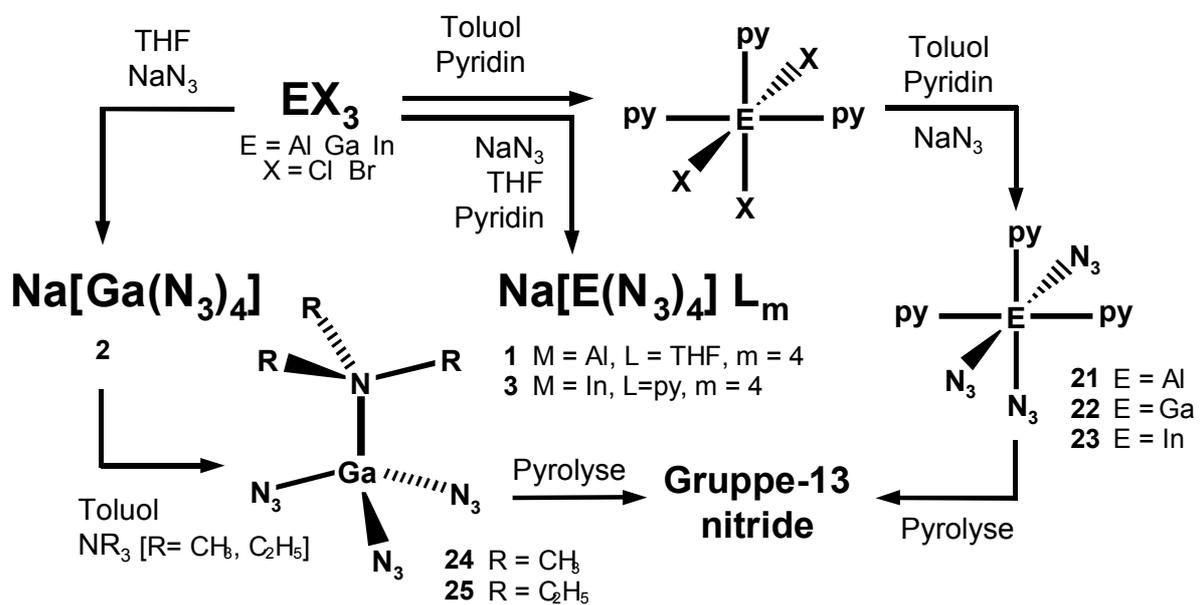
Ähnlich wie ein NMR-Spektrum kann ein ESR-Spektrum als Absorptionsspektrum aufgenommen werden, indem man die Absorptionsintensität gegen die Stärke des angelegten Magnetfeldes aufträgt. Besser ist es jedoch, eine phasensensitive Detektionsmethode zu nutzen. Dabei wird die erste Ableitung des Absorptionssignals erzeugt und es ist einfacher, Hyperfeinstrukturen der ESR-Signale aufzulösen. Die Zahl der Signale im Ableitungsspektrum hängt von der magnetischen Kopplung zwischen dem Spin des ungepaarten Elektrons und den Kernspins der benachbarten magnetischen Kerne ab. Allgemein verursacht ein Kern mit Spin  $I$  eine Aufspaltung des ESR-Signals in  $(2I+1)$  Linien gleicher Intensität. Liegen  $n$  äquivalente Kerne mit Spin  $I$  vor, so erhält man  $(2nI+1)$  Linien. Die Hyperfeinstruktur ist eine Art Fingerabdruck, an dem man vorhandene Radikale identifizieren kann. Der  $g$ -Faktor ist das Maß für die Energieunterschiede zwischen den Spins.

Ist der Elektronenspin die einzige Quelle des Magnetismus, so ergibt sich ein  $g$  zu 2.0023. Besitzt das ungepaarte Elektron zusätzlich ein Bahnmoment, dann führt die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu Abweichungen von diesem Wert. Die Abweichung ist proportional zur Kernladungszahl. Je größer der Kern mit ungepaarten Elektronen in p- oder d-Orbitalen, desto größer die Abweichung vom  $g$ -Wert des freien Elektrons  $g_e$ .

## 4. Eigene Ergebnisse

### 4.1 GaN Nanopartikel aus Galliumaziden

Feststoffpyrolysen von donorstabilisierten Galliumaziden  $XGa(N_3)_3$  ( $X = NMe_3, NEt_3$ ) wurden mit dem Ziel durchgeführt, systematisch GaN-Nanopartikel unterschiedlicher Größe darzustellen und diese strukturell zu charakterisieren.

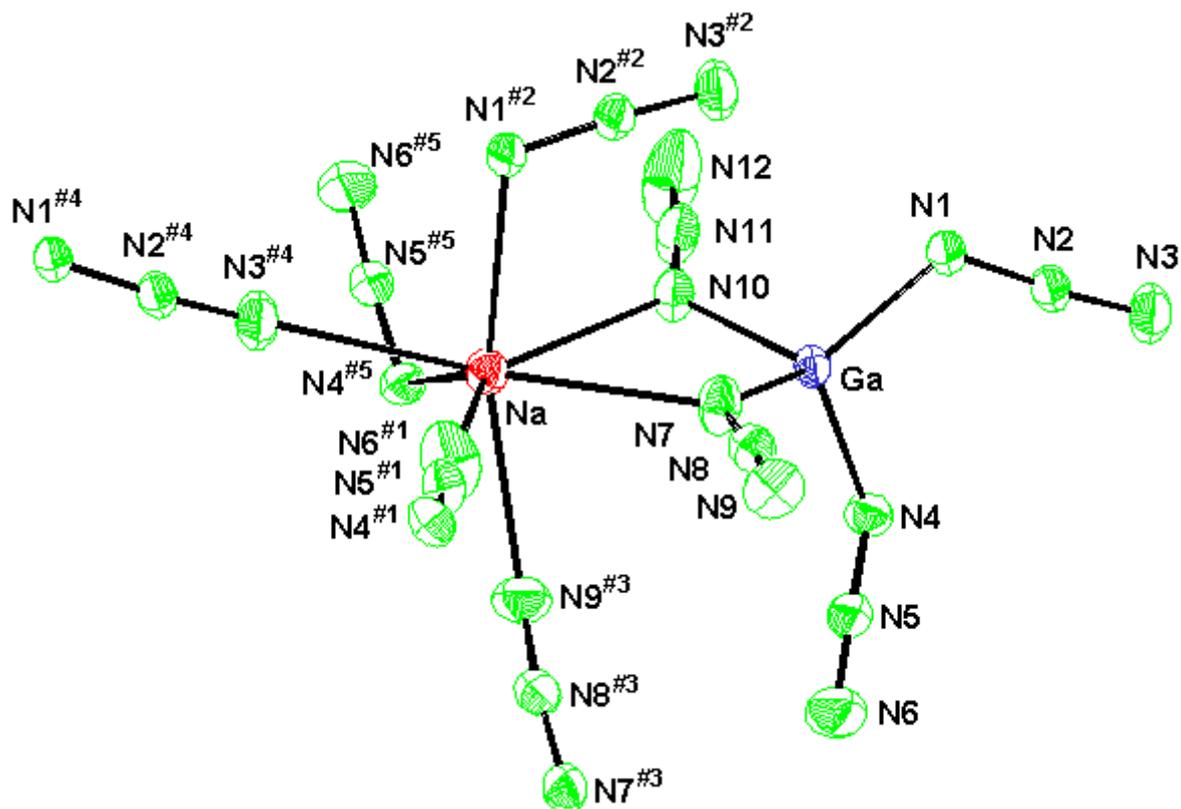


**Reaktionsgleichung 1:** Überblick zur Synthese und Chemie der Tetraazide und donorstabilisierten Triazide.

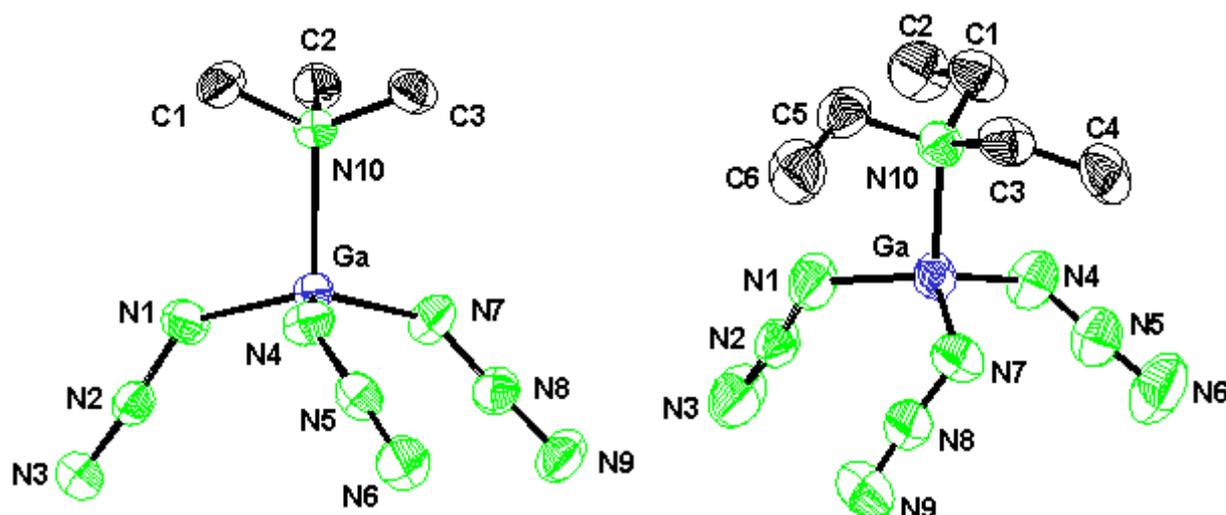
Die Erdmetallhalogenide  $EX_3$  reagieren, wie in Reaktionsgleichung 1 dargestellt, in Gegenwart von etherischen oder basischen Lösungsmitteln mit einem Überschuß Natriumazid unter Eliminierung von Natriumchlorid zu den entsprechenden Tetraaziden (1  $E = Al, L = THF$ ; 2  $E = Ga$ ; 3  $E = In, L = py$ ).

Arbeitet man in pyridinhaltigen Lösungsmittelgemischen mit äquivalenten Mengen bzw. einem geringen Überschuß Natriumazid, erhält man die Tripyridinotriazide  $(py)_3E(N_3)_3$  (21  $E = Al$ , 22  $E = Ga$ , 23  $E = In$ ) bzw. deren unvollständig substituierte Erdmetall-Halogen-Azid-Derivate<sup>[200,201,202,203]</sup>. Die durch Trialkylamin-Gruppen stabilisierten Triazide  $NR_3E(N_3)_3$  (24  $E = Ga, R = CH_3$ ; 25  $E = Ga, R = C_2H_5$ ) (siehe Abb. 29) sind über das

solvensfreie Tetraazid **2** (siehe Abb. 28) als Zwischenstufe in toluolischer Lösung in Gegenwart eines Überschusses des entsprechendenamins zugänglich<sup>[204,205]</sup>. Die Triazide  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  und  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  dienen als Ausgangsmaterial für kontrolliert induzierte Detonationen zu nanokristallinem GaN<sup>[206,207,208,209,210]</sup>.



**Abb. 28:** ZORTEP-Projektion der Molekülstruktur von  $\text{Na}[\text{Ga}(\text{N}_3)_4]$  (**2**) im Festkörper, den thermischen Schwingungsellipsoiden entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [nm] und Bindungswinkel [°]: Ga-N1 189.6(2), Ga-N4 190.9(3), Ga-N7 190.9(2), Ga-N10 189.7(2), Ga-N1-N2 113.2(2), Ga-N4-N5 118.8(2), Ga-N7-N8 131.1(2), Ga-N10-N11 126.1(2), Na-N1<sup>#2</sup> 251.8(3), Na-N3<sup>#4</sup> 254.6(3), Na-N4<sup>#5</sup> 258.5(3), Na-N6<sup>#1</sup> 250.0(3), Na-N9<sup>#3</sup> 252.3(3), Na-N7 274.4(3), Na-N10 258.9(3), N1-Ga-N4 110.08(10), N1-Ga-N7 116.47(12), N1-Ga-N10 112.58(10), N10-Ga-N4 111.62(11), N10-Ga-N7 93.69(11), N4-Ga-N7 111.53(12).

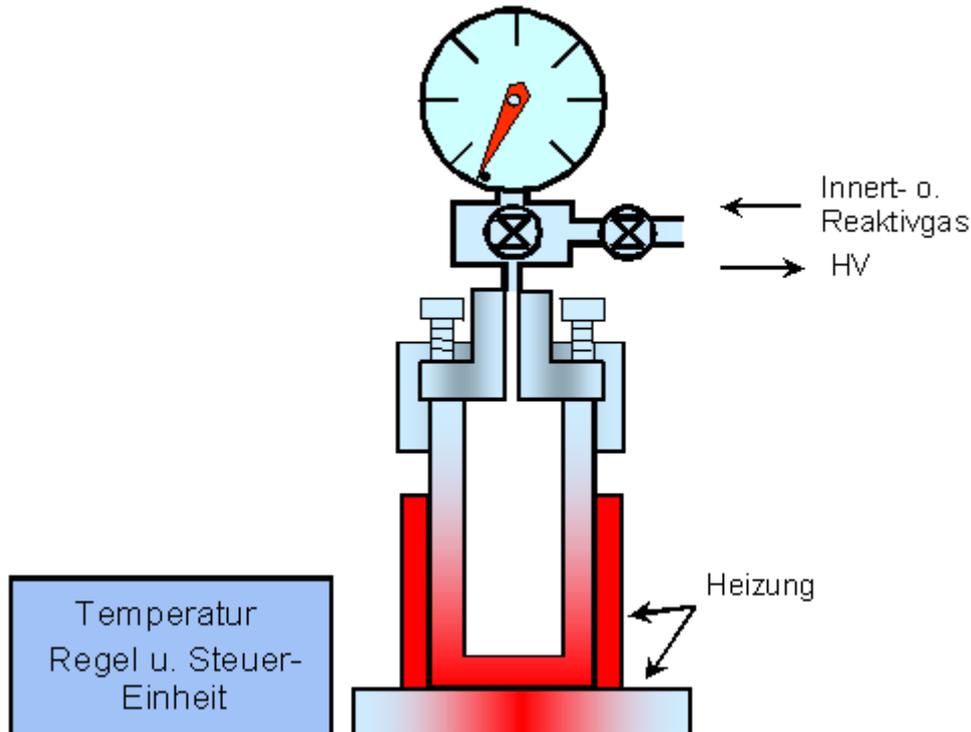


**Abb. 29:** ZORTEP-Projektionen der Molekülstrukturen der Verbindungen NMe<sub>3</sub>Ga(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**24**) (links) und NEt<sub>3</sub>Ga(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**25**) (rechts) im Festkörper, den thermischen Schwingungsellipsoiden entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Verbindung 24; Ga-N1 188.8(2), Ga-N4 188.7(3), Ga-N7 189.2(2), Ga-N10 200.5(2), N1-N2 121.5(3), N2-N3 114.0(3); N1-Ga-N4 124.3(1), N1-Ga-N7 113.0(1), N1-Ga-N10 101.2(1), N4-Ga-N7 112.5(1), N4-Ga-N10 99.46, N7-Ga-N10 101.7(1), Ga-N1-N2 122.7(2), N1-N2-N3 175.5(3); Verbindung 25; Ga-N1 190.4(2), Ga-N4 187.5(2), Ga-N7 188.2(2), Ga-N10 200.8(2), N1-N2 119.4(2), N2-N3 114.3(3); N1-Ga-N4 115.6(1), N1-Ga-N7 112.6(1), N1-Ga-N10 104.8(1), N4-Ga-N7 114.8(1), N4-Ga-N10 102.5(1), N7-Ga-N10 104.9(1), Ga-N1-N2 121.3(2), N1-N2-N3 174.6(3).

### Detonationschemie von Erdmetallaziden

Der Detonationsmechanismus von Erdmetallaziden ist nur wenig untersucht. Das in Schußwaffen weit verbreitete Bleiazid Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist eines der wenigen Azide, für das Untersuchungen durchgeführt wurden, und es kann als Modell für Ga(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> verwendet werden. Aus Untersuchungen von Aduiev über das Detonationsverhalten von AgN<sub>3</sub> und Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Hilfe der Lumineszenz-Spektroskopie kennt man zumindest ansatzweise die Vorgänge, die bei einer Detonation von Aziden ablaufen<sup>[204]</sup>. Aus den Daten folgerte man, daß ein Plasma während der Detonation gebildet wird (für Stickstoff wird Plasmabildung erst ab 30 000 K beobachtet). Zu den hohen Temperaturen kommen bei Detonationen noch starke Druckwellen

in Form von Schockwellen vor. Diese erreichen Drücke von bis zu  $10^7$  bar und Ausbreitungsgeschwindigkeiten, die zwischen 1 km/s und 10 km/s liegen. Die Detonationswelle durchläuft den Explosivstoff und regt diesen durch Stöße an. Die Detonationswelle induziert eine exotherme chemische Reaktion, die wiederum die Detonationswelle aufrecht erhält. Die Reaktionszone ist dabei meist nur 1 mm breit und wenn der Explosivstoff aufgebraucht ist, klingt die Reaktion ab. Nach der Detonationswelle expandieren die sehr heißen Reaktionsgase den Temperaturbedingungen entsprechend und füllen den Detonationsraum aus. Die eingesetzten Erdmetallazide enthalten relativ zum Metall bis zur zehnfachen molaren Menge an Stickstoff. Man kann davon ausgehen, daß das entstehende GaN nahezu vollständig aus den Metall- und Stickstoffatomen der Precursoren stammt, die während der Detonation zerfallen. Die Amindonoren lassen die Bildung einer Vielzahl von Stickstoffkohlenwasserstoffen, Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoff erwarten. Als Reaktionsgefäß für die Detonation von Erdmetallaziden dient ein spezieller Hochtemperatur-Hochdruckautoklav (Abb. 30) aus rostfreiem Edelstahl (bis 350 bar bei  $600^\circ\text{C}$ ). Die Autoklaven zeichnen sich durch hohe chemische und physikalische Stabilität aus. Für den Fall einer Überlastung des Autoklavs ist eine Sicherheits-Berstscheibe vorhanden, die bei zu hohen Druckspitzen zerstört wird und dadurch den Autoklaven entlastet.

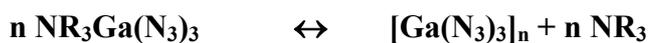


**Abb. 30:** Schematische Darstellung eines Autoklaven.

Die sorgfältig getrockneten Erdmetallazide werden unter Schutzgas in einer Glove-Box in den Autoklaven eingefüllt. Der Autoklav kann dann über ein Ventil mit zusätzlichem Schutzgas (N<sub>2</sub>) unter Druck gesetzt werden. Die Detonation der Azide wird durch schnelles Erhitzen mit Heizraten von 30 K min<sup>-1</sup> induziert und erfolgt je nach Reaktionsbedingungen zwischen 250 °- 400 °C. Wenn die Detonation erfolgt, ist ein plötzlicher starker Druckanstieg am Manometer sichtbar. Die Druckspitze, die während der Detonation erreicht wird, kann z.T. den dreifachen Wert des Enddrucks nach Abkühlen auf 25°C erreichen. Das Reaktionsprodukt wird als sehr voluminöses, flockiges, graues bis schwarzes Pulver erhalten, das meist den Autoklaven komplett ausfüllt. Die im Bombenkalorimeter unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre experimentell bestimmte Detonationsenthalpie von Na[Ga(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit ~2300 kJ kg<sup>-1</sup> gibt eine Vorstellung von der Größenordnung der Energiemengen, die bei der Detonation von Erdmetallaziden frei werden. Der Wert für Na[Ga(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] liegt um das 1.5 fache über dem von Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### Reaktionsmechanismus

Es gibt nur wenige Untersuchungen zum Zerfallsmechanismus kovalenter Azide. Da die Azide zu Explosionen neigen, ist dies auch experimentell schwierig. Untersuchungen zur Pyrolyse von Galliumaziden wurden in Suspensionen mit Paraffinöl durchgeführt. Der Reaktionsmechanismus zur Bildung von GaN-Nanoteilchen kann dabei als Kondensationsreaktion verstanden werden.



**Reaktionsgleichung 2:** Zersetzungsreaktion in der Schmelze.

In der Schmelze von NR<sub>3</sub>E(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> stehen hochexplosives [Ga(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> und NR<sub>3</sub> im Gleichgewicht. Die Schmelzpunkte liegen bei 42,5 °C für NMe<sub>3</sub>Ga(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und bei 47,5 °C für NEt<sub>3</sub>Ga(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Die Galliumazide verbrücken über ihrer Azidliganden miteinander und bilden ein Netzwerk aus.



**Reaktionsgleichung 3:** Kondensationsreaktion von Galliumazid zu GaN.

Wird die Temperatur erhöht, spaltet sich  $N_2$  aus den Azidliganden ab und eine GaN-Einheit bildet sich. Diese GaN-Grundeinheit dient als Keim für weiteres Wachstum. Begrenzt wird das Wachstum durch die Beladungsmenge des Autoklaven und durch störende Gruppen wie z.B.  $NR_3$  oder deren Abbauprodukte.

Das Endprodukt ist in eine Kohlenstoffmatrix eingebettet und kann als Kompositmaterial verstanden werden. Im Kern befindet sich GaN ummantelt von einer Kohlenwasserstoffmatrix. Abgekürzt kann dieses Material als  $C_xH_yN_z@GaN$  formuliert werden. Die Kohlenwasserstoffmatrix ist zwar nur ein Beiprodukt, erfüllt aber auch einen Zweck. Sie belegt die Oberfläche der Teilchen und verhindert die Reaktion mit Luftsauerstoff, wenn die Teilchen der Umgebung ausgesetzt werden. Diese Matrix kann durch kurzes Tempern bei  $600\text{ °C}$  fast vollständig entfernt werden<sup>[204]</sup>. Die Pulver haben nach dem Tempern eine gelbliche bis weiße Farbe. Diese Farbe ist ein Hinweis auf Bildungsbedingungen mit einem Stickstoffüberschuß<sup>[211]</sup>. Graue bis schwarz gefärbte Kristalle werden demnach einem Stickstoffdefizit bei der Synthese zugeschrieben. Dadurch kann es zu metallischen Gallium-Ausscheidungen kommen, die den Kristall grau färben.

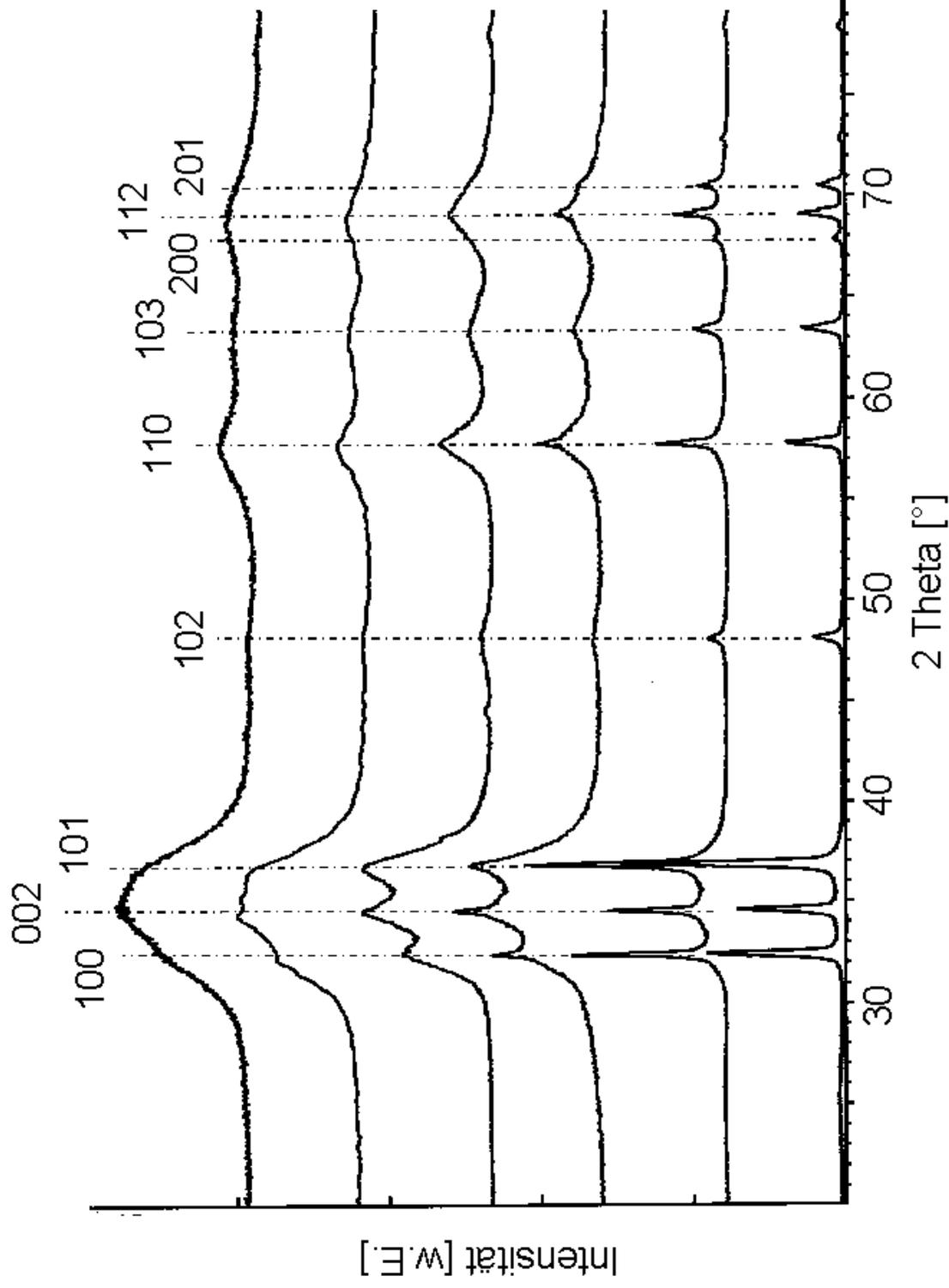
Tabelle 6 gibt einen Überblick über die synthetisierten Proben. In einer vorangegangenen Arbeit hatte sich gezeigt, daß die Einwaage bzw. die Ladedichte des Autoklaven der entscheidende Faktor für die Größe der durch Detonation hergestellten GaN-Teilchen ist<sup>[204]</sup>. In den folgenden Untersuchungen soll deshalb konsequenterweise stets die Einwaage der betreffenden Probe als charakteristische Größe genannt werden. Ein weiterer Faktor ist die Wahl der Vorstufe. Je energiereicher die Vorstufe, desto explosiver ist sie und dies wirkt sich auf die Teilchengröße aus. Die Atmosphäre im Autoklaven wurde so gewählt, daß der Eintrag von Verunreinigungen wie z.B. Sauerstoff minimal gehalten wird. Hochreiner Stickstoff ist dafür am Besten geeignet.

**Tabelle 6:** Aufstellung der durch Detonation synthetisierten Proben.

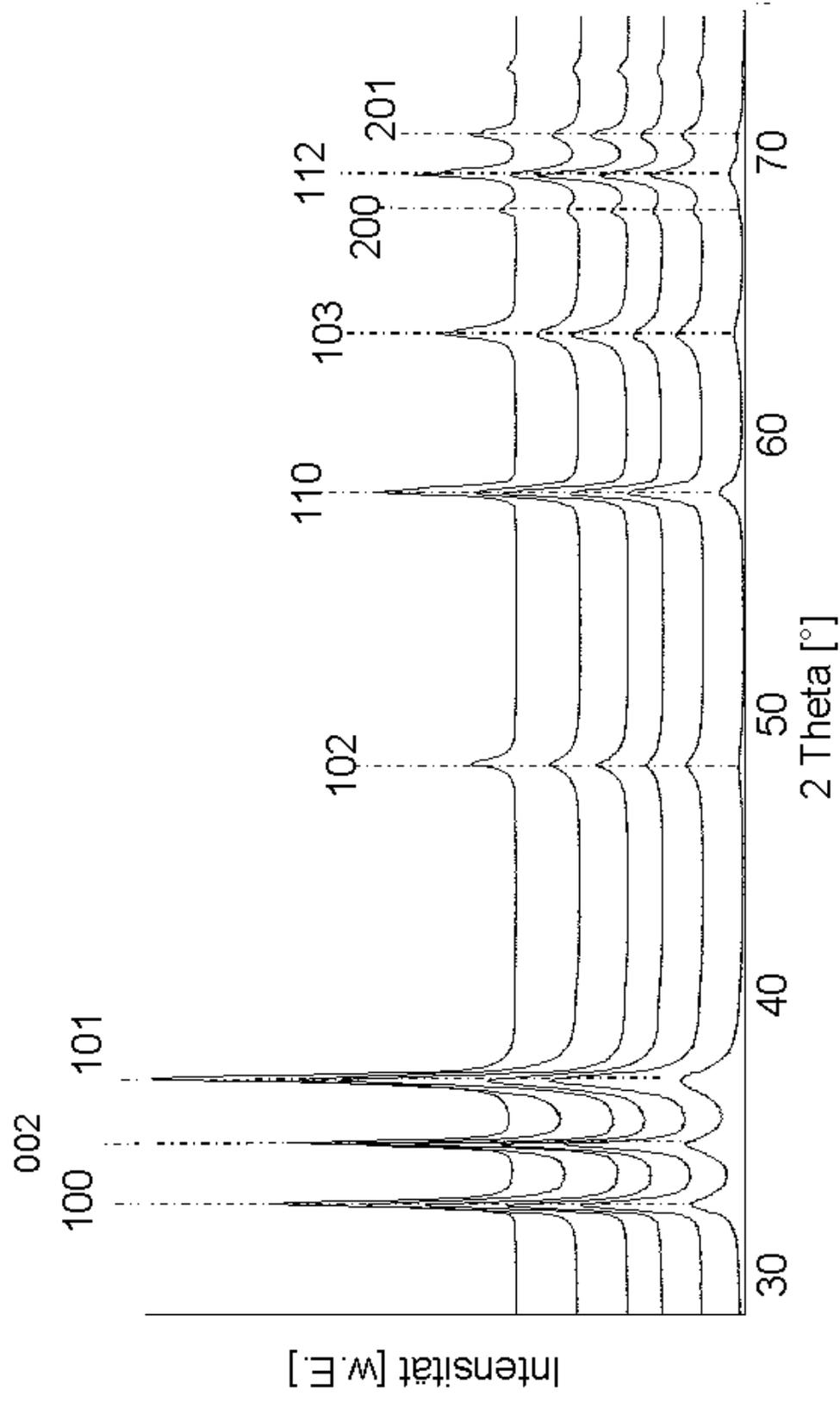
Probennummer	Vorstufe	Einwaage [g]	Einwaage [mmol]	Ladedichte [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Atmosphäre Druck
1	$\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$	0,2	0,7	2,8	$\text{N}_2$ 1,013 bar
2	"	0,3	1	4,2	"
3	"	0,5	1,7	7	"
4	"	0,75	2,5	10,6	"
5	"	0,8	2,7	11,3	"
6	"	1	3,4	14,1	"
7	"	1,2	4	16,9	"
8	"	1,5	5,1	21,1	"
9	"	1,7	5,7	24	"
10	"	2	6,7	28,2	"
11	"	2,2	7,4	31	"
12	"	3	10,1	42,2	"
13	"	3,2	10,8	45	"
14	"	4	13,5	56,3	"
15	$\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$	0,5	2	7	"
16	"	0,7	2,8	9,9	"
17	"	1	3,9	14,1	"
18	"	2	7,9	28,2	"
19	"	3	11,8	42,2	"
20	"	4	15,7	56,3	"
21	"	5	19,6	70,4	"

## 4.2 Pulverdiffraktometrie

Die in Tabelle 6 synthetisierten Proben wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Für die Untersuchung von Nanoteilchen mit teilweise ausgeprägtem Kristallhabitus (nadelig bis plättchenförmig im Extremfall) hatte die Anwendung der Reflexionsgeometrie (Bragg-Brentano) mit Szintillationszähler einige Vorteile. Die sehr voluminösen Proben konnten einfach in einer dünnen Schicht auf einem Glasprobenträger verteilt werden. Durch die dünne Schicht wurde gewährleistet, daß das Röntgenprofil keine Reflexverbreiterung bzw. Reflexasymmetrie durch Probentransparenz (durch geringe Absorption) aufweist. Durch die Wahl der Blenden konnten ausreichend große Probenflächen bestrahlt und somit durch die große Anzahl an beugenden Partikeln gute Intensitäten erzielt werden. Die Blenden wurden aber nicht zu groß gewählt, um Defokussierungseffekte (flat sample error) zu vermeiden. Dadurch wurden hinreichend genaue Reflexlagen erhalten. Ein Sekundär-Monochromator (Graphit) wurde zur Unterdrückung von inelastischen Streubeiträgen genutzt, um gute Reflex- zu-Untergrund-Verhältnisse zu erzielen.



**Abb. 31:** Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung von  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  (von oben nach unten: 0,2 g, 0,5 g, 1,2 g, 1,7 g, 3,2 g und 4 g).



**Abb. 32:** Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung von  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  (von oben nach unten 5 g, 4 g, 3 g, 2 g, 1 g und 0,5 g).

In Abb. 31 sind repräsentative Messungen der Reaktionsprodukte von kontrollierten Detonationen dargestellt. Die thermische Zersetzung unterschiedlicher Einwaagen (von oben nach unten: 0,2 g, 0,5 g, 1,2 g, 1,7 g, 3,2 g und 4 g) von  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  schlägt sich sehr eindrucksvoll in der Änderung der entsprechenden Pulverdiagramme nieder. Man erkennt deutlich, daß große Einwaagen zu schmalen, gut voneinander getrennten Reflexen führen. Folgt man den eingezeichneten gleichartigen Indizierungen (strichpunktiert markiert) der jeweiligen Reflexe zu den Pulverdiagrammen mit geringeren Einwaagen, dann ist sofort ersichtlich, wie benachbarte Reflexe miteinander überlappen und im Extremfall nicht mehr voneinander unterscheidbar sind. Durch die Variation der Einwaage erreicht man deutlich unterschiedliche Materialeigenschaften, die sich im Pulverdiagramm durch verschieden breite Reflexe abbilden. Der hier sichtbare Effekt ist die Kristallitgröße bzw. die Abbildung der kohärent streuenden Kristallbereiche (Kapitel 3.1.3.1) durch das Röntgenexperiment. Es läßt sich auf einen Blick ableiten, daß kleinere Einwaagen zu breiten Reflexen führen. Diese breiten Reflexe sind charakteristisch für kleine kohärent streuende Kristallbereiche.

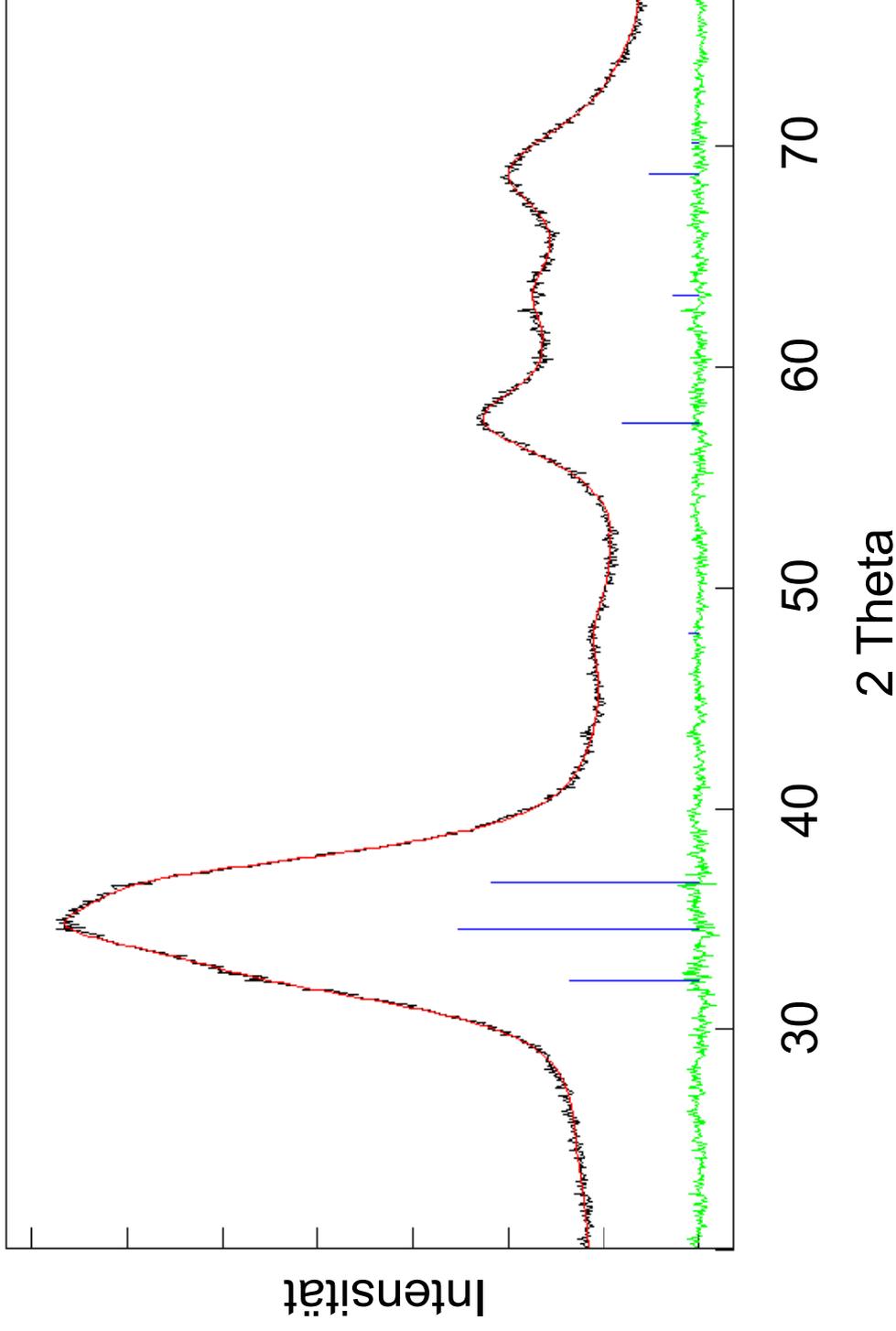
In Abb. 32 wird ein ähnliches Bild gezeigt. Die Proben wurden durch Zersetzung von  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  erzeugt und entsprechen den Einwaagen (von oben nach unten): 0,5 g, 1 g, 2 g, 3 g, 4 g und 5 g. Auch für diese Materialien gilt: Je kleiner die genutzte Probeneinwaage, desto schmaler werden die Reflexe, d.h. desto kleiner werden die Kristallite.

Man erkennt weiterhin, daß einzelne Reflexintensitäten wie z.B. (002) relativ zu den anderen Reflexen stärker werden, während andere Reflexe, z.B. (102), fast vollständig im Untergrund der Messung verschwinden. Bei genauerer Betrachtung erkennt man, daß ganze Reflexordnungen (allg. *h0l*-Reflexe) davon betroffen sind. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf Stapelfehlordnung<sup>[212]</sup>.

Um nun die Realstruktureffekte sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmen zu können, wurden an ausgesuchten Proben Reflexprofilfittings durchgeführt. Das angewandte Verfahren des Whole Powder Pattern Fittings (Programm FormFit)<sup>[196]</sup> ermöglicht es, neben strukturellen Parametern wie den Zellkonstanten (zu einer gegebenen Raumgruppe) auch mikrostrukturelle Parameter wie Säulenhöhen, Mikrospannungen und planare Defekte (Stapelfehler) quantitativ zu ermitteln. Von den genannten Eigenschaften können auch die Verteilungen ermittelt werden (unter der Annahme einer Lognormal-Verteilungsfunktion). Die Berücksichtigung der planaren Defekte und der Verteilung der Säulenhöhen erlaubt es, eine wesentlich bessere Beschreibung der tatsächlichen (weil anisotropen) Kristallitgrößen zu geben.

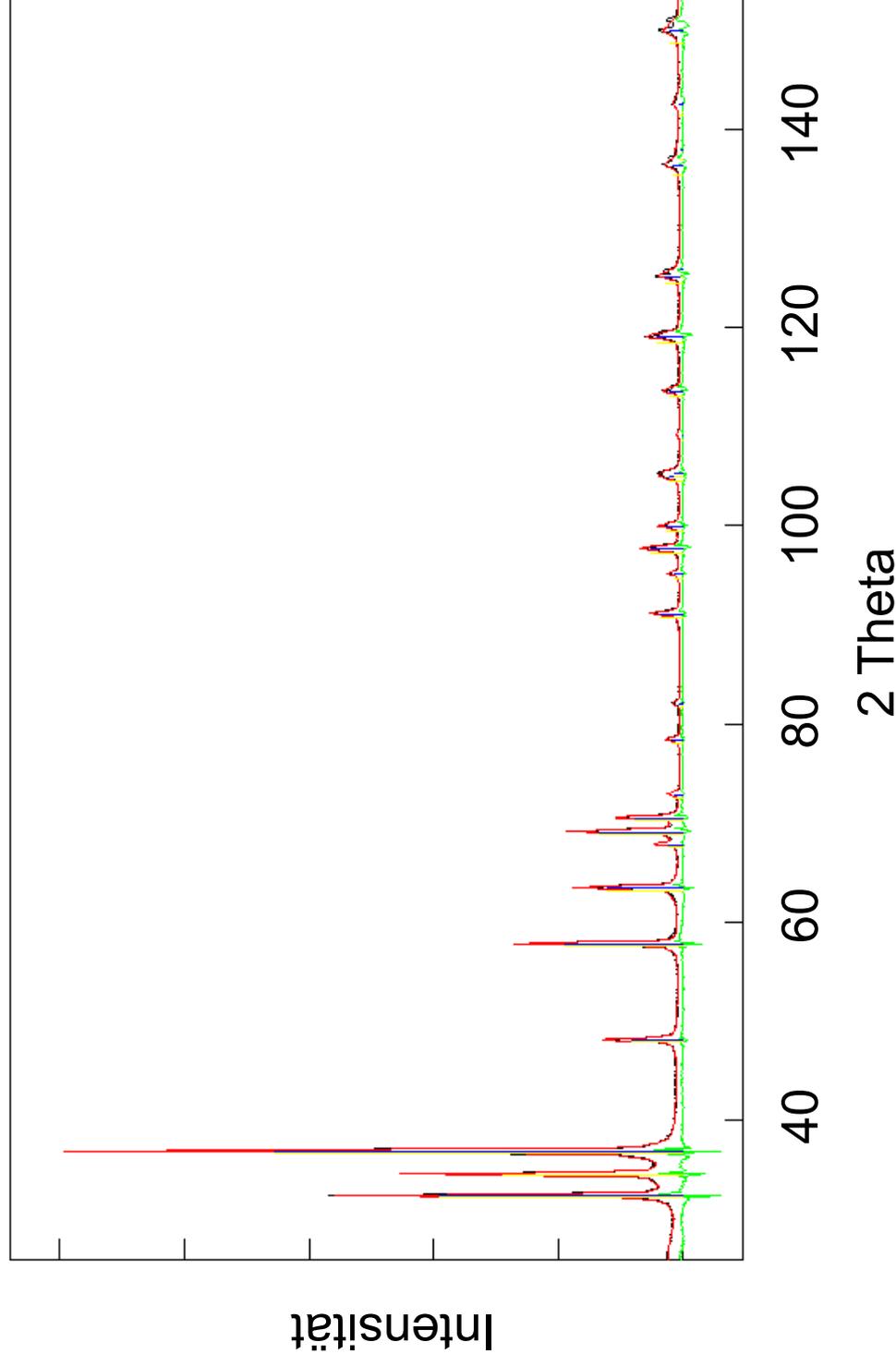
Detaillierte Reflexprofilfittings ergaben nun ein interessantes Bild. Zwei Beispiele von Anpassungen sind in den Abb. 33 und 34 dargestellt. Darin werden die beobachteten und die berechneten Daten übereinander gelegt. Je besser die Übereinstimmung zwischen mikrostrukturellem Modell und den tatsächlichen Eigenschaften der Probe ist, desto kleiner fällt die Differenzkurve (unterhalb) aus. Die senkrechten Linien geben die Position der Bragg-Reflexe an. Die Höhe dieser Linien stellt die relativen Intensitäten der angepaßten Reflexe dar. Aus den Reflexprofilfittings konnten nun die Gitterparameter für die Detonationsprodukte erhalten werden. Nur ein Teil der Proben wurde so intensiv untersucht, da die Methode zum Teil sehr aufwendig ist. In Abb. 35 und 36 sind die Ergebnisse der untersuchten Proben wiedergegeben. Tabelle 7 und Tabelle 8 fassen die Ergebnisse zusammen.

## Reflexprofilfitting an 0,2 g Detonation



**Abb. 33:** Reflexprofilfitting der thermischen Zersetzung von 0,2 g  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .

## Reflexprofilfitting an 4 g Detonation



**Abb. 34:** Reflexprofilfitting der thermischen Zersetzung von 4 g  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .

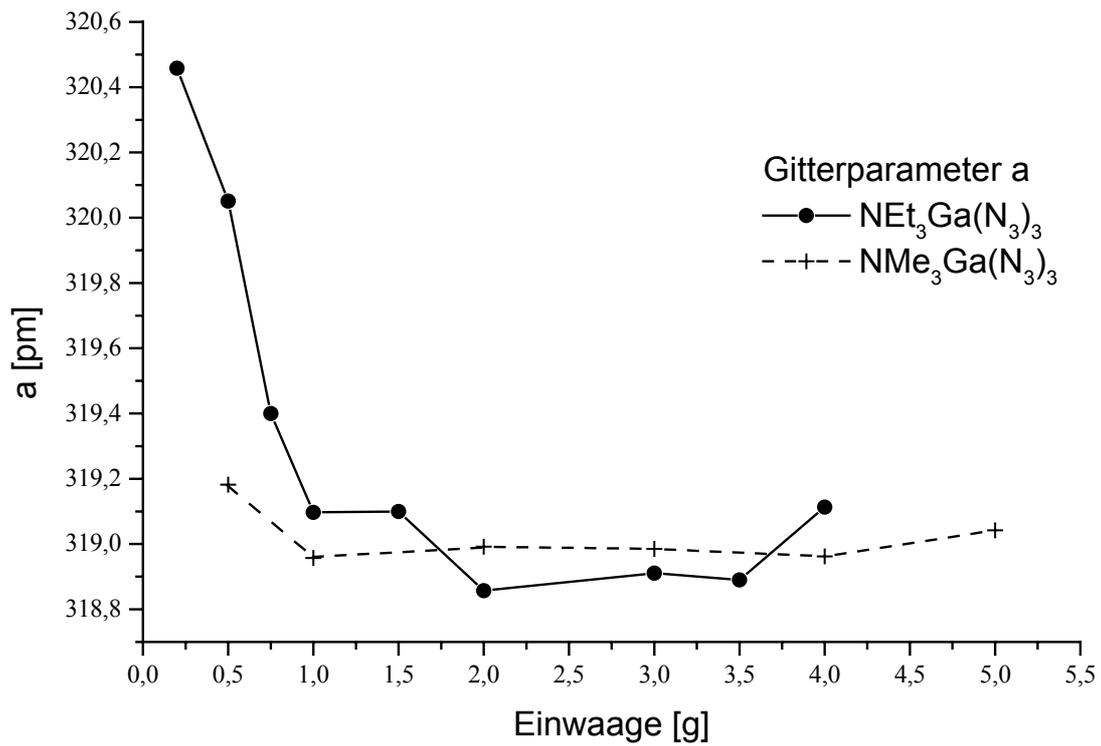


Abb. 35: a-Gitterparameterverlauf für die Detonationen von  $\text{NET}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  und  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .

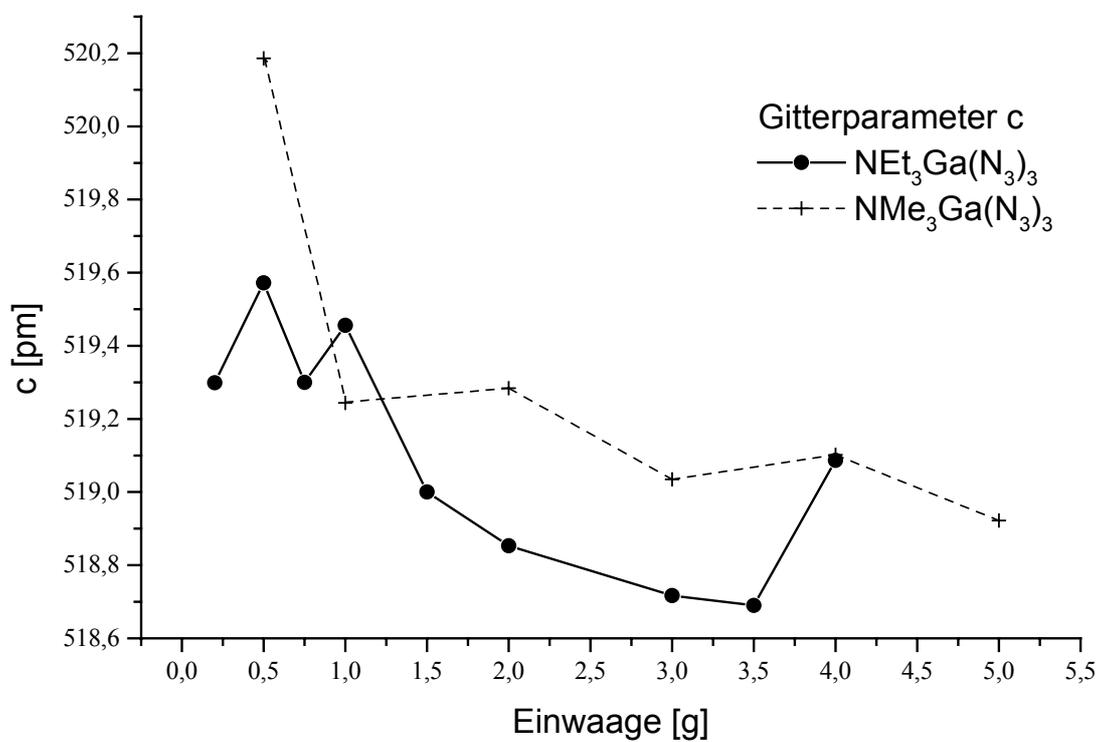


Abb. 36: c-Gitterparameterverlauf für die Detonationen von  $\text{NET}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  und  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .

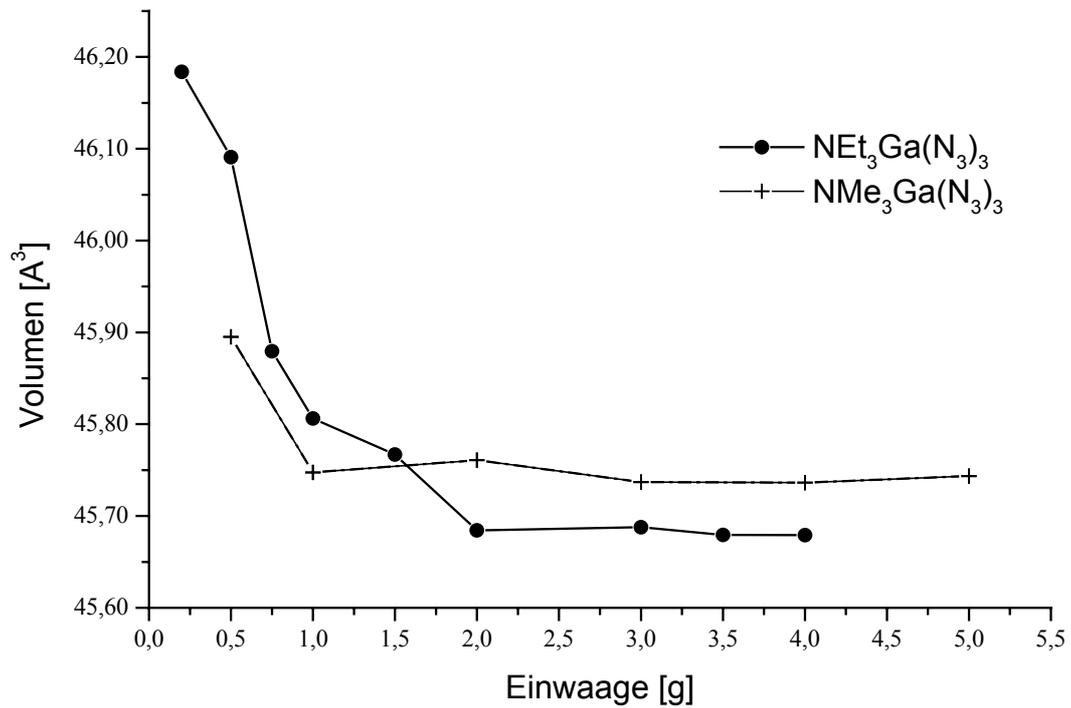
**Tabelle 7:** Gitterparameter für die Detonationen von  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .

Einwaage [g]	a-Gitter- parameter [pm]	Fehler	c-Gitter- parameter [pm]	Fehler	Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	c/a Verhältnis
0,2	320,458	0,009	519,299	0,009	46,184	1,621
0,5	320,051	0,007	519,572	0,008	46,091	1,623
0,75	319,4	0,007	519,3	0,009	45,880	1,626
1	319,097	0,006	519,456	0,006	45,807	1,628
1,5	319,1	0,007	519,0	0,006	45,767	1,626
2	318,857	0,004	518,853	0,005	45,684	1,627
3	318,911	0,004	518,717	0,007	45,688	1,627
3,5	318,89	0,003	518,69	0,004	45,680	1,627
4	319,113	0,003	519,087	0,004	45,679	1,627

**Tabelle 8:** Gitterparameter für die Detonationen von  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .

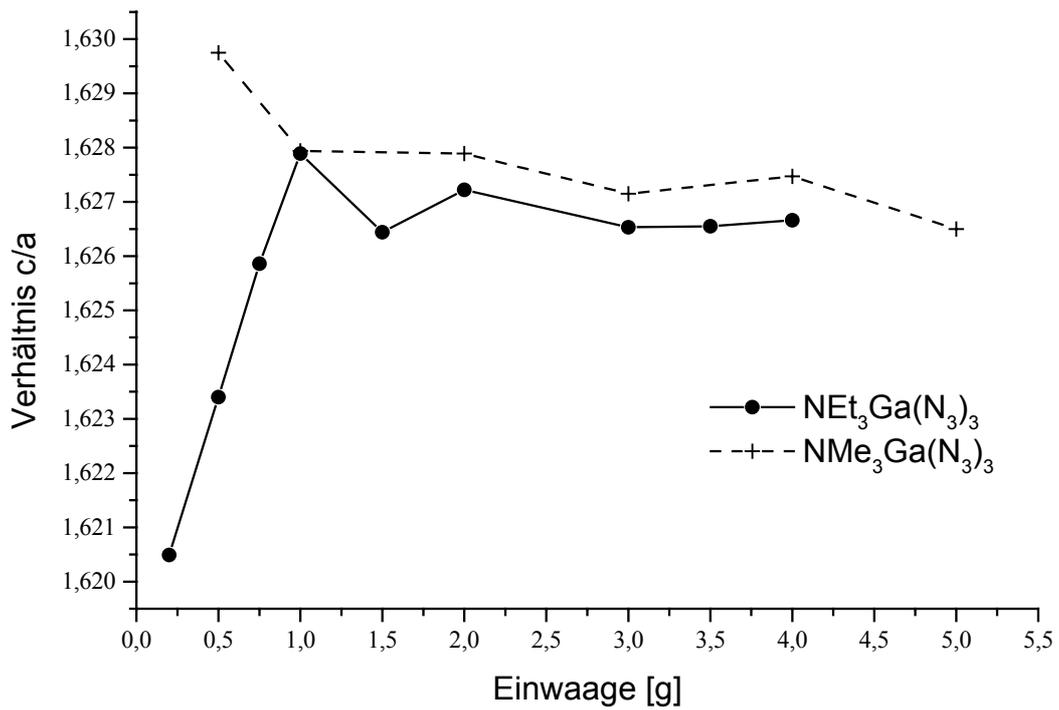
Einwaage [g]	a-Gitter- parameter [pm]	Fehler	c-Gitter- parameter [pm]	Fehler	Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	c/a Verhältnis
0,5	319,182	0,007	520,186	0,008	45,895	1,630
1	318,957	0,006	519,244	0,009	45,747	1,628
2	318,992	0,008	519,284	0,006	45,761	1,628
3	318,985	0,004	519,035	0,007	45,737	1,627
4	318,962	0,004	519,102	0,004	45,736	1,628
5	319,042	0,005	518,922	0,004	45,743	1,627

Aus den Gitterparameterverläufen kann ein deutlicher Trend entnommen werden. Je kleiner die Einwaage, desto größer werden die Gitterparameter. Überraschenderweise gilt dies sowohl für die a- als auch für die c-Gitterparameter. Dadurch ist eine Volumenausdehnung der Zelle zu beobachten (siehe Abb. 37). Der Trend ist deutlich ausgeprägt für die Detonationen von  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ . Für  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte ist die Volumenänderung zwar nicht so ausgeprägt, aber es fällt auf, daß die a-Gitterparameter mit kleinen Einwaagen geringer zunehmen als für  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte, während für die c-Gitterparameter eine wesentlich stärkere Zunahme zu verzeichnen ist.

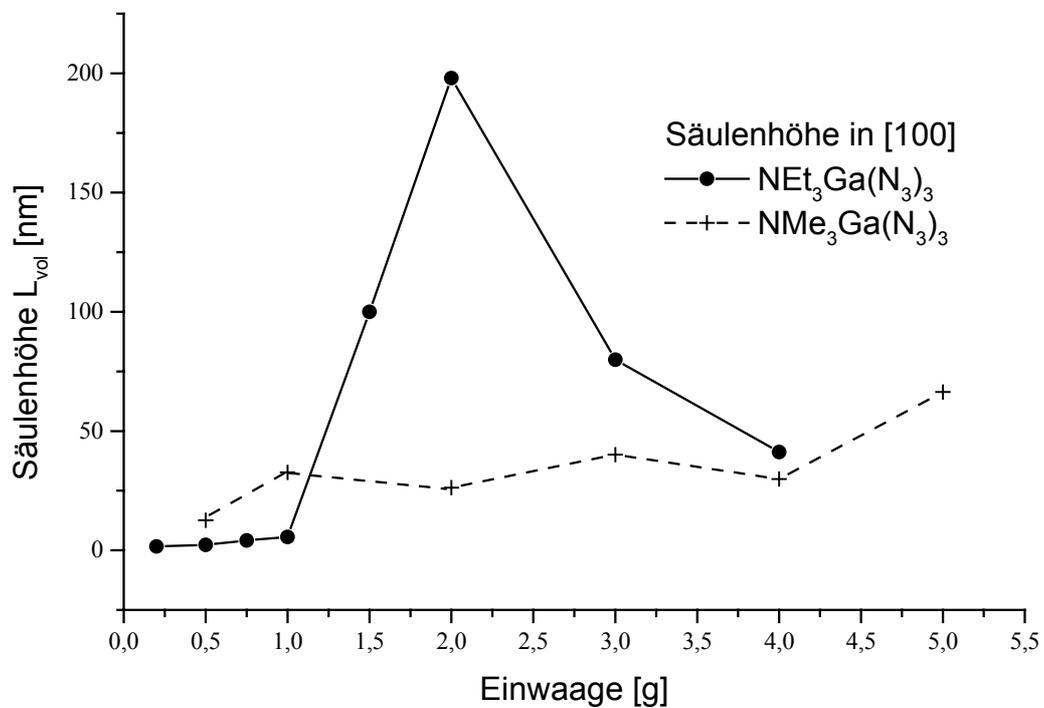


**Abb. 37:** Volumenverlauf für die unterschiedlichen Reaktionsprodukte.

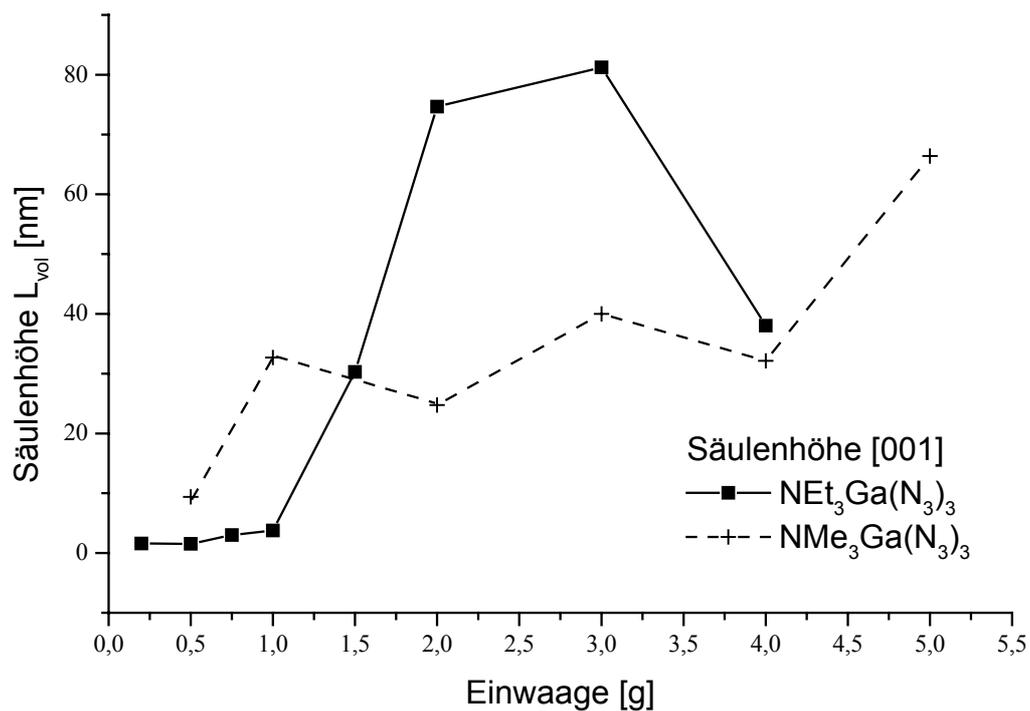
Mit den Zellparametern geht auch eine Änderung des  $c/a$ -Verhältnisses einher (siehe Abb. 38). Dies ist in der Regel ein Anzeichen für homogenen Strain, hervorgerufen durch Spannungen im Material. Heterogener Strain (Microstrain) konnte nicht nachgewiesen werden. Bei den  $c/a$ -Verhältnissen zeigt sich nun ein Unterschied zwischen den beiden Vorstufen. Die  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte weisen für kleiner werdende Einwaagen eine Verkleinerung des Verhältnisses  $c/a$  auf. Für  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte kehrt sich dieses Verhältnis um und steigt bei kleineren Einwaagen kontinuierlich an.



**Abb. 38:** Das c/a-Verhältnis für die beiden Precursoren.



**Abb. 39:** Volumengewichtete mittlere Säulenhöhen ( $L_{\text{vol}}$ ) in Richtung [100].



**Abb. 40:** Volumengewichtete mittlere Säulenhöhen ( $L_{vol}$ ) in Richtung [001].

Äußerst interessant ist der Verlauf der volumengewichteten mittleren Säulenhöhen für die beiden Vorstufen (Abb. 39, Abb. 40 und Tabelle 9, Tabelle 10). Bei ihrer Ermittlung wurden sowohl planare Defekte als auch die Verteilung der Säulenhöhe berücksichtigt.

**Tabelle 9:** Anisotrope Säulenhöhen und Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten für  $NET_3Ga(N_3)_3$ .

Einwaage [g]	Säulenhöhe $L_{vol}$ [100] [nm]	Säulenhöhe $L_{vol}$ [001] [nm]	Mittlere Kristallitgröße $D_{vol}$ [nm]	Stapelfehler pro Stapelebene [%]	Stapelfehler pro Domäne [%]
0,2	1,6	1,6	1,8	-	-
0,5	2,3	1,6	2,5	-	-
0,75	4,1	3	5	-	-
1	5,6	3,8	6,5	0,001	1
1,5	100	30,3	45,8	0,02	5
2	198	74,7	45,7	0,1	30
3	79,9	81,2	79,9	0,4	73,4
4	41,2	38,0	45,8	0,27	50

**Tabelle 10:** Anisotrope Säulenhöhen und Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten für  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .

Einwaage [g]	Säulenhöhe $L_{\text{vol}}$ [100] [nm]	Säulenhöhe $L_{\text{vol}}$ [001] [nm]	Mittlere Kristallitgröße $D_{\text{vol}}$ [nm]	Stapelfehler pro Stapel-ebene [%]	Stapelfehler pro Domäne [%]
0,5	12,6	9,4	12,9	4,3	152,9
1	32,7	32,7	34	2,5	308
2	26,3	24,8	26,4	2,3	222,6
3	40,1	40,0	39	1,5	228,8
4	29,9	32,1	32,1	1,5	189
5	66,4	66,4	55,4	0,8	176

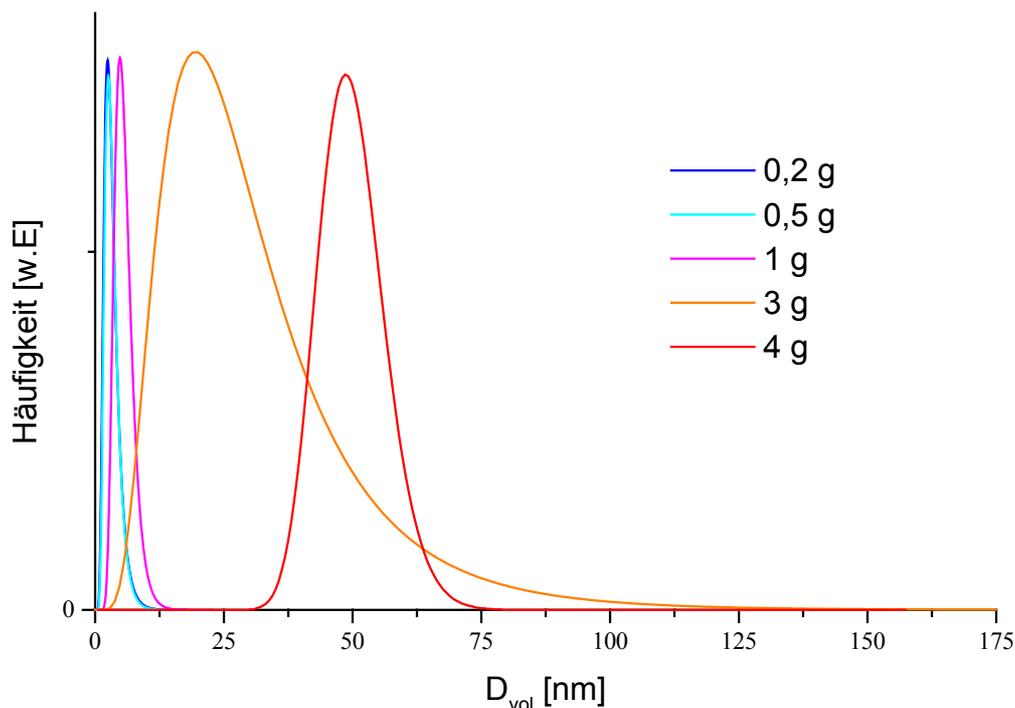
Aus den Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten und den Kristallitgrößen lassen sich die Defektdichten hochrechnen. In der Tabelle 11 sind die Ergebnisse dargestellt.

**Tabelle 11:** Planare Defektdichten

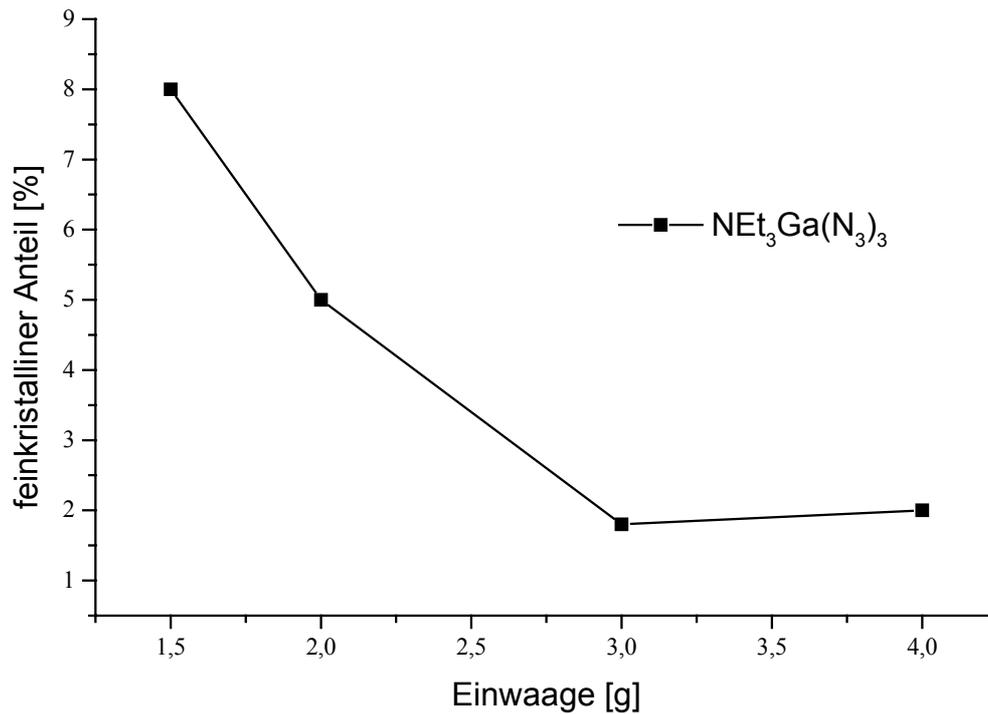
Einwaage [g] $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$	Defektdichte [ $\text{cm}^{-2}$ ]	Einwaage [g] $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$	Defektdichte [ $\text{cm}^{-2}$ ]
0,2	nicht nachweisbar	0,5	$9,2 * 10^{11}$
0,5	nicht nachweisbar	1	$2,7 * 10^{11}$
0,75	nicht nachweisbar	2	$3,2 * 10^{11}$
1	$2,4 * 10^{10}$	3	$1,5 * 10^{11}$
1,5	$2,4 * 10^9$	4	$1,8 * 10^{11}$
2	$1,4 * 10^{10}$	5	$5,7 * 10^{10}$
3	$1,2 * 10^{10}$	-	-
4	$2,4 * 10^{10}$	-	-

Der generelle Trend für beide Vorstufen ist ersichtlich. Mit steigender Einwaage nehmen die Kristallitgrößen zu. Im Bereich kleiner Einwaagen der  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte bis 1 g ist ein recht langsamer Anstieg der Säulenhöhen bzw. der Kristallitgröße sichtbar. Die Teilchen sind dabei annähernd isotrop geformt. Dann tritt ein Sprung in der Teilchengröße auf und es werden wesentlich größere Kristallitgrößen erreicht. Die Teilchen zeichnen sich durch eine

starke anisotrope Domänenform (Plättchen) aus (die Kristalle selbst werden nadelig ausgebildet). Erst mit der 3 g Einwaage wird wieder eine isotrope Domänenform erreicht. Die Proben sind in diesem Bereich (zwischen 1 g und 4 g Einwaage) nicht nur mikrostrukturell, sondern auch makroskopisch sehr inhomogen. Es bilden sich dabei bimodale Teilchengrößenverteilungen aus, die über den schon genannten größeren Anteil auch feinkristallines Material enthalten.  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte zeigen ein ähnliches Bild für den Verlauf der Kristallitgrößen. Auch für diesen Precursor gilt, je größer die Einwaage, desto größer werden die Kristallitausdehnungen. Im Gegensatz zu den  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkten konnten Detonationen nur bis zu 0,5 g Einwaage erfolgreich durchgeführt werden. Kleinere Ladedichten konnten nicht zur Detonation gebracht werden. Die Teilchengröße bleibt dabei deutlich über der von den  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkten. Auch der Verlauf ist wesentlich (siehe Abb. 39 und 40) gleichförmiger. Die Verteilung der Kristallitgrößen der  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte ist für einige Einwaagen in Abb. 41 gezeigt. Sehr deutlich sind die asymmetrischen Verteilungen zwischen 1 g und 3 g erkennbar, während die kleineren und die 4 g Einwaagen sehr symmetrisch sind. Die Inhomogenität bezüglich der Kristallitgrößen bzw. der Kristallitgrößenverteilungen der Proben wird noch verstärkt durch ihren bimodalen Charakter. In Abb. 42 sind die prozentualen Anteile dieses zusätzlichen feinkristallinen Anteils dargestellt.



**Abb. 41:** Lognormal-Verteilungsfunktionen für ausgewählte Detonationen von  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .



**Abb. 42:** Bimodale Kristallitgrößenverteilung: Feinkristalliner Gemenganteil der  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  Produkte.

Dieses Material zeichnet sich durch isotrop geformte Teilchen in der Größe von ca. 2 nm aus und liegt in der 1.5 g Probe in der höchsten Konzentration von 8 Gew.% vor. Mit steigender Einwaage reduziert sich dieser Anteil auf 1.5 Gew.%, verschwindet aber nicht vollständig.

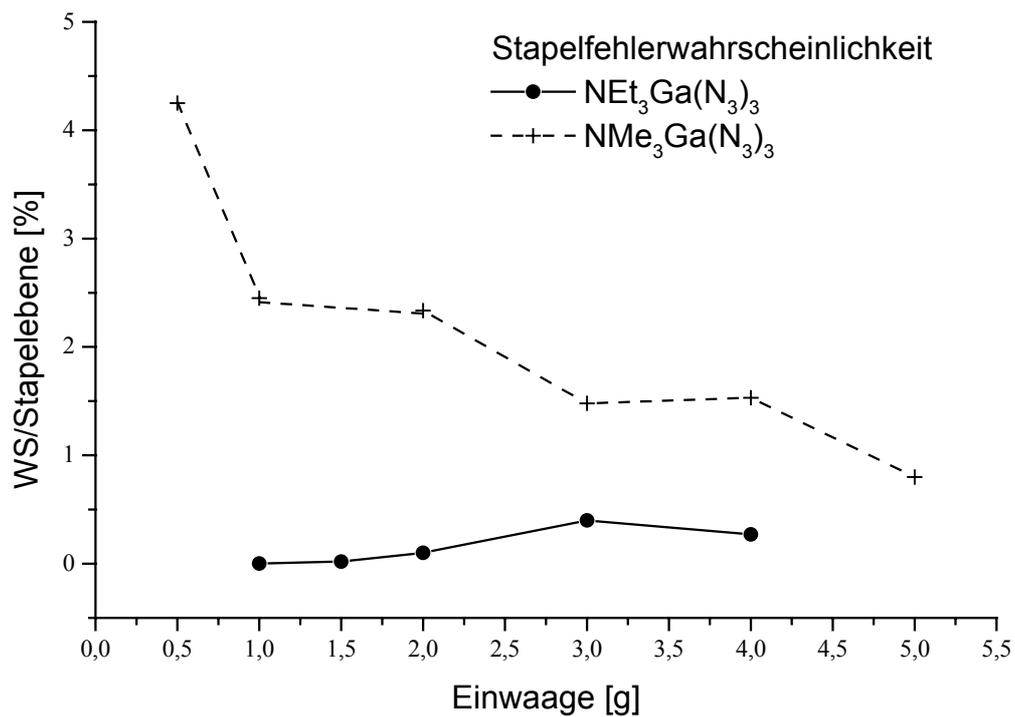


Abb. 43: Stapelfehlerwahrscheinlichkeit pro Stapelebene.

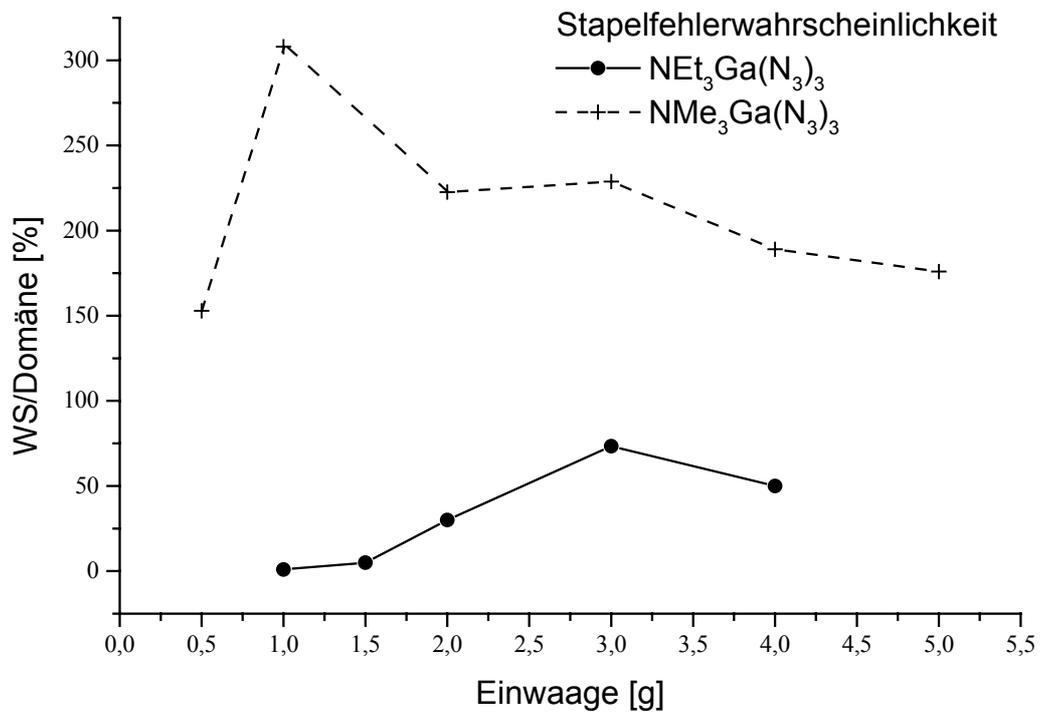


Abb. 44: Stapelfehlerwahrscheinlichkeit pro Domäne.

Die Realstruktur der Detonationsprodukte ist aber nicht nur bezüglich der Kristallitgröße sehr variabel. Es können auch planare Defekte vorkommen. Die basalen Stapelfehler werden häufig in Verbindungen dichtester Packungen beobachtet (vergl. Kapitel 6.1.3). In Abb. 43 werden die Stapelfehlerhäufigkeiten pro Netzebene dargestellt, während in Abb. 44 die Darstellung pro Domäne, d.h. unter Berücksichtigung der Säulenhöhen in die kristallographische Raumrichtung [001], erfolgt. Es treten sowohl Wachstums- als auch Deformationsstapelfehler auf. Es zeigt sich, daß für  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte die Anzahl der Stapelfehler kontinuierlich zunimmt, je kleiner die Teilchen werden (Abb. 43). Berücksichtigt man jedoch die Kristallitgröße, dann nimmt auch bei den kleineren Teilchen die Defektdichte ab (Abb. 44). Allerdings basiert diese Aussage nur auf einem Meßwert. Für  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte stellt sich dieses Bild anders dar. Unterhalb der 1 g Einwaagen konnten keine Stapelfehler mehr nachgewiesen werden. Im nächsten Kapitel wird mit TEM-Untersuchungen noch näher darauf eingegangen. Wie schon bei der Kristallitgrößenverteilung wird ein Maximum der Stapelfehlerhäufigkeit bei der 3 g Einwaage erreicht. Die beiden Precursoren unterscheiden sich auch deutlich in der absoluten Häufigkeit der Stapelfehler, ein deutlicher Hinweis auf den wesentlichen Einfluß der Reaktionskinetik bei der Defektentstehung.

### *Diskussion*

Die Röntgenuntersuchungen erbrachten gemittelte Aussagen über ein größeres Probenvolumen. Sie lieferten dadurch ein Gesamtbild der strukturellen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Probe.

Die beiden Precursoren lieferten durch unterschiedliche Einwaagen deutlich unterschiedliche Kristallitgrößen. Für sehr kleine Einwaagen konnte nanokristallines Material synthetisiert werden. Alle Materialien zeigten ein gutes Streuvermögen. Auch die nanokristallinen Teilchen zeigten ein vergleichsweise gutes Beugungsverhalten. Die Pulver zeichnen sich durch ausgeprägte anisotrope Kristallitgrößen aus. Kristallitgrößenverteilungen sind mitunter sehr breit und können sogar bimodal vorliegen. Die Nanoteilchen hingegen zeigten sehr schmale monomodale Verteilungen. Auffällig ist die Zellvolumenvergrößerung der Nanoteilchen. Die Pulverdiagramme ließen keine heterogenen Verzerrungen (Microstrain) erkennen. So ist davon auszugehen, daß die Kristallite vollständig relaxiert sind. Änderungen des Zellvolumens von Nanopartikeln wurden schon von einigen Autoren beobachtet, allerdings mit sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Bei nanokristallinen Metallen wie z.B.

Palladium wird von Oberflächenspannungen berichtet<sup>[213]</sup>. Dieser Stress bewirkt eine Kompression des Materials durch hydrostatischen Druck und dadurch eine Volumenreduktion. Ganz ähnliche Beobachtungen wurden auch an anderen Metallen gemacht<sup>[214]</sup>. Im Unterschied zu den GaN-Teilchen ist bei diesen Metallen die Oberfläche frei und die oberflächennahen Atome verfügen über nicht abgesättigte Bindungen. Den gegenteiligen Effekt berichten Gruppen, die sich mit oxidischen Nanopartikeln, wie z.B. CeO<sub>2</sub> und BaTiO<sub>3</sub>, beschäftigen<sup>[215]</sup>. Hier wird von Nanopartikeln berichtet, die eine Aufweitung der Zelle zeigen, je kleiner die Partikel werden. Der Grund für dieses Verhalten wird in Oberflächen-Coulomb-Wechselwirkungen gesehen, die auf kurze Distanz abstoßend wirken. Aus den Profilttings kann zunächst der homogene Strain ermittelt werden. Aus den Daten für den Strain wiederum kann der makroskopische Stress der Proben mit Hilfe der elastischen Parameter von GaN ermittelt werden<sup>[216]</sup>. Tabelle 12 und Tabelle 13 enthalten eine Aufstellung der ermittelten Daten.

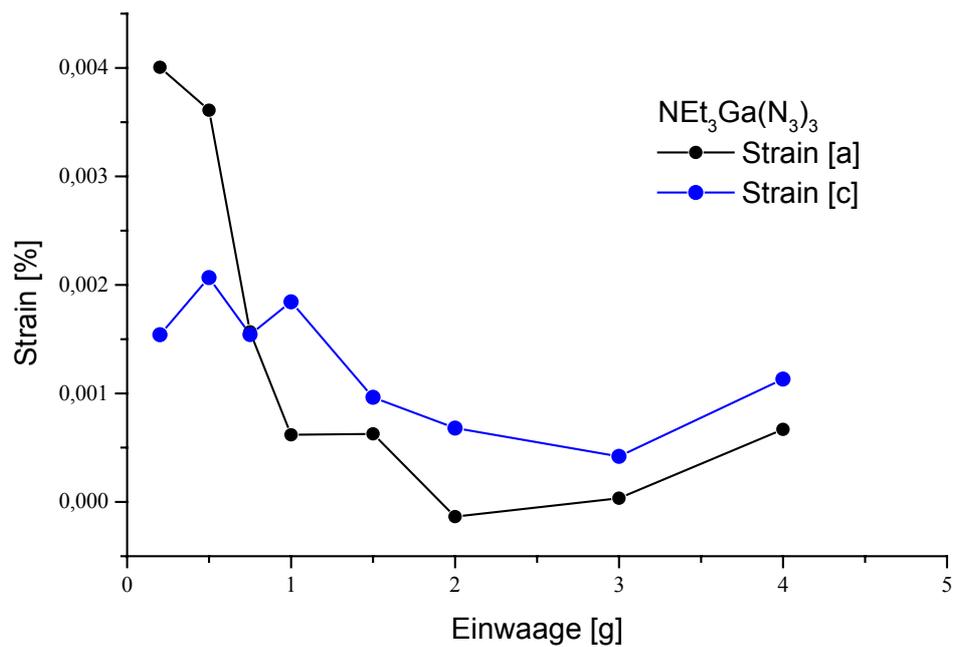
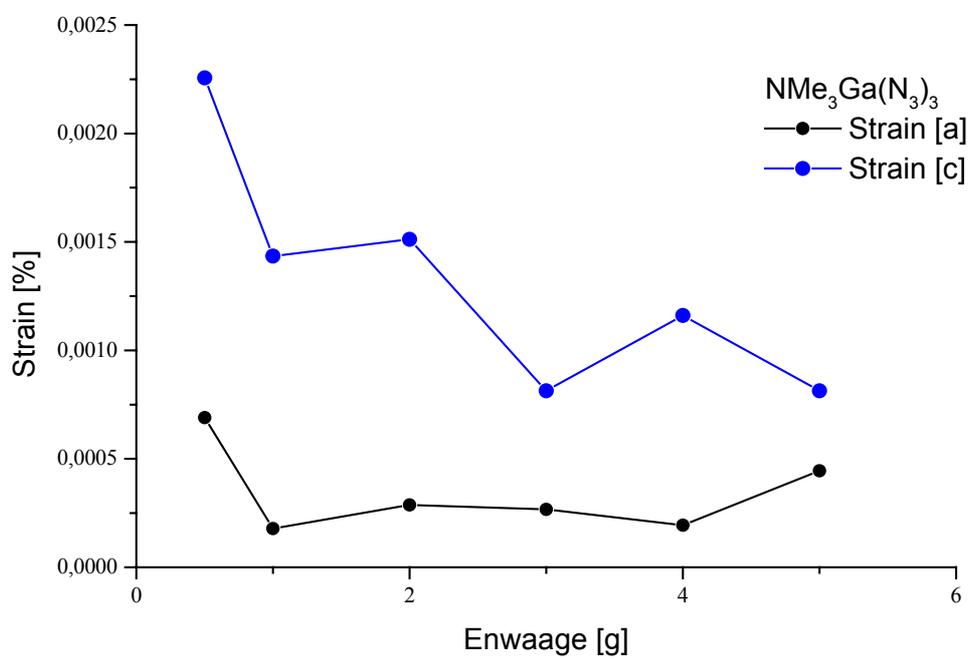
**Tabelle 12:** Strain und Stress für GaN aus NEt<sub>3</sub>Ga(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Vorstufe.

Einwaage [g]	Strain [a] [%]	Strain [c] [%]	Stress [a] [GPa]	Stress [c] [GPa]
0,2	0,0040	0,0015	2,31	1,46
0,5	0,0036	0,0021	2,15	1,59
0,75	0,0016	0,0015	1,00	0,95
1	6,2E-4	0,0018	0,53	0,87
1,5	6,3E-4	9,6E-4	0,44	0,52
2	-1,4E-4	6,81E-4	2,7E-5	0,24
3	3,5E-5	4,2E-4	0,06	0,17
4	6,7E-4	0,0011	0,48	0,59

**Tabelle 13:** Strain und Stress für GaN aus  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  Vorstufe.

Einwaage [g]	Strain [a] [%]	Strain [c] [%]	Stress [a] [GPa]	Stress [c] [GPa]
0.5	6.9E-04	0.0023	0.61	1.04
1	1.8E-04	0.0014	0.25	0.61
2	2.9E-04	0.0015	0.32	0.66
3	2.7E-04	8.1E-04	0.23	0.38
4	1.9E-04	0.0012	0.23	0.50
5	4.5E-04	8.1E-04	0.33	0.42

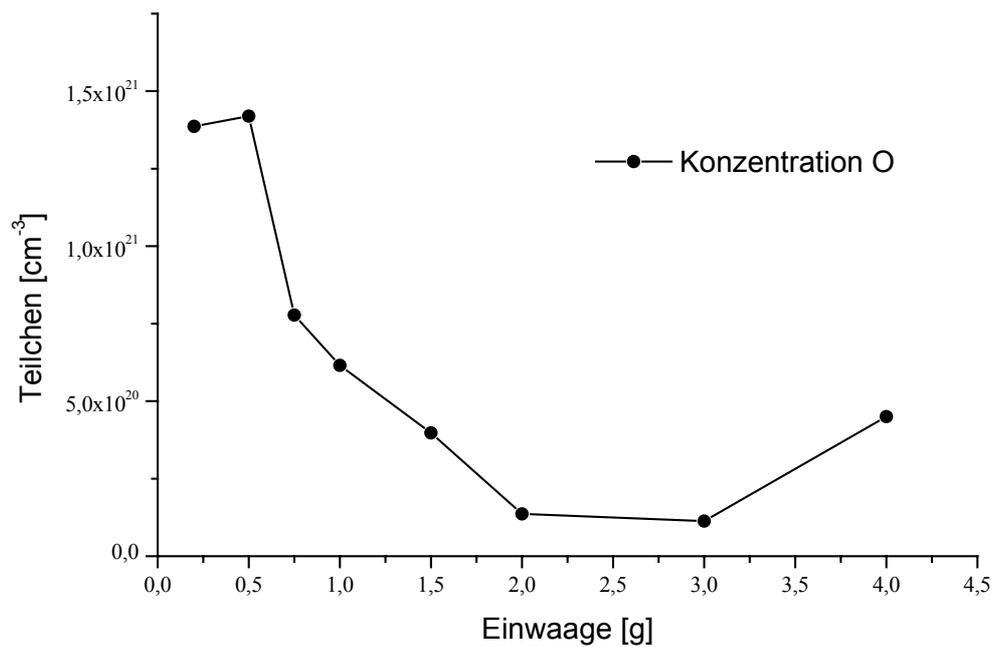
In Abb. 45 und 46 ist der Verlauf der Dehnung jeweils für die a- und c-Raumrichtungen, dargestellt. Bezogen wurde der Strain auf die Gitterparameter  $a = 318,9 \text{ pm}$  und  $c = 518,5 \text{ pm}$ . Man kann erkennen, daß sich die Daten der beiden Vorstufen unterscheiden. Produkte aus  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  zeigen ein Minimum bei Einwaagen zwischen 2 g und 3 g. Die prozentuale Abweichung der a- und c-Richtungen ist für  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  jeweils recht ähnlich, während  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  einen fast gleichbleibenden Strain in a-Richtung zeigt. Für Einwaagen von  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  bis 1 g ist der Verlauf typisch für einen hydrostatischen Spannungsverlauf (vergl. Kapitel 6.2). Unterhalb von 1 g Detonationen ändert sich der Zusammenhang dann aber deutlich und kann durch die geringen Kristallitgrößen erklärt werden. Dies schlägt sich auch im Verlauf des c/a-Verhältnisses nieder (siehe Abb. 38). Man muß davon ausgehen, daß die Dehnung im vorliegenden Fall einerseits hydrostatischer Natur und andererseits durch Oberflächenspannungen geprägt ist. Im Falle der hydrostatischen Dehnung kann ein Modell zur Berechnung von Verunreinigungen angewandt werden, das einen isotropen Einfluß auf die Dehnung zugrunde legt<sup>[217]</sup>. Dieses Modell ist für GaN noch verfeinert worden, um auch elektrostatische Wechselwirkungen mit zu berücksichtigen<sup>[218]</sup>. Als dominierende Verunreinigung wurde oft Sauerstoff erkannt und sollte auch in diesem Fall den größten Beitrag zu der Verzerrung liefern<sup>[219]</sup>. Sauerstoff ersetzt Stickstoff im Gitter ( $\text{O}_\text{N}$ ) und dehnt durch seine Größe und elektrostatische Wechselwirkungen das Gitter auf. Das Problem besteht nun in der Überlagerung der beiden Effekte, wobei natürlich noch weitere Effekte vorliegen können. Da die Dehnungsparameter deutliche Streuungen aufweisen, wurden die a- und c-Strain-Werte gemittelt zur Berechnung herangezogen.

**Abb. 45:** Homogener Strain bei  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .**Abb. 46:** Homogener Strain bei  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .

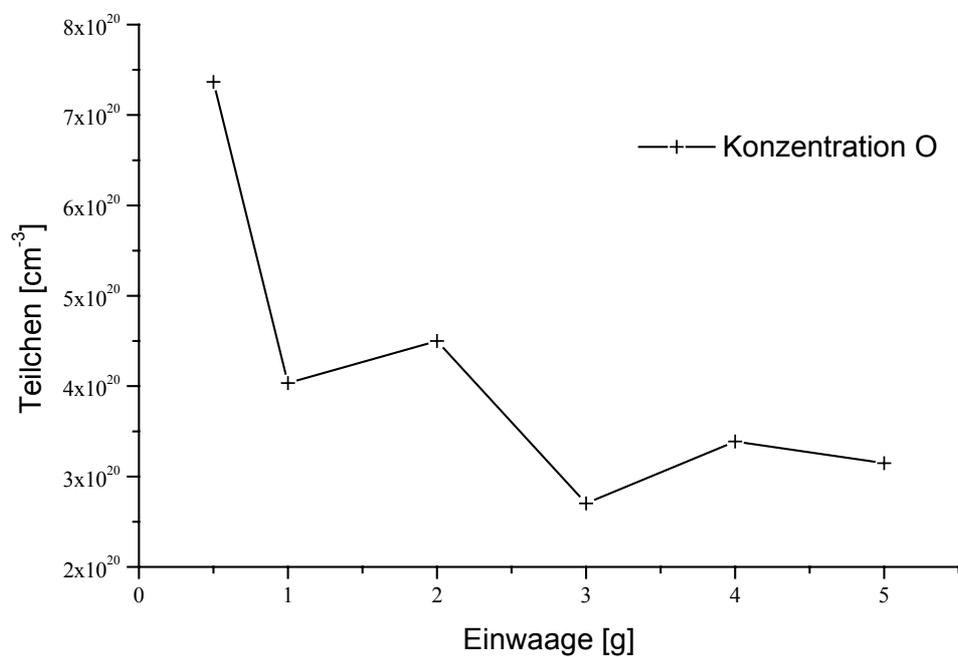
**Tabelle 14:** Sauerstoffverunreinigung der Proben

Einwaage [g] NEt <sub>3</sub> Ga(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Konzentration O [Teilchen/cm <sup>3</sup> ]	Einwaage [g] NMe <sub>3</sub> Ga(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Konzentration O [Teilchen/cm <sup>3</sup> ]
0,2	1,4E21	0,5	7,4E20
0,5	1,4E21	1	4,0E20
0,75	7,8E20	2	4,5E20
1	6,2E20	3	2,7E20
1,5	4,0E20	4	3,4E20
2	1,4E20	5	3,2E20
3	1,1E20	-	-
4	4,5E20	-	-

Tabelle 14 gibt die berechneten Werte für die Sauerstoffverunreinigung wieder. Es wurden dabei nur Dehnungen berücksichtigt, die durch Sauerstoff auf Stickstoff-Gitterplätzen hervorgerufen wurden. Neben O<sub>N</sub> sind noch die Konfigurationen O<sub>i</sub> und O<sub>Ga</sub> möglich, aber theoretische Berechnungen zeigten, daß diese Defekte energetisch sehr ungünstig sind<sup>[220]</sup>. Verunreinigungen durch Galliumatome auf Zwischengitterplätzen (Ga<sub>i</sub>) oder Stickstoffpositionen (Ga<sub>N</sub>) wurden nicht in Betracht gezogen. Der Einfluß von Gallium auf das Gitter ist ebenfalls tensiler Natur, wenn es auf Stickstoffpositionen oder interstitiell eingebaut wird. Abb. 47 und 48 zeigen den Verlauf der Sauerstoffverunreinigungen für die eingesetzten Precursoren. Die Werte liegen insgesamt im Rahmen dessen, was man erwarten kann, und wurden in dieser Größenordnung auch durch MOCVD- und MBE-Experimente erhalten. Wenn die beschriebenen Galliumdefekte und andere Defekte in größeren Konzentrationen vorlägen, würde die Verunreinigung durch Sauerstoff im Gitter wesentlich geringer ausfallen. Verunreinigungen durch Kohlenstoff lassen sich mit dieser Methode nicht von Sauerstoff unterscheiden, sollten aber in wesentlich geringerer Konzentration vorliegen, wie Effusionsmessungen gezeigt haben<sup>[207]</sup>. Wasserstoff läßt sich mit der Methode ebenfalls nicht nachweisen, da das Detektionslimit für Gitterdehnungen dies nicht zuläßt.

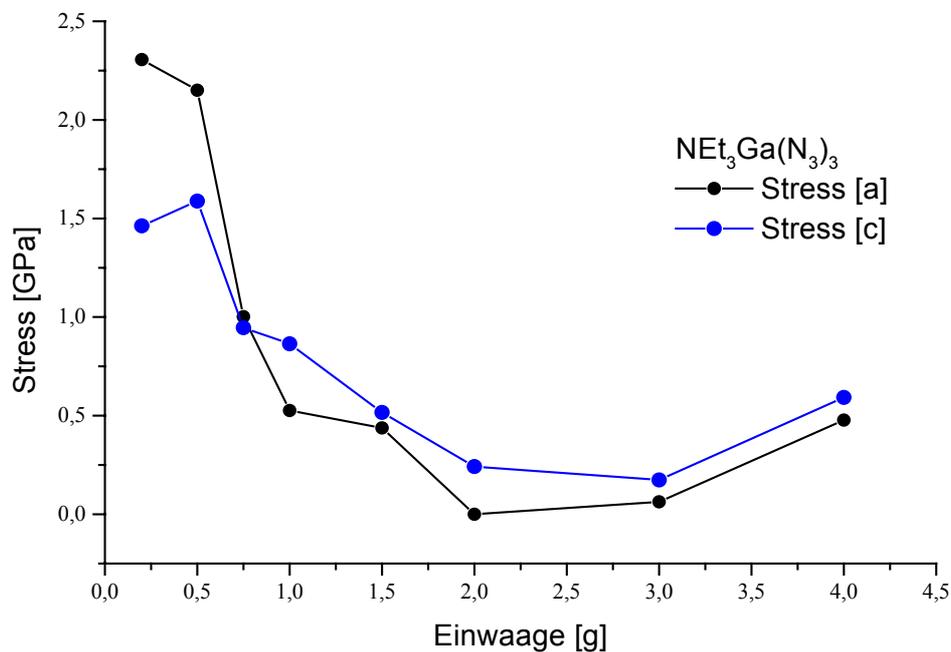


**Abb. 47:** Sauerstoffkonzentration für NEt<sub>3</sub>Ga(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Produkte.

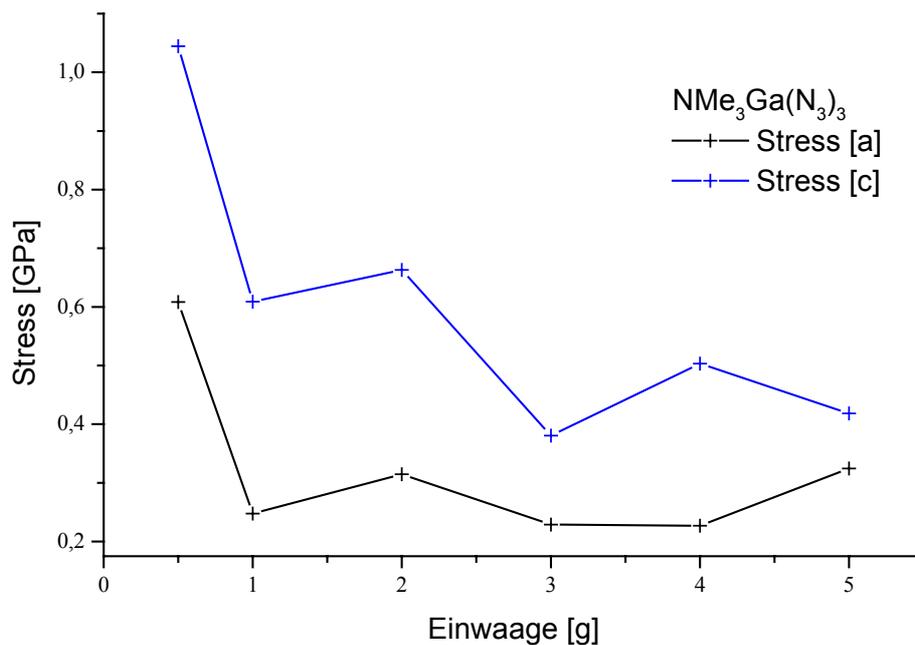


**Abb. 48:** Sauerstoffkonzentration für NMe<sub>3</sub>Ga(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Produkte.

Mit Hilfe der elastischen Konstanten konnten die Stressparameter für die GaN-Proben errechnet werden. In Tabelle 12 und Tabelle 13 sind die Werte angegeben. Die Berechnung ist vereinfacht, da sie keine Scherspannungen berücksichtigt. In Abb. 49 und 50 sind die Werte graphisch aufgetragen. Für  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte ist der Verlauf für beide Raumrichtungen sehr ähnlich. Erst bei sehr kleinen Teilchen weichen sie voneinander stärker ab. Während Sauerstoffverunreinigungen Spannungen in den größeren Teilchen induzieren, liegt der Schluß nahe, daß bei kleiner werdenden Teilchen Oberflächenspannungen für die Gitterverzerrungen verantwortlich sind. Für die Einwaagen zwischen 2 g und 3 g ist kaum Stress nachweisbar. In diesen Einwaagen finden sich die größten kohärent streuenden Bereiche und die großen planaren Defektdichten. Dies läßt den Schluß zu, daß die Proben relaxiert sind und dies wahrscheinlich zu einem guten Teil den planaren Defekten verdanken. Oberflächeneffekte spielen hier keine Rolle. Erst wenn die Teilchen unterhalb von 5 nm Kristallitgröße liegen, kommen Oberflächeneffekte zum Tragen. Die numerischen Werte sind dabei für alle Proben im Bereich dessen, was publiziert wurde<sup>[109]</sup>.



**Abb. 49:** Makroskopischer Stress bei  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .



**Abb. 50:** Makroskopischer Stress bei  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ .

$\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkte zeigen ein etwas anderes Verhalten. Der Stress nimmt hier erst bei der kleinsten Einwaage stark zu. Generell hat die a-Richtung kaum nachweisbaren Stress, aber die c-Richtung zeigt dafür über alle Kristallitgrößen ein signifikantes Niveau, das zu kleineren Teilchen hin noch steigt. Die Auswirkungen der beobachteten Gitterverzerrungen auf die optischen Eigenschaften sind als gering einzustufen. Es kann mit Hilfe der Gleichung 4 auf eine Verschiebung der Lumineszenz von maximal ca. 0,04 eV für die kleinsten Teilchen geschlossen werden.

Die absolute Stapelfehlerhäufigkeit von  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkten (bis zu  $9,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) ist dabei stets wesentlich höher als bei  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkten ( $2,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). Zudem ist die absolute Häufigkeit bei  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Produkten noch nahezu konstant für alle Einwaagen. Die Ursache dafür liegt sicherlich in der höheren Energie, die bei der Zersetzung von  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  frei wird. Die Reaktionsdynamik ist sicherlich dafür mitverantwortlich, daß bimodale Kristallitgrößenverteilungen und häufig Stapelfehler auftreten. Je mehr Material zur Detonation gebracht wird, desto mehr Kohlenstoff und andere Verunreinigungen befinden sich im Autoklaven und der Energieeintrag steigt. Dadurch wird eine Störung der Reaktion immer wahrscheinlicher und das Kristallwachstum wird abgebrochen. Je mehr Energie im Reaktionsgefäß zur Verfügung steht, um so größer ist die Chance, Defekte mit hohen Bildungsenergien zu erhalten. Die Anzahl an Punktdefekten ist der Temperatur proportional

und somit werden hohe Punktdefektkonzentrationen die Folge sein (siehe Kapitel 4.3). All dies zusammen äußert sich in Stapelfehlern und breiten Kristallitgrößenverteilungen.

Aussagen über Versetzungen lassen sich leider nicht machen. In den TEM Untersuchungen konnten dazu ebenfalls keine Hinweise gefunden werden. Bei den Proben mit den hohen Stapelfehlerhäufigkeiten kann auch auf das Vorhandensein von Versetzungen geschlossen werden. Bei den nanokristallinen Proben muß die Konzentration dann entsprechend geringer ausfallen.

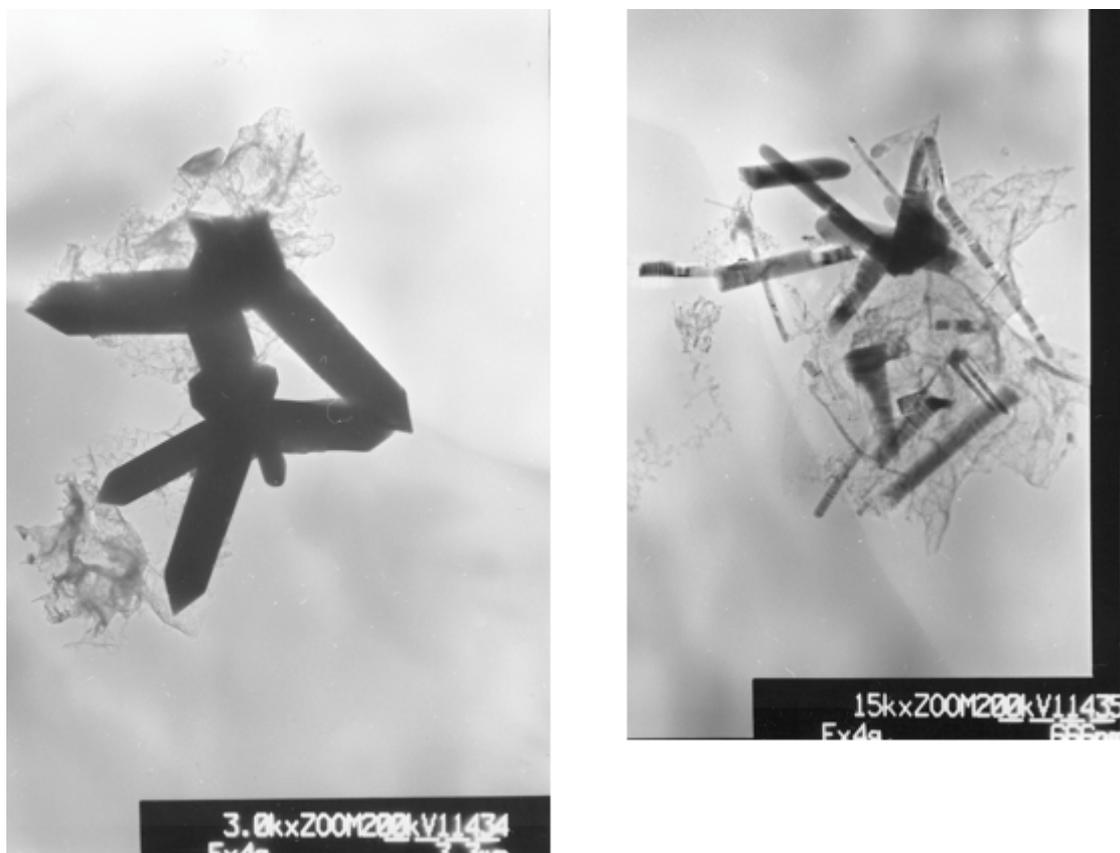
Die hohen Defekthäufigkeiten legen auch polymorphe Erscheinungen nahe, wie sie z.B. in SiC häufig anzutreffen sind. Allerdings waren in den Daten nur selten zusätzliche, meist breite Reflexe erkennbar, die es aber nicht erlaubten, auf einen bestimmten Polytyp zu schließen. Prinzipiell ist aber ein geringer Grad an Polytypie möglich.

## 4.2 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM)

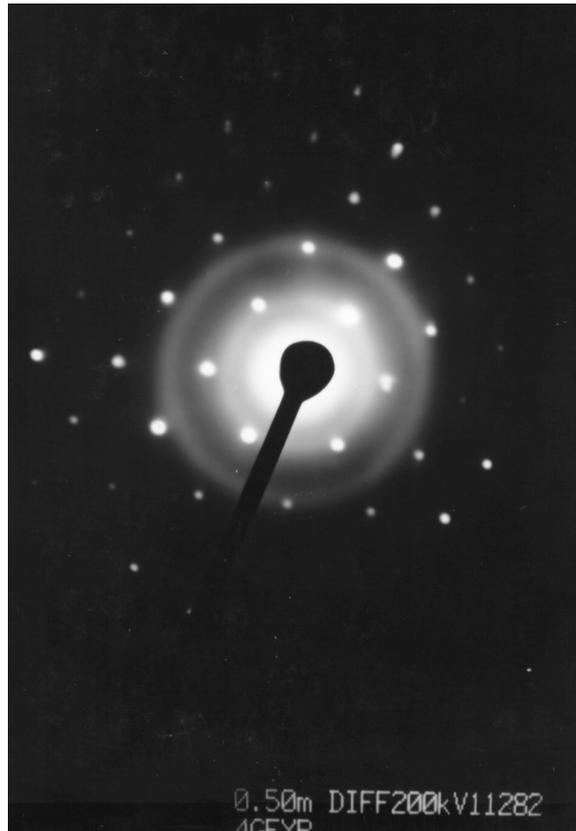
TEM ist eine gittertopographische Methode, die detailliert einzelne Bausteine des zu untersuchenden Materials abbildet.

Mit dieser Methode kann eine Auswahl der verschiedenen mikrostrukturellen Eigenschaften bestimmt werden. Sie liefert Teilchengrößen und läßt Rückschlüsse zu Defekthäufigkeiten und deren Natur zu. Vorangegangene Studien belegten durch EDX-Spektren ein Gallium zu Stickstoff-Verhältnis von 1 : 1<sup>[206]</sup>.

Die Abb. 51 zeigt typische Übersichtsaufnahmen der 4 g Detonation.



**Abb. 51:** Übersichtsaufnahmen makrokristalliner Teilchen der 4 g Probe. Es treten prismatische, säulenförmige und nadelförmige Morphologien.

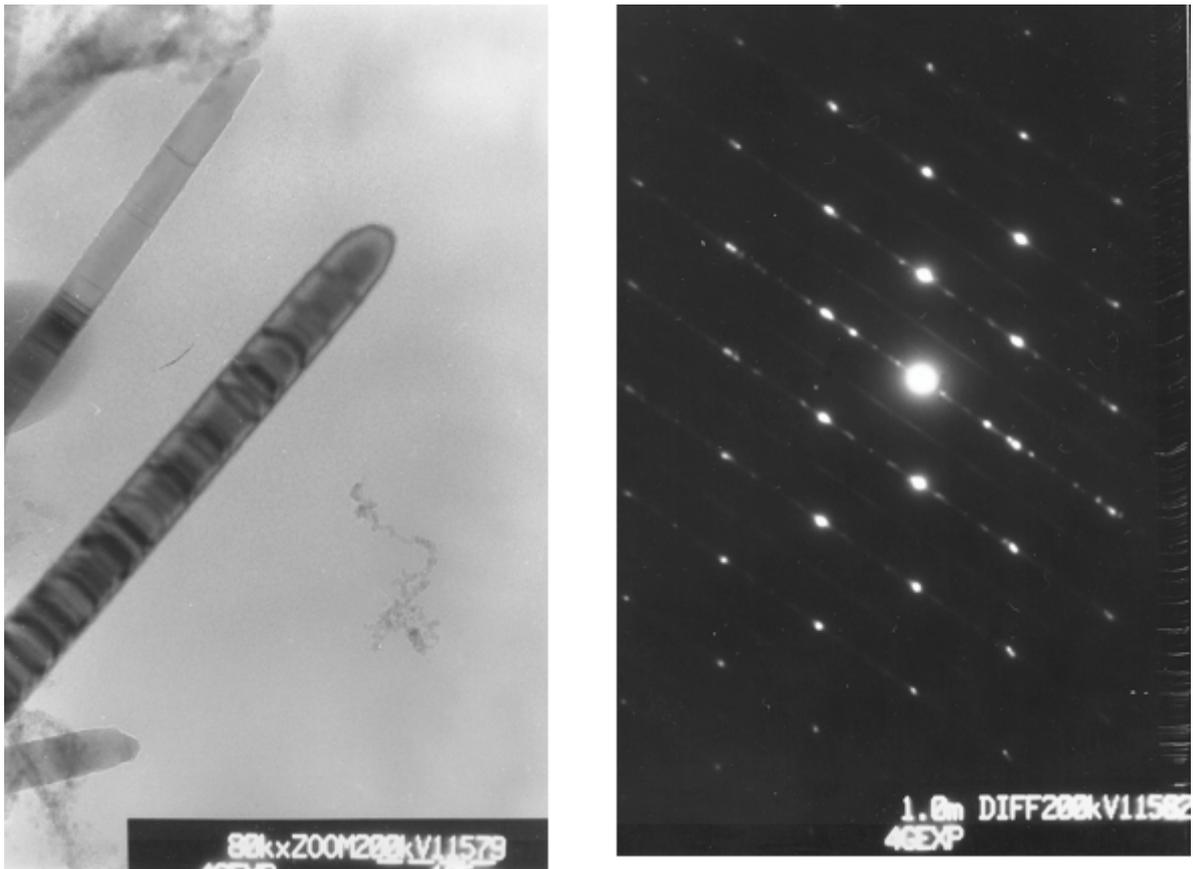


**Abb. 52:** Typische Elektronenbeugungsaufnahme an einem prismatischen Kristallit der 4 g Probe. Hexagonales Muster der  $\{10\text{-}10\}$  Netzebenen erkennbar.

Die Kristalle sind meist prismatisch geformt und haben an der Spitze eine hexagonale Pyramide (Bild links). Einzelne Kristalle werden mehrere  $\mu\text{m}$  lang, allerdings ist die Größenverteilung sehr breit, wie man an dem 2. Bild rechts erkennen kann (bei höherer Vergrößerung). An einem kleineren prismatischen Kristallit (Bild rechts) wurde eine Elektronenbeugungsaufnahme durchgeführt.

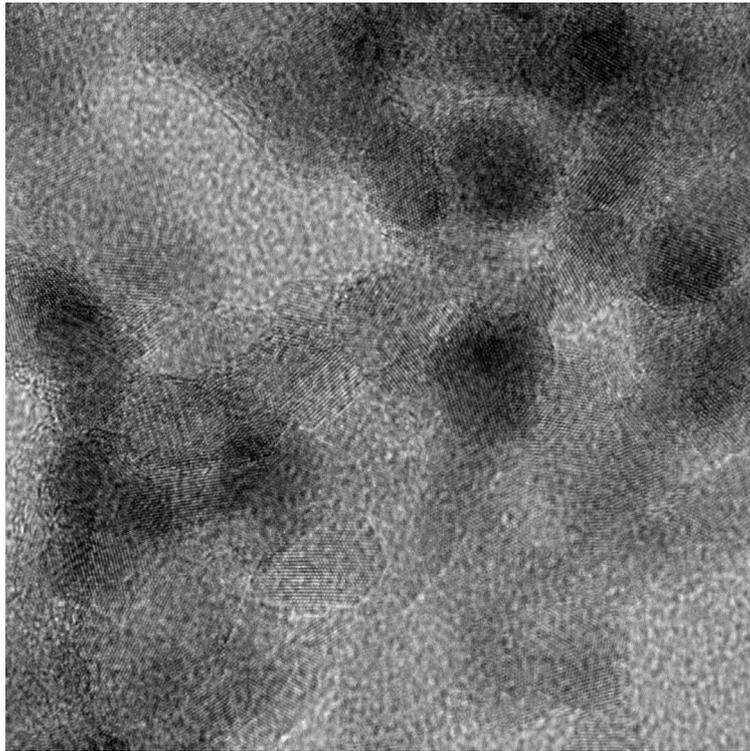
Man erkennt in Abb. 52 das hexagonale Muster der  $\{10\text{-}10\}$  Flächen. Die Aufnahme zeigt ein ungestörtes Gitter.

In der gleichen Probe finden sich aber auch Belege für die Mikrostruktur. Die sehr häufigen Stapelfehler sind in Abb. 53 dargestellt. Es sind mehrere Defekte in einem Kristallit zu sehen. Die Defekte ziehen sich quer durch den Kristallit, ihre Ausdehnung ist stets gleich.

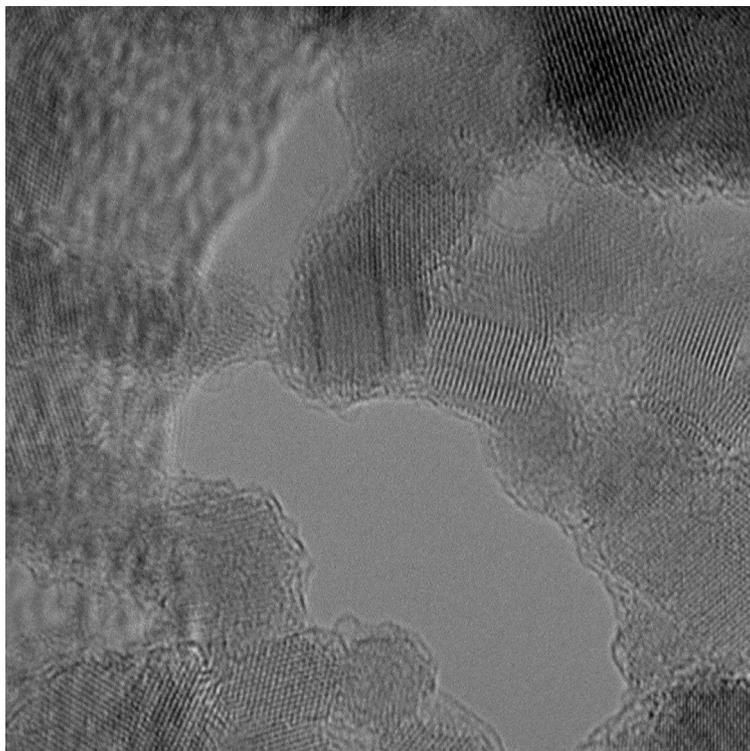


**Abb. 53:** 4 g Detonation. Basale Stapelfehler innerhalb (Bild links) eines stäbchenförmigen Kristallits. Elektronenbeugung an der Defektstruktur, typische Streaks der Stapelfehler (Bild rechts).

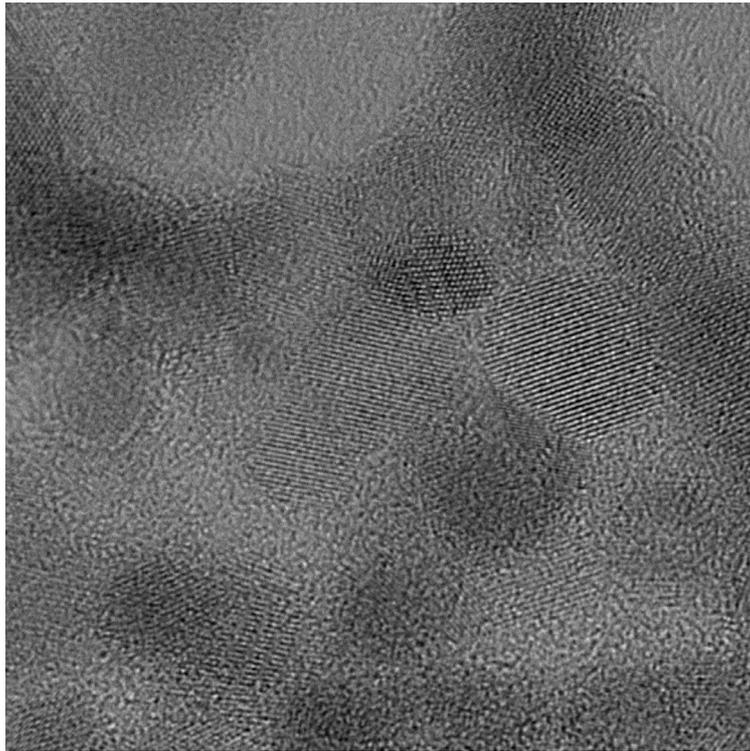
Hochaufgelöste TEM Aufnahmen nanokristalliner Teilchen sind in den Abbildungen 54 bis 58 zu sehen. Die Teilchen liegen oft übereinander. Dadurch war es nicht möglich, durch Auszählen eine Statistik zu erhalten und die Teilchengrößenverteilung zu ermitteln.



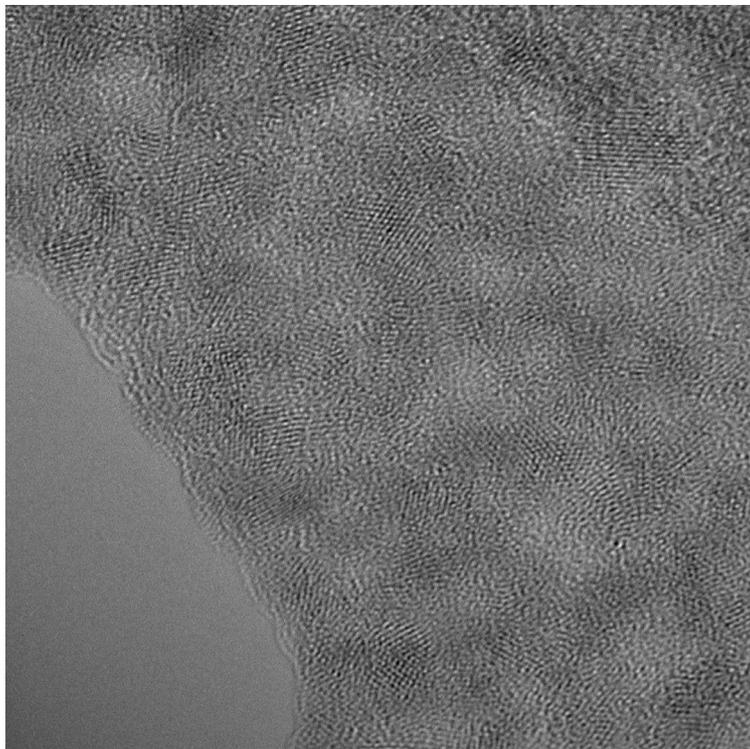
**Abb. 54:** TEM Aufnahme der 1 g Probe (8 nm Teilchen) bei 500k Vergrößerung.



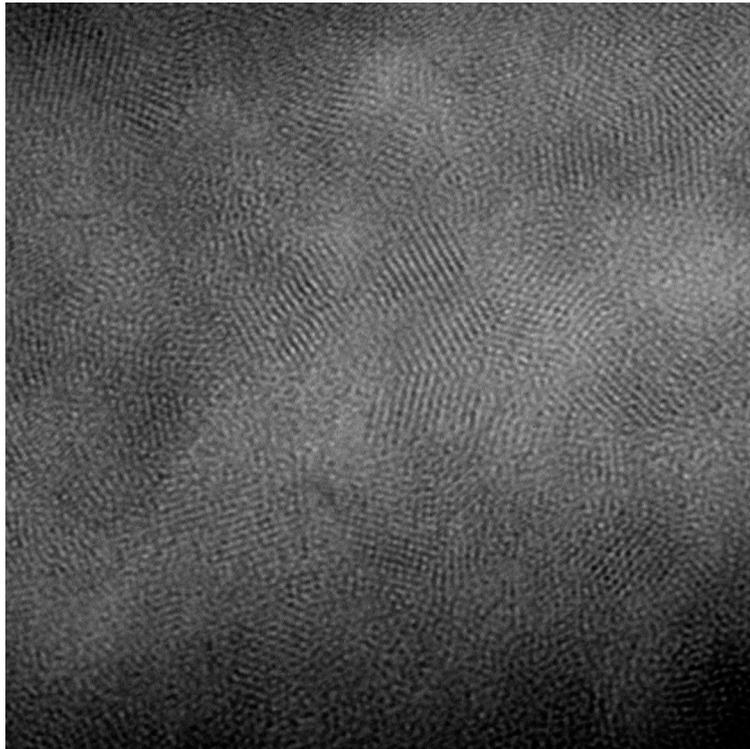
**Abb. 55:** TEM Aufnahme der 1 g Probe (8 nm Teilchen) bei 800k Vergrößerung. Stapelfehler sind mit Pfeilen markiert.



**Abb. 56:** TEM Aufnahme der 1 g Probe (8 nm Teilchen) bei 800k Vergrößerung. Stapelfehler sind mit Pfeilen markiert.



**Abb. 57:** TEM an 0,5 g Probe (2 nm Teilchen) bei 800k Vergrößerung.



**Abb. 58:** TEM an 0,5 g Probe (2 nm Teilchen) bei 1 Mio. facher Vergrößerung.

Aus den Grafiken ist die hohe kristalline Qualität der Nanoteilchen (aus  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  Vorstufe) anhand der häufig sichtbaren regelmäßigen Strukturen zu erkennen. Die Kristallitgröße läßt sich durch Abzählen der sichtbaren Netzebenen bestimmen, wobei stets nur Ebenen mit schweren Ga-Atomen (Abstand  $2.6 \text{ \AA}$  in [001]) sichtbar sind. Dadurch können die 1 g Probe zu durchschnittlich 8 nm Kristallitgröße und die 0,5 g Probe zu ca. 2 nm Kristallitgröße bestimmt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Röntgenexperimenten.

Darüber hinaus ist an den dunklen Verfärbungen innerhalb mancher Kristallite der 8 nm großen Teilchen der Rückschluß auf Stapelfehler geboten, wie sie zuvor schon beschrieben worden sind. Diese Stapelfehler sind aber sehr selten und schwer erkennbar. Bei 2 nm großen Teilchen wurden keine Stapelfehler gefunden. Dies läßt den Rückschluß zu, daß einerseits Stapelfehler in sehr kleinen Teilchen weniger stabil sind bzw. erst gar nicht ausgebildet werden können, und andererseits die Teilchen unterhalb 8 nm von sehr hoher struktureller Perfektion sind.

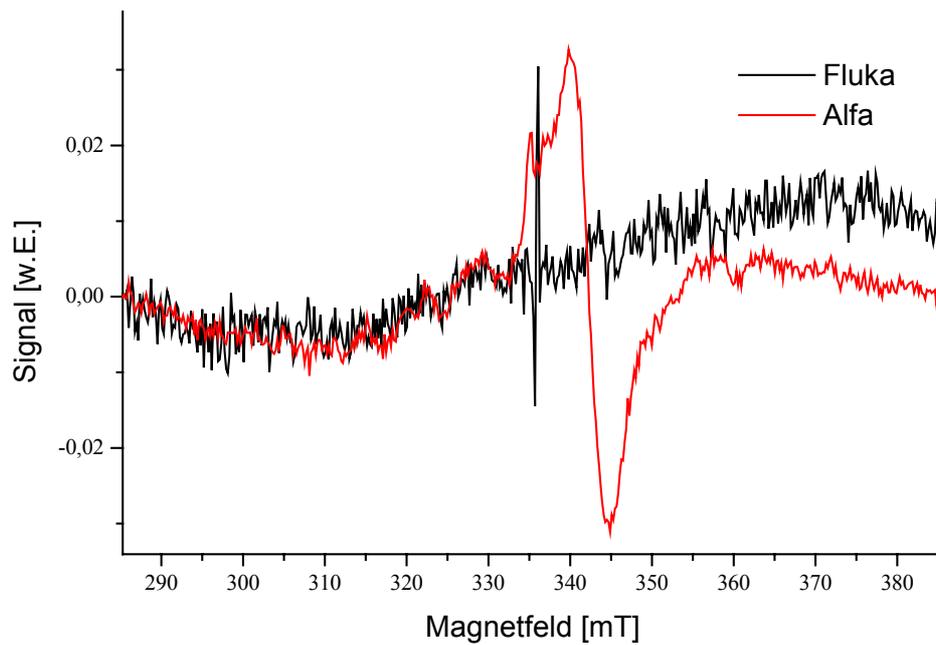
### 4.3 Elektronenspinresonanz Untersuchungen (ESR)

ESR ist wie die Pulverdiffraktometrie eine integrale Methode und wird zur Untersuchung von paramagnetischen Defekten eingesetzt. Ziele der ESR Untersuchungen:

- Festzustellen, ob in den GaN-Nanoteilchen n- oder p-Leitung vorliegt (z.B. durch Verunreinigungen durch andere Elemente).
- Nachweis von Punktdefekten (Donoren, Akzeptoren).
- Erzeugung von Punktdefekten (Elektronenbeschuß) und deren Identifikation.
- Vergleichende Untersuchungen zum Verhalten von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchzuführen. Literaturbekannt sind Studien, die die Ursache für die Lumineszenzen bei Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufzuklären versuchen<sup>[221,222]</sup>.

In der Literatur findet man Untersuchungen zur Charakterisierung von Dotierungen (Si, Mg) und Verunreinigungen (Ti<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, O)<sup>[223,224]</sup>. Wichtige Untersuchungen wurden mit der ODMR-Technik (optical detection of magnetic resonance) durchgeführt. Ziel ist es, durch die Kombination von PL und ESR den Charakter der verschiedenen Lumineszenzen zu beschreiben<sup>[115]</sup>.

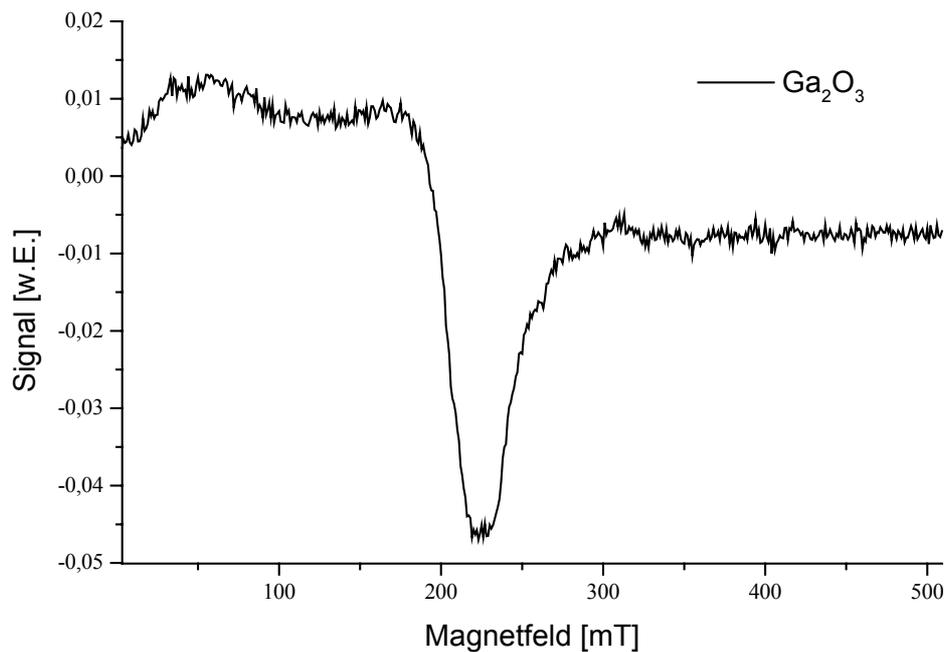
Zunächst wurden Referenzsubstanzen (X-Band bei 9,370 GHz) untersucht. Abb. 59 zeigt die Messungen an den GaN-Vergleichssubstanzen der Chemikalienhersteller Fluka und Alfa.



**Abb. 59:** ESR Diagramme: Referenzdaten von GaN Fluka und GaN Alfa.

Man erkennt deutlich die Unterschiede der beiden Proben. Die Fluka-Probe weist eine sehr scharfe Resonanz auf, während die Alfa-Probe wesentlich breitere Resonanzen zeigt. Beide zeigen beim g-Wert von 1,995 eine Resonanz. Alfa besitzt bei  $g = 1,956$  ein ausgeprägtes Signal, während dies bei der Fluka-Probe nur ansatzweise zu erahnen ist.

Eine weitere wichtige Referenzsubstanz ist  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Eine Probe wurde vom Hersteller Strem vermessen.



**Abb. 60:** ESR Messung:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Strem) Referenz.

Deutlich ist der Unterschied zu den GaN-Proben zu sehen. Für die extrem breite Resonanz konnte ein g-Wert von 2,074 ermittelt werden.

Aus der Literatur sind folgende g-Werte bekannt (gemittelte Werte, wenn Anisotrope vorlagen):

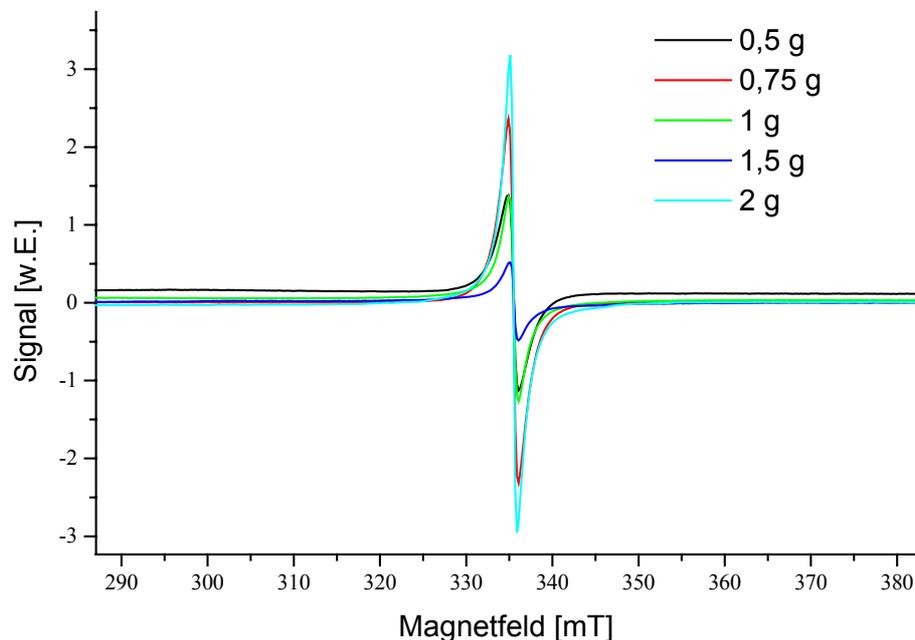
- $\sim 1,950$  durch einen flachen Donor in GaN oder Elektronen im Leitungsband ( $O_N$ ). Ein tiefer Donor kann aber ebenfalls dafür in Frage kommen<sup>[225]</sup>.
- $\sim 1,96$  in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die Ursache für dieses Signal wird in delokalisierten Elektronen im Leitungsband gedeutet.
- 1,975 wurde bei GaN gefunden und als „donorartig“ charakterisiert.
- 1,989 ist typisch für n-leitendes GaN und wird einem tiefen Defekt zugeordnet (z.B.  $V_{Ga}$ , ( $V_{Ga}-O_N$ ) Komplexe). Konkurrierend dazu die Interpretation als flacher Donor ( $Si_{Ga}$ ,  $V_N$ ,  $Ga_i$ )<sup>[111]</sup>.
- $\sim 1,99$  wurde nach Elektronenbestrahlung von n-leitenden GaN-Proben gefunden (die unbehandelten Proben hatten eine Resonanz bei 1,99 ohne Hyperfeinstruktur). Diese Resonanz zeigt deutliche Hyperfeinaufspaltung durch Wechselwirkungen mit Gallium<sup>[226]</sup>.

- 2,000 und 2,019 wurden für einen (unidentifizierten) flachen Donor in GaN beschrieben.
- 2,000 wurde für Gallium auf Zwischengitterplätzen ( $Ga_i$ ) gefunden<sup>[227]</sup>.
- Bei  $Ga_2O_3$  ist eine Hyperfeinkopplung bei  $g = 2,0035$  beschrieben worden<sup>[228]</sup>.
- 2,02 ist als tiefer Akzeptor in GaN beschrieben worden.

Die  $g$ -Werte für die beiden GaN-Referenzproben können demnach einem flachen Donor und einem tiefen Defekt zugeordnet werden. Sie sind als  $n$ -leitend einzustufen. Die Galliumoxid-Probe zeigt ein anderes Verhalten und die gemessene Resonanz konnte keinem literaturbekannten Effekt zugeordnet werden. Generell kann die Resonanz akzeptorartig eingestuft und als mögliche Verunreinigung betrachtet werden.

Als nächstes wurden die Detonationsproben vermessen. Sie wurden in einer Glovebox präpariert und versiegelt. Sie waren somit keinem Luftsauerstoff ausgesetzt.

In Abb. 61 sind die Messungen dargestellt. Es wurden unterschiedliche Probenmassen präpariert, wodurch unterschiedliche Signalstärken gemessen wurden.

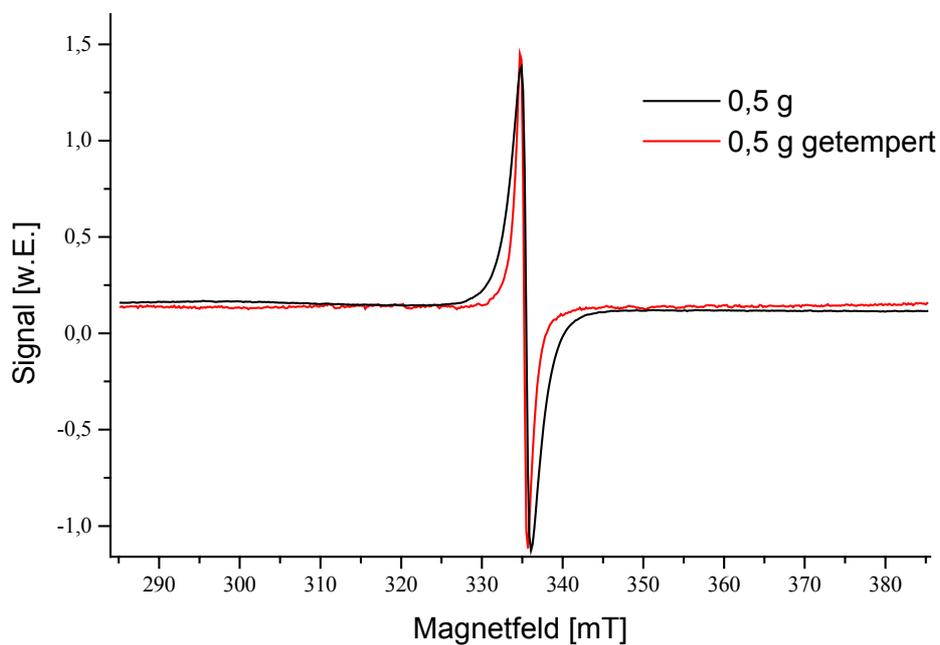


**Abb. 61:** ESR-Messungen an GaN-Proben.

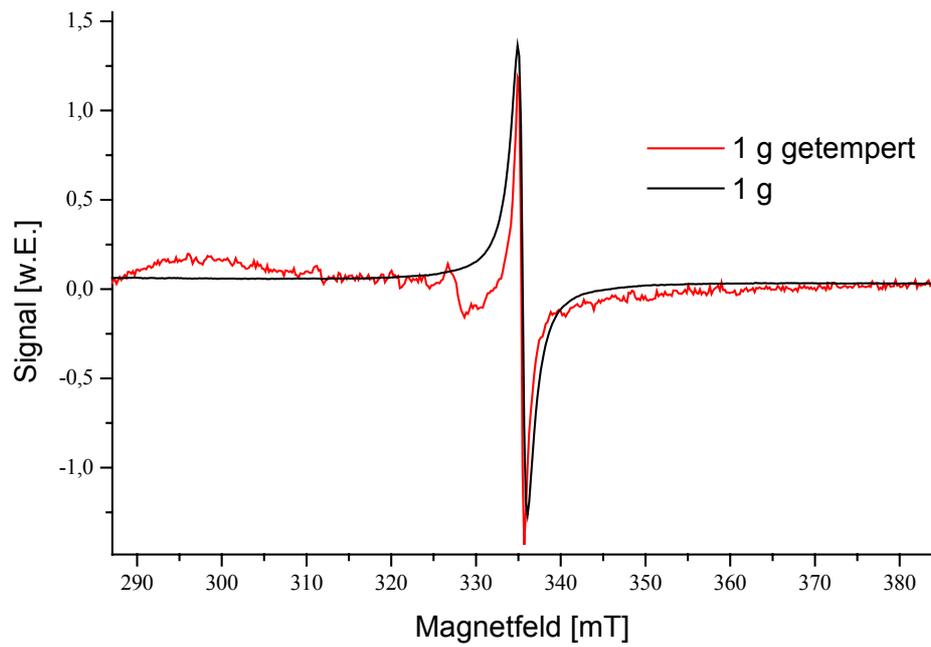
Auf eine Normalisierung der Intensitäten wurde verzichtet, um das sehr gleichmäßige Resultat darzustellen. Man erkennt deutlich, daß alle Proben bei einem  $g$ -Wert von 1,995 eine

Resonanz aufweisen. Zunächst ist keine Hyperfeinstruktur sichtbar, aber wenn man sehr stark vergrößert, können geringe Oszillationen bei den Proben 1 g, 1,5 g und 2 g Einwaage entdeckt werden. Die Breite der Resonanzen nimmt von der 2 g Probeneinwaage zu den kleineren Einwaagen deutlich zu.

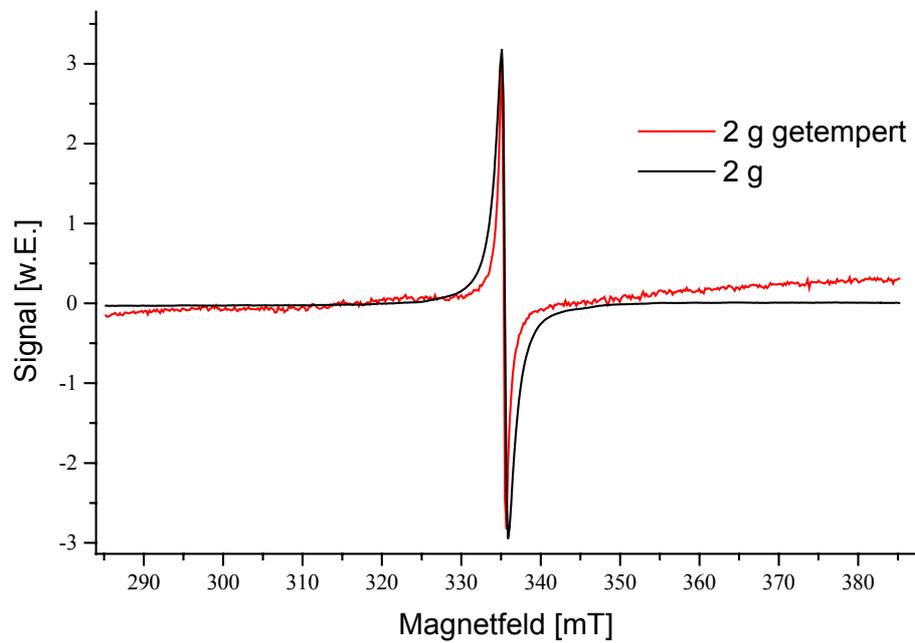
Um einen genaueren Einblick in die Proben zu gewinnen, wurden Temperversuche durchgeführt. Die Proben wurden kurzfristig bei 600°C an Luft geheizt, um die Kohlenstoffummantelung zu entfernen, und dann erneut vermessen. In den Abb. 62 bis 64 sind die Messungen wiedergegeben.



**Abb. 62:** ESR Diagramm: 0,5 g Detonation unbehandelt und getempert.



**Abb. 63:** ESR Diagramm: 1 g Detonation unbehandelt und getempert.

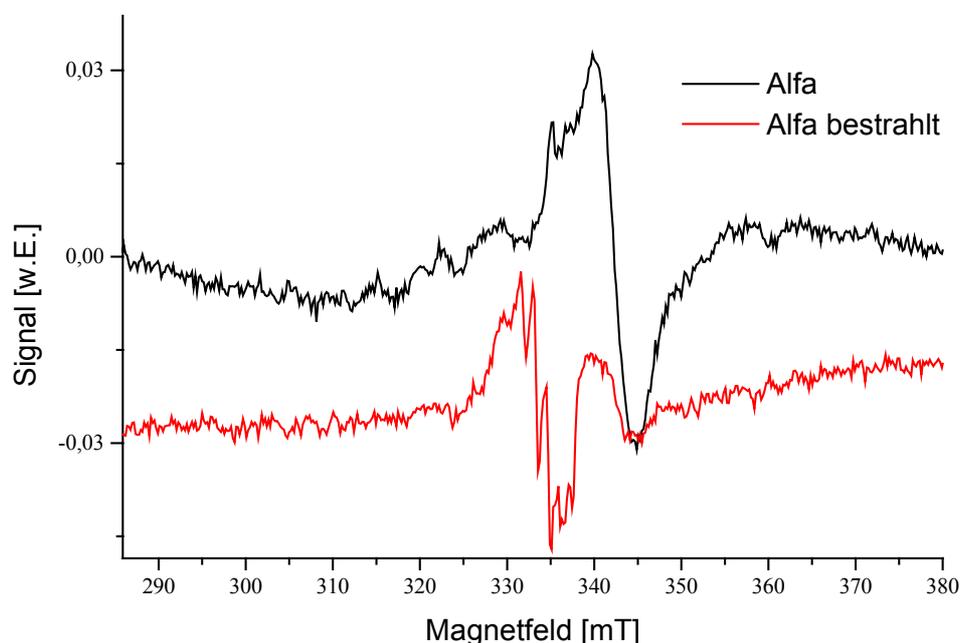


**Abb. 64:** ESR Diagramm: 2 g Detonation unbehandelt und getempert.

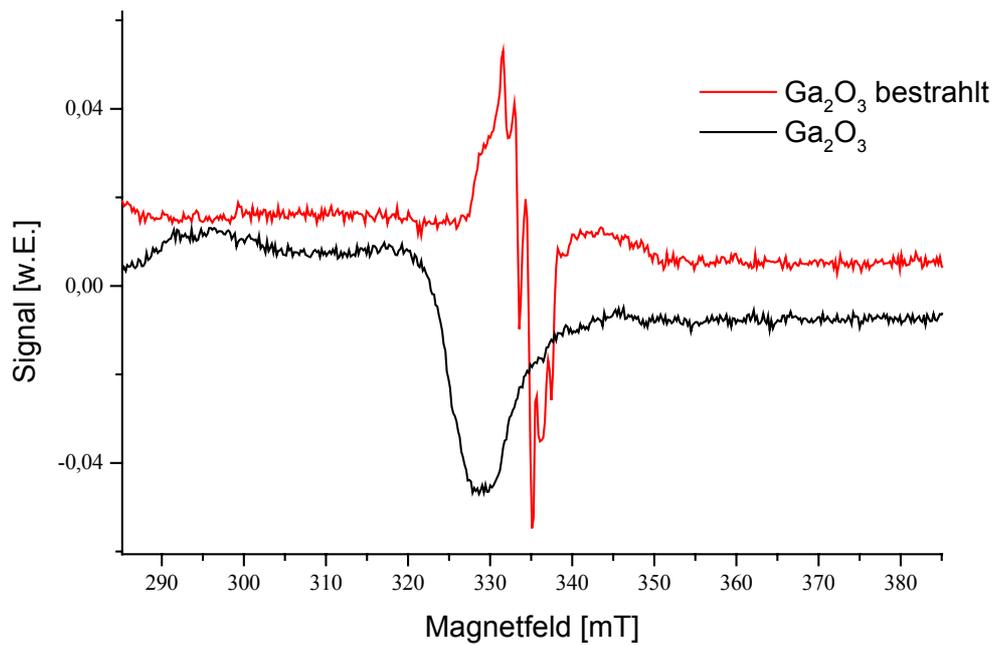
Aus den Temperversuchen sind keine Lageverschiebungen der Resonanz beobachtbar. Man kann allerdings für alle Proben eine Abnahme der Resonanzbreite ausmachen. Bei einer Probe (1 g) taucht eine neue Resonanz bei  $\sim 2,042$  auf.

Eine weitere Methode zur Erzeugung und Charakterisierung von Punktdefekten ist die Bestrahlung der Probe. Durch massiven Beschuß mit Elektronen und damit der Erzeugung von paramagnetischen Defekten war es möglich, eine Hyperfeinstruktur zu beobachten. Die Experimente wurden an dem Elektronenbeschleuniger in Bonn (ELSA) durchgeführt, indem die Proben eine Nacht lang einem Elektronenbombardement ausgesetzt wurden. Die Proben wurden aber nicht direkt bestrahlt, um Aufschmelzungen oder sonstige Zerstörungen zu vermeiden.

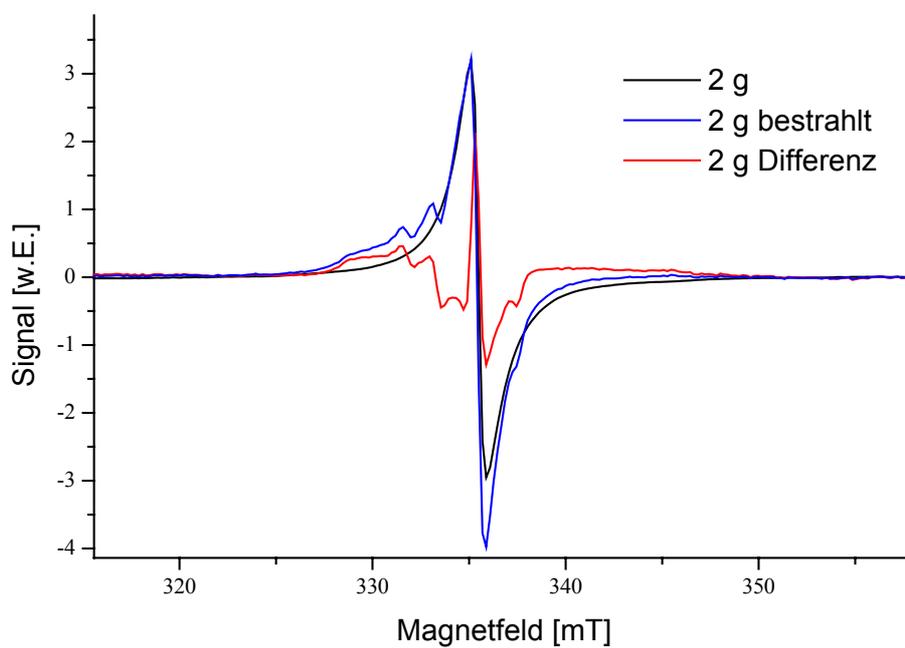
Die Bestrahlung wurde an drei unterschiedlichen Proben durchgeführt (Alfa, 2 g Detonationsprobe und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). Ähnliche Untersuchungen wurden schon an n-typ GaN durchgeführt<sup>229</sup>. Es treten sowohl bei GaN als auch bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  aufgelöste Strukturen mit sehr komplexer Überlappung auf (siehe Abb. 65 bis 67). Dies ist möglich, da neben  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{71}\text{Ga}$  ( $I = 3/2$ ) auch  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ) einen Kernspin aufweist und somit komplexe Überlagerungen der Hyperfeinkopplungen mehrerer Kerne durchaus denkbar sind.



**Abb. 65:** ESR Diagramm: GaN-Referenz (Alfa) unbehandelt und bestrahlt.



**Abb. 66:** ESR Diagramm:  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  unbehandelt und bestrahlt.



**Abb. 67:** ESR Messungen der 2 g Detonation (unbehandelt, bestrahlt, Differenz).

Durch die Bestrahlung treten neue Resonanzen auf. Bei der Alfa GaN-Probe finden sich neben dem g-Wert 1,955 nun noch g-Werte bei ca. 2,002 und 2,008.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  weist bei ca. 2,002

und 2,009 Resonanzen auf und die 2 g GaN-Probe liefert Resonanzen bei etwa 1,996, 2,002 und 2,009. Die Überlappungen der Resonanzen sind teilweise sehr stark, so daß es schwierig ist, alle Signale zu erkennen. Dies gilt besonders für die Alfa-Referenz-Probe, denn hier konnte die Linie bei 1,996 nicht mehr zweifelsfrei festgestellt werden. Bei der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe ist die Resonanz bei 2,074 nicht mehr nachweisbar. Für die GaN-Probe besteht die Schwierigkeit, daß das starke Signal bei 1,996 alle anderen Signale verdeckt. Daher wurden von der bestrahlten Probe die Messdaten der unbehandelten Probe abgezogen. Das resultierende Diagramm (siehe Abb. 67) zeigt die Hyperfeinstruktur bei  $g = 2,009$  (rot) und Reste der Linie bei 1,996.

### *Diskussion*

Für alle unbehandelten GaN-Proben wurde eine Resonanz bei  $g = 1,996$  beobachtet, die man allgemein in n-leitendem Material findet. Innerhalb der Wurtzit-Struktur sind typische Elektronenkonzentrationen von  $10^{16}$  bis max.  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , wie sie für undotiertes GaN aus MBE oder MOCVD Syntheseverfahren typisch sind, anzutreffen. Bei einer Empfindlichkeit der Methodik von bis zu  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ist die Detektion dieser Resonanz im Rahmen dessen was man erwarten konnte. Die Standard-Proben zeigen dabei ein wenig ausgeprägtes n-leitendes Verhalten, da die Resonanzintensitäten nur gering sind. Darüber hinaus ist die donorartige Resonanz bei 1,95 bei den Detonationsproben nicht gefunden worden. Interessant sind die Temperversuche. Es sind keine Lageverschiebungen der Resonanzen bei  $g = 1,996$  beobachtbar. Man kann allerdings für alle Proben eine Abnahme der Resonanzbreiten ausmachen. Dieses Phänomen kann durch eine strengere Lokalisierung der freien Elektronen an den Donor gedeutet werden. Mit der Entfernung der Kohlenstoffmatrix geht gleichzeitig eine Verstärkung der gelben Lumineszenz einher (siehe Kapitel 4.5). In der Literatur gibt es eine kontroverse Diskussion über diese Resonanz. Tiefe Defekte, wie z.B.  $V_{\text{Ga}}$  und  $(V_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}})$ , oder das Modell eines flachen Donors ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ : -0,3 eV,  $V_{\text{N}}$ : 3 eV,  $\text{Ga}_i$ : 9 eV) werden diskutiert. Die Bildungsenergien für diese drei Möglichkeiten favorisieren  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  bzw.  $V_{\text{N}}$ . Die neue Resonanz bei  $\sim 2,042$  der 1 g Probe konnte nicht identifiziert werden, sollte aber akzeptorartigen Charakter besitzen.

Die bestrahlten Proben zeigen alle drei Hyperfeinkopplungen, die sich sehr ähnlich sind. Ihr symmetrischer Aufbau weist auf eine strenge Koordination hin. Die Hyperfeinstruktur ist 7-fach aufgespalten und kann durch Wechselwirkungen zwischen zwei Komponenten mit Spin

$^{3/2}$  mit einem ungepaarten Elektronenspin  $^{1/2}$  entstehen. Die Resonanz wird sowohl in GaN als auch in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  gefunden. Der g-Wert von 2,009 ist dabei identisch für alle drei Proben. Es kann sich dabei folglich in Übereinstimmung mit der Literatur nur um  $\text{Ga}_i$  handeln. Die Verschiebung des g-Werts zu den Literaturwerten kann durch die starke Hyperfeinkopplung (Overhauser Effekt) begründet werden. Die Struktur besteht aus sieben Komponenten, da Gallium in der Natur mit der Isotopenmischung 60 %  $^{69}\text{Ga}$  und 40 %  $^{71}\text{Ga}$  vorkommt. Beide Kerne haben einen Spin von  $^{3/2}$ , aber unterschiedliche Kern g-Faktoren. Weiterhin kann die Resonanz bei  $g = 2,002$  als Vorhandensein von freien Elektronen interpretiert werden.

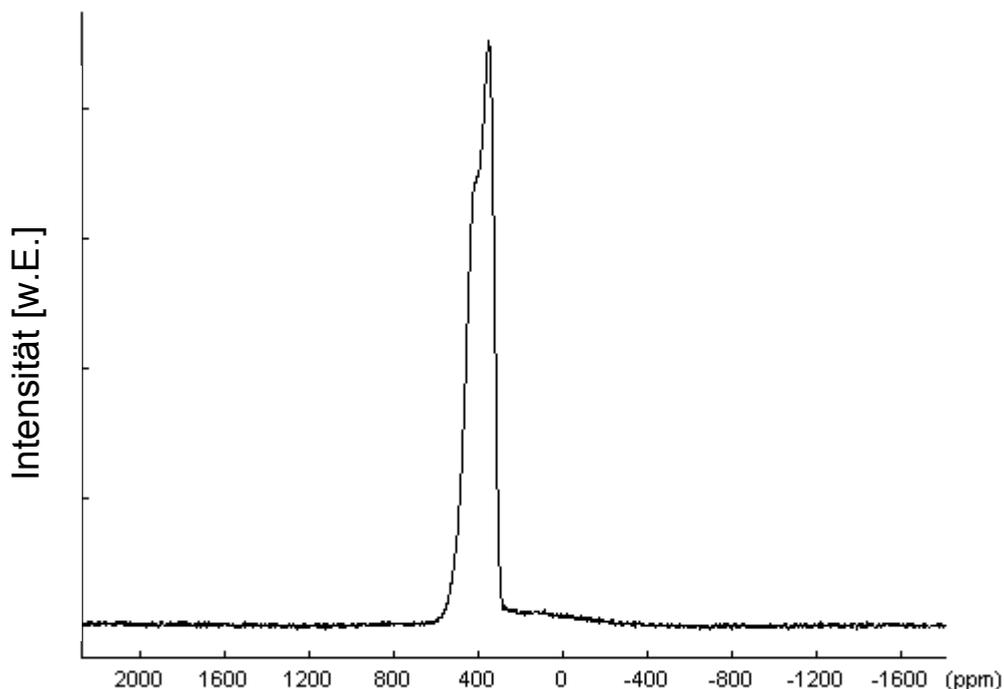
Weitere Verunreinigungen bzw. Defekte durch andere Elemente können bis zur Nachweisgrenze ausgeschlossen werden. Würden in den unbehandelten Proben größere Punktdefektdichten existieren, so wären diese mit der Versuchsanordnung meßbar gewesen. Dies bedeutet für die GaN-Proben, daß sich die möglichen Kandidaten für die Resonanz bei 1,996 auf  $V_N$ ,  $V_{\text{Ga}}$  und  $(V_{\text{Ga}}\text{-O}_N)$ -Komplexe einengen lassen. Silizium-Verunreinigungen ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ) sollten bei der angewandten Synthese nicht in bedeutenden Konzentrationen vorkommen. Da  $V_N$  in n-leitendem GaN ein Defekt mit hoher Bildungsenergie ist, bleiben als wahrscheinlichste Defekte  $V_{\text{Ga}}$  und Komplexe aus  $(V_{\text{Ga}}\text{-O}_N)$ . Die Defektdichten liegen etwa zwischen  $10^{18}$  bis  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Interpretiert man unter diesem Aspekt die Temperversuche, dann werden durch das Einbringen von Sauerstoff mehr Komplexe gebildet und mit steigender Konzentration nimmt die Signalbreite ab.

#### 4.4 Festkörper-NMR Untersuchungen (F-NMR)

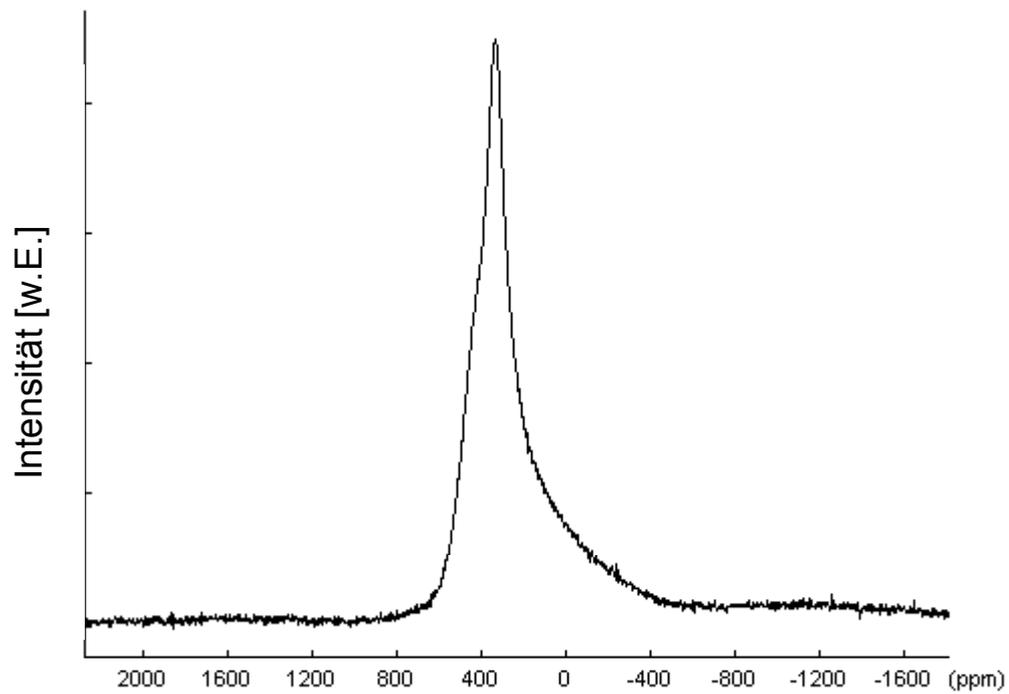
Auch diese Methode mittelt Probeneigenschaften über ein größeres Probenvolumen. Sie wurde mit den folgenden Zielen eingesetzt:

- Untersuchung der Koordinationsumgebung von Ga. Es sollen Hinweise auf Defekte gesucht werden.
- Erkennen von Oberflächeneffekten durch adsorbierte Spezies.
- Erkennung eines Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteils oder anderer Verunreinigungen.

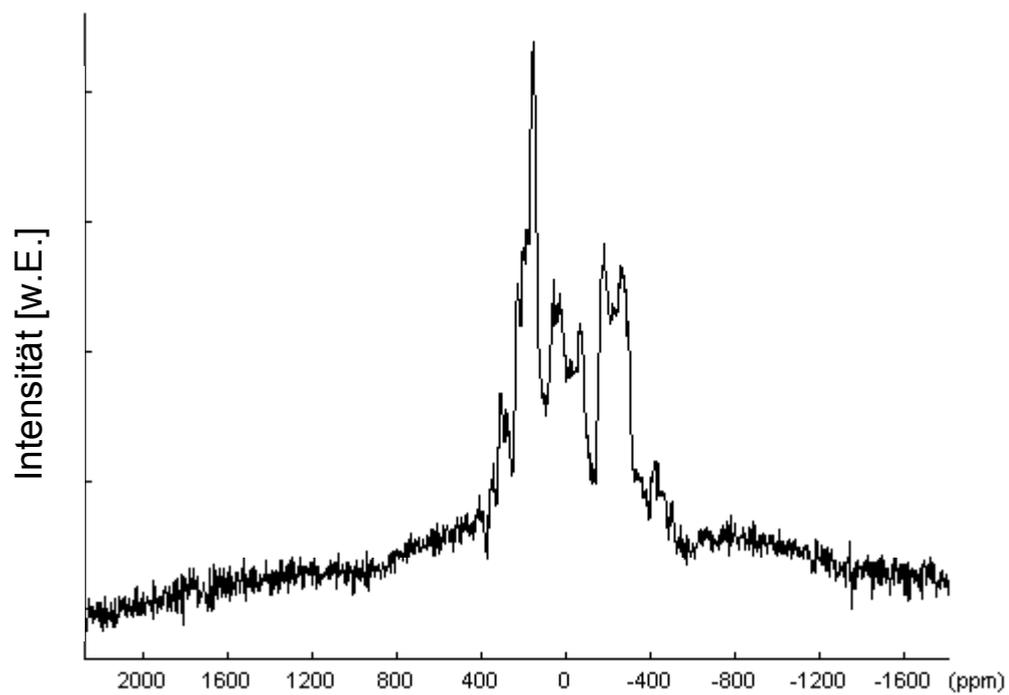
Festkörper-NMR wurde an <sup>71</sup>Ga-Kernen durchgeführt. In typischen <sup>71</sup>Ga F-NMR Messungen lassen sich zwei Resonanzen unterscheiden<sup>[230]</sup>. Sowohl für GaN in der Wurtzit-Struktur Ga-N<sup>[4]</sup> (Bindungsabstände 3 x 1.9519 Å und 1 x 1.9444 Å) als auch für GaN in der Zinkblende-Struktur Ga-N<sup>[4]</sup> (Bindungsabstand 1.949 Å) wird aufgrund der hohen Symmetrie keine Quadrupolaufspaltung erwartet. Zunächst wurden Vergleichsdaten an kommerziell erhältlichen GaN-Proben (Fluka, Alfa) und an β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Strem) gemessen (vergl. Abb. 68 bis 70).



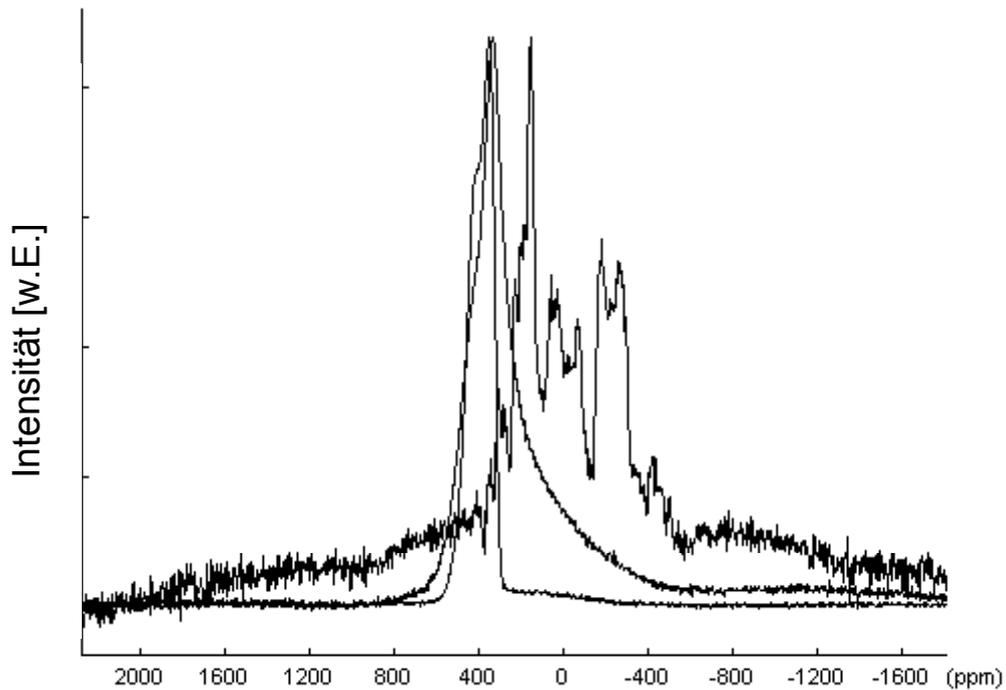
**Abb. 68:** Vergleichsmessung an GaN-Fluka.



**Abb. 69:** Vergleichsmessung an GaN-Alfa.



**Abb. 70:** Vergleichsmessung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  MAS (Rotation 10 kHz).

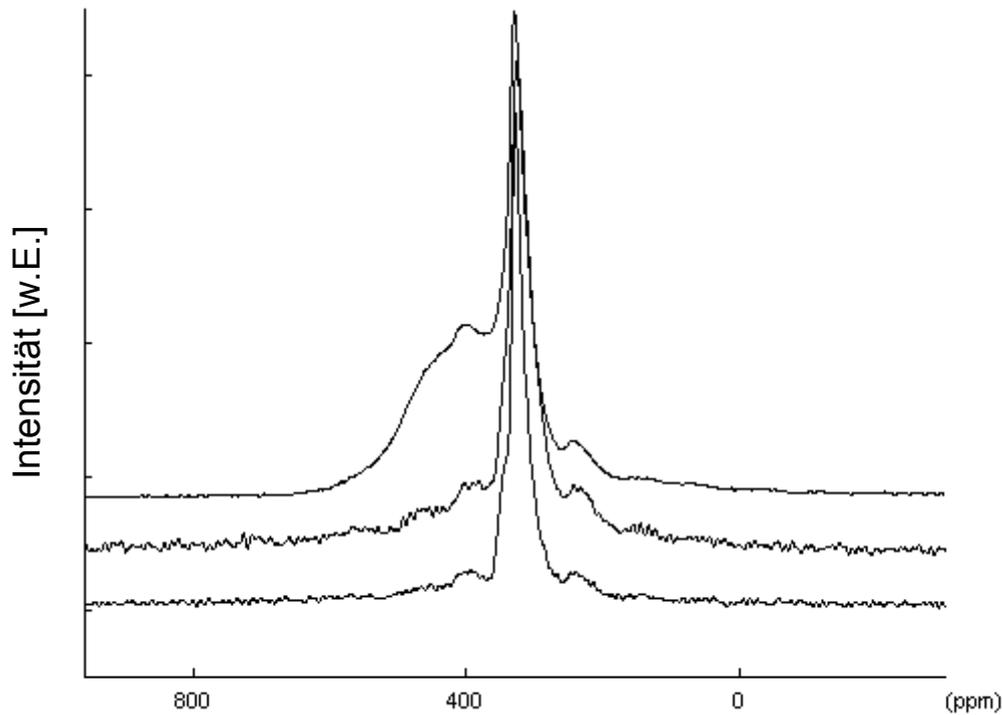


**Abb. 71:** Die drei Datensätze der Referenzproben übereinander dargestellt.

Für die GaN-Vergleichsmessung ergeben sich bei 333 und 426 ppm Resonanzen, die gut zu erkennen sind.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zeigt ein anderes Verhalten. In der Aufnahme liegen viele stark überlappte Resonanzen um ca. 0 ppm nebeneinander vor. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[231]</sup>. Vergleicht man dies mit den GaN-Messungen (Abb. 71), dann kann man sofort den Schluß ziehen, daß die Alfa-Probe oxidische Anteile besitzt. Die Fluka-Probe hat dagegen vergleichsweise geringe Anteile oxidischer Natur.

Die Resonanz bei 333 ppm wird hexagonalem GaN zugeordnet und die Resonanz bei 426 ppm wird kubischen Baueinheiten (durch Stapelfehler) innerhalb der hexagonalen Struktur zugeordnet. Für Alfa wurde eine Stapelfehlerhäufigkeit von 50 % und für Fluka von 70 % pro Domäne errechnet. Dies kann qualitativ an der geringeren relativen Intensität der 426 ppm-Resonanz nachvollzogen werden.

Die Beobachtung kann auch bei Detonationsproben mit unterschiedlichen Stapelfehlordnungswahrscheinlichkeiten gemacht (siehe Abb. 72) werden.



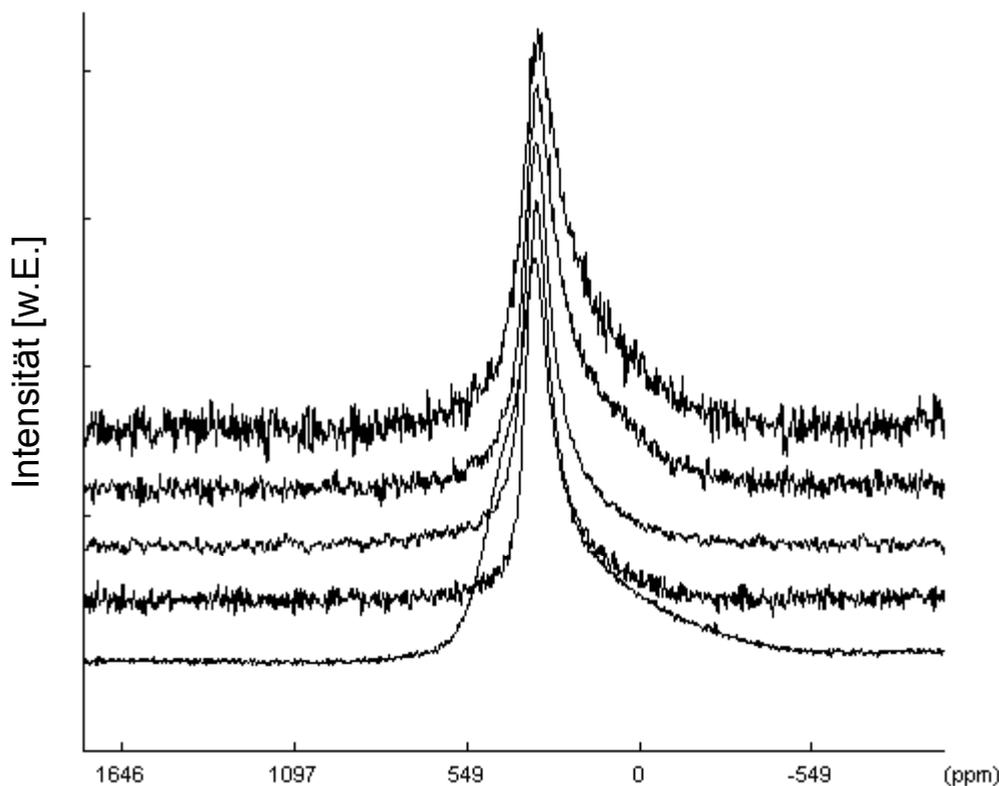
**Abb. 72:** Vergleich Alfa mit Detonationsproben (F-NMR MAS Rotation 10 k), Alfa GaN, 2 g, 0,5 g (von oben nach unten).

Mit geringeren Probeneinwaagen (Kapitel 4.2) werden stets kleinere Defektdichten erzeugt. In Abb. 72 werden Detonationsproben mit der Referenz Alfa verglichen. Bei der 2 g Probe kennt man den Stapelfehleranteil von 30 % pro Domäne. Dies entspricht hochgerechnet  $6,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Defekten. Die Alfa-Probe kommt, unter Berücksichtigung der Domänengröße, auf einen 3,7-fachen Anteil an Stapelfehlern ( $2,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Aus den Röntgendaten läßt sich allerdings nicht die Größe des kubischen Anteils bestimmen. Es sind drei verschieden große kubische Bereiche möglich (siehe 6.1.3). Je nachdem, welcher Fall oder welche Mischungen vorliegen, wird das Resultat der F-NMR Intensitäten unterschiedlich ausfallen. Für die 0,5 g Detonation waren keine planaren Defekte mittels Pulverdiffraktometrie nachweisbar. Die Resonanz bei 426 ppm nimmt klar ersichtlich ab und ist bei der 0,5 g Probe nicht mehr erkennbar. Die Sidebands (durch die Probendrehung verursacht) überlagern sich mit dem Signal, aber die Intensität bei der 2 g Probe ist an dieser Stelle (426 ppm) etwas größer als auf der anderen Seite des Hauptpeaks. Bei der 0,5 g Probe ist auch durch Rotation kein Resonanzsignal erkennbar. Insgesamt ist der Effekt sichtbar, aber schon bei Defektdichtewahrscheinlichkeiten unterhalb  $6,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  kaum mehr nachweisbar.

Dafür tritt ein anderer Effekt auf. Mit den immer kleineren Teilchengrößen nimmt die Oberfläche der Teilchen rapide zu. Die Oberflächen wurden mittels BET-Messungen bestimmt. Bei 7 nm großen Teilchen beträgt die Oberfläche  $86 \text{ m}^2/\text{g}$  und liegt in der

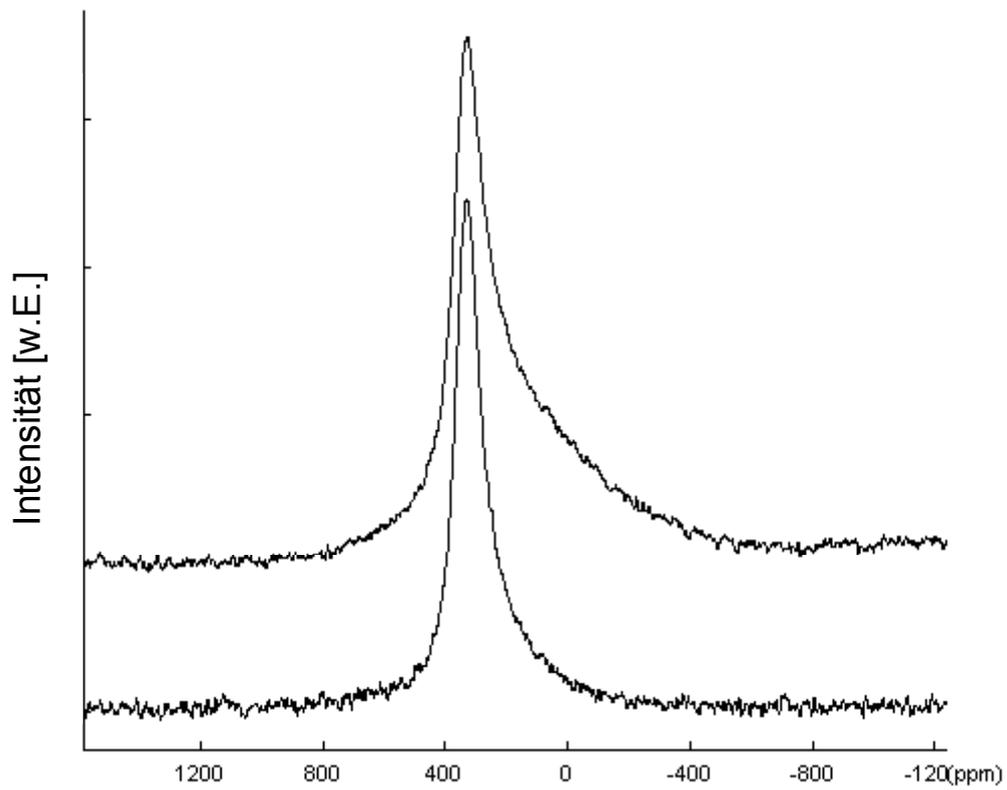
Größenordnung von Trägermaterial für die heterogene Katalyse. Weitere Untersuchungen zeigten, daß das Material keine Mikroporen aufweist und somit als *nanoskaliges, mesoporöses Pulver* bezeichnet werden kann.

An der Oberfläche sind neben den Ga- und N-Atomen die C-, N- und H-Fragmente vom Precursor zu finden und, wenn Luftkontakt bestand, auch O<sub>2</sub>. Die oberflächennahen Galliumatome erfahren eine Änderung ihrer chemischen Umgebung, was sich wiederum im Festkörper-NMR abbildet (siehe Abb. 73).

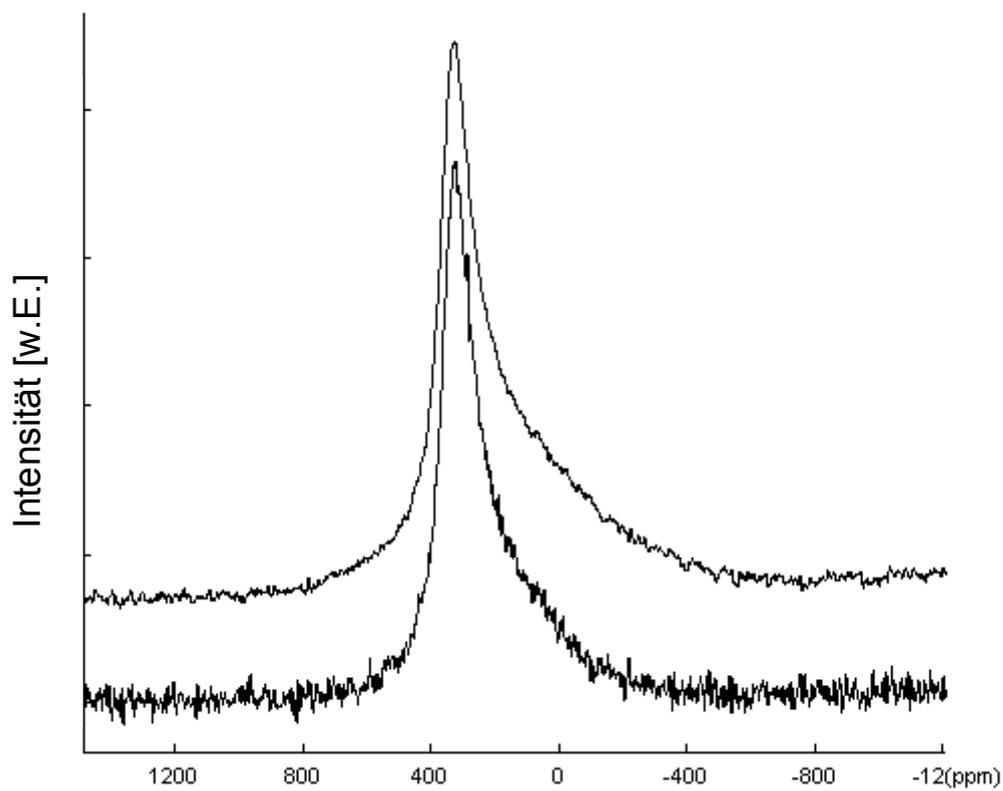


**Abb. 73:** Vergleich der GaN-Proben. Proben von oben nach unten: 0,5 g, 0,75 g, 1 g, 2 g und Referenzprobe Alfa.

Deutlich ist bei den kleineren Einwaagen eine Zunahme der Asymmetrie der Hauptresonanz, im Bereich von 200 ppm bis über -400 ppm hinaus, zu erkennen. Die Resonanzen verbreitern sich mit abnehmender Teilchengröße. Die Alfa-Probe weist ebenfalls einen großen asymmetrischen Bereich auf. Da diese Probe der Luft ausgesetzt war, liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um den Einfluß von adsorbiertem Luftsauerstoff handelt. Durch Tempern von zwei GaN-Proben (2 g und 0,75 g) an Luft wurde der Bereich um 0 ppm deutlich intensiver (siehe Abb. 74 und 75) und kann mit der Vergleichsmessung von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Ga-O Wechselwirkung identifiziert werden.



**Abb. 74:** 2 g Probe getempert (oben) und unbehandelt (unten).



**Abb. 75:** 0,75 g Probe getempert (oben) und unbehandelt (unten).

*Diskussion*

Festkörper-NMR liefert Hinweise auf das Vorhandensein von unterschiedlichen Ga-N Bindungsverhältnissen. Geringe Änderungen der chemischen Umgebung, wie sie durch planare Baufehler erfolgen können, sind detektierbar. Die Breite der Signale nimmt mit kleiner werdenden Teilchen zu, da die Oberfläche mit ihren unterschiedlichen Bindungsverhältnissen eine immer größere Rolle spielt. Zusätzlich kann der Einfluß von adsorbierten Spezies an der Oberfläche sichtbar gemacht werden. Neben den adsorbierten Kohlenwasserstoffresten aus der Synthese stellt bei kleinen Teilchen vor allem Sauerstoff aus der Luft die stärksten Einflüsse dar. In den Abb. 74 und 75 ist die Veränderung der Oberfläche durch Sauerstoff gut sichtbar.

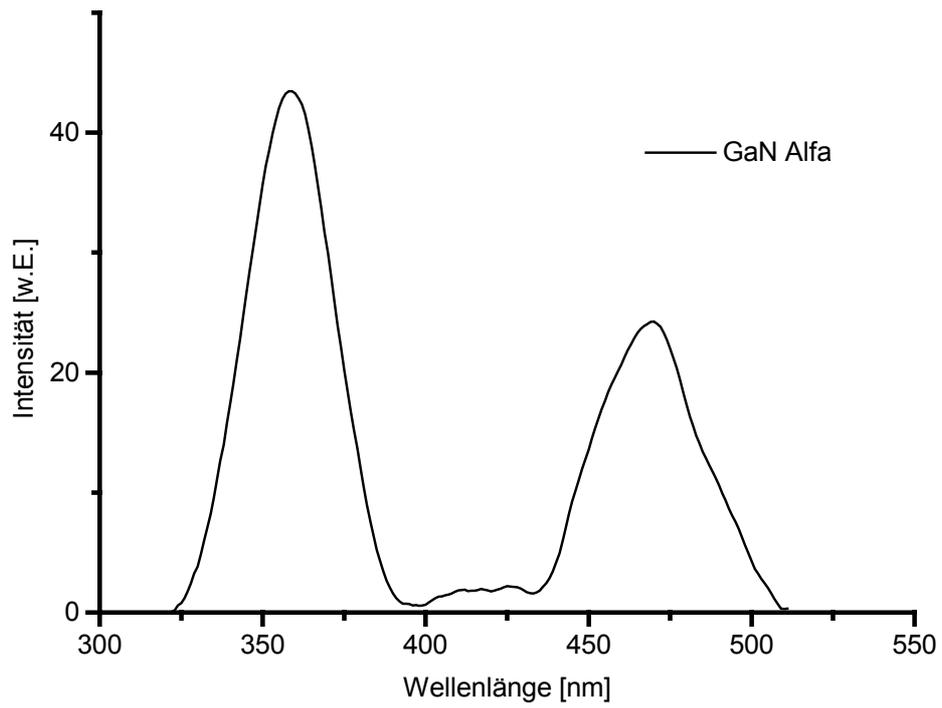
#### 4.5 Photolumineszenz Untersuchungen (PL, PLE)

PL-Untersuchungen an den GaN-Materialien (aus  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  Detonationen) sollten abschließend klären, wie sich die mikrostrukturellen Eigenschaften auf die optischen Eigenschaften von GaN auswirken. Generell ist zu erwarten, daß die PL-Peaks breit und inhomogen sind aufgrund der Partikelgrößenverteilungen<sup>[232]</sup>. Eine Verschiebung der Bandkantenlumineszenz ist aufgrund des quantum confinement Effekts bei sehr kleinen Teilchen zu erwarten. Allerdings könnte der zuvor genannte Effekt die Registrierung erschweren. Zudem sollte ein großer Anteil der Lumineszenz von nicht Bandkantenübergängen kommen (z.B. gelbe Lumineszenz durch Sauerstoffverunreinigung).

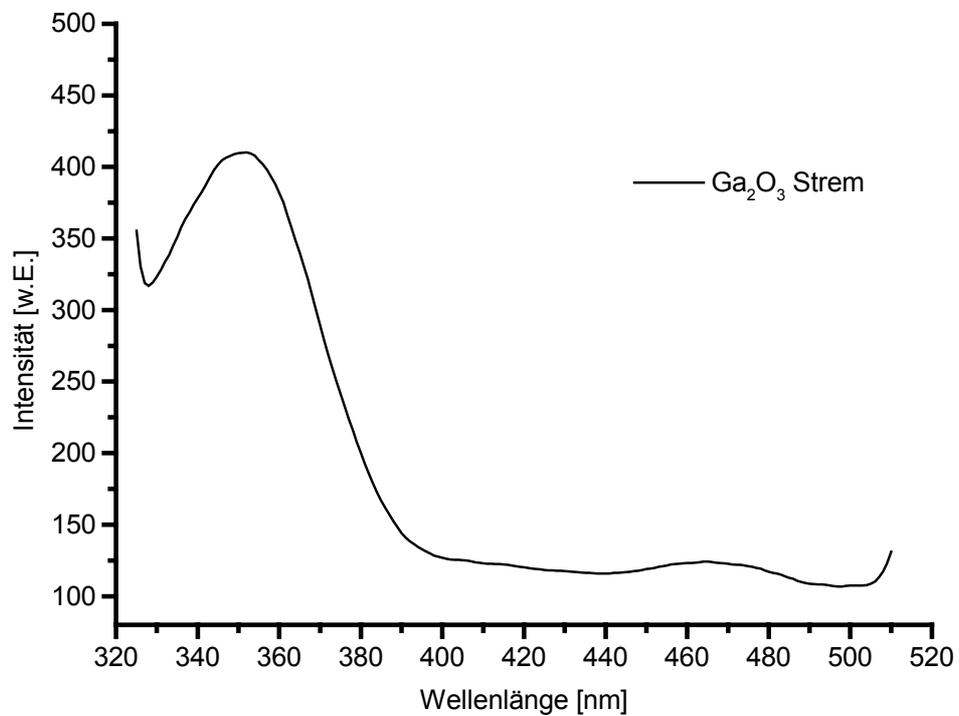
Direkte Rekombinationen zwischen den Elektronen im Leitungsband mit den Löchern im Valenzband haben als Produkt Photonen mit einer Wellenlänge von 366 nm (3.39eV, 300 K) und stellen den direkten Band – Band Übergang dar<sup>[233]</sup>.

Knapp unterhalb der Bandkante existieren drei freie Exzitonen (A, B und C). So werden Elektron-Loch-Paare genannt, die durch Absorption innerhalb der Bandlücke entstehen. Sie werden durch Coulomb-Kräfte räumlich aneinander gebunden und lassen sich als Quasiteilchen (analog zum Wasserstoff) beschreiben. Nach außen hin sind diese Komplexe ungeladenen und meist nur bei sehr reinen Proben und bei niedrigen Temperaturen beobachtbar.

Zunächst wurden Vergleichsdaten an dem bekannten GaN (Alfa) und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (Strem) gemessen (Abb. 76 und 77).



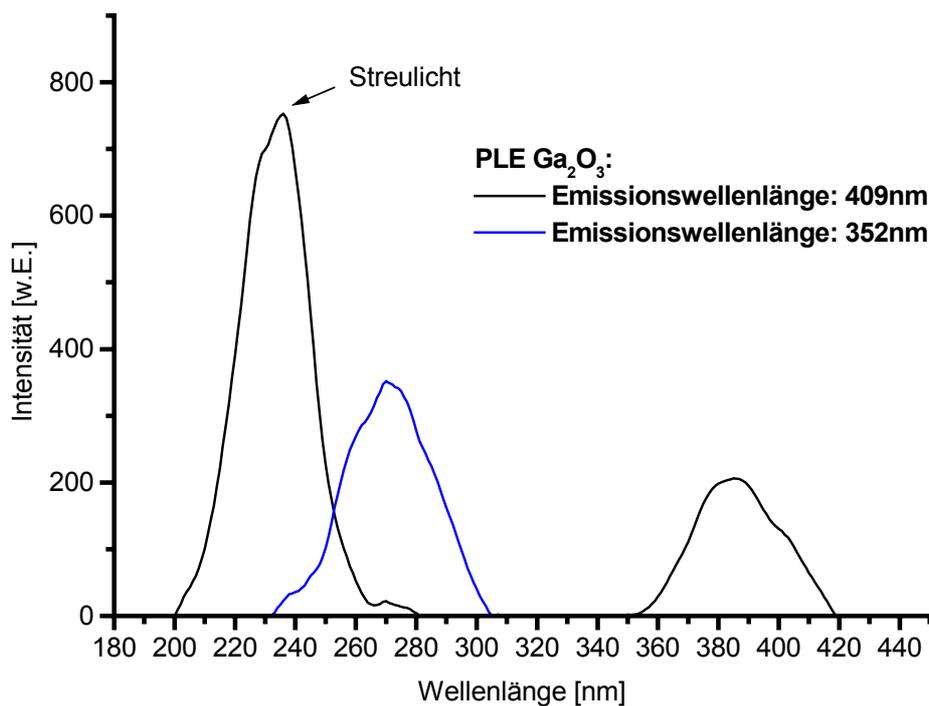
**Abb. 76:** Referenzprobe GaN Alfa, Emissionsdaten



**Abb. 77:** Referenzprobe Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Strem, Emissionsdaten.

Beide Proben weisen jeweils eine breite blaue Lumineszenz bei 358 nm (GaN) bzw. 351 nm ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) auf. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Anregung von 280 nm durchgeführt. Bei der GaN-Probe ist die gelbe Lumineszenz bei 470 nm zu sehen und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  weist bei 465 nm ebenfalls eine breite Emission auf.

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  ist ein indirekter Halbleiter (siehe 6.3.2) und hat bei 264 nm (4,7 eV) seine Bandkantenlumineszenz. Eine weitere Emission liegt bei 371 nm (3,34 eV). In Abb. 77 ist diese Lumineszenz leicht verschoben zu sehen. Zu kleineren Wellenlängen hin zeigt die Messung dann höhere Intensitäten, allerdings wurde nicht bis zu einer Energien von 4,7 eV gemessen. Die blaue Lumineszenz wird einer komplexen DAP-Rekombination zugeschrieben<sup>[222]</sup>. Bei dem Donor handelt es sich um einen Cluster aus mehreren  $\text{V}_\text{O}$ , der Akzeptor wird beschrieben als Komplex aus  $(\text{V}_\text{Ga}-\text{V}_\text{O})$ . Eine bessere Sicht der Dinge liefern die PLE-Spektren. In Abb. 78 ist die Situation für  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dargestellt.

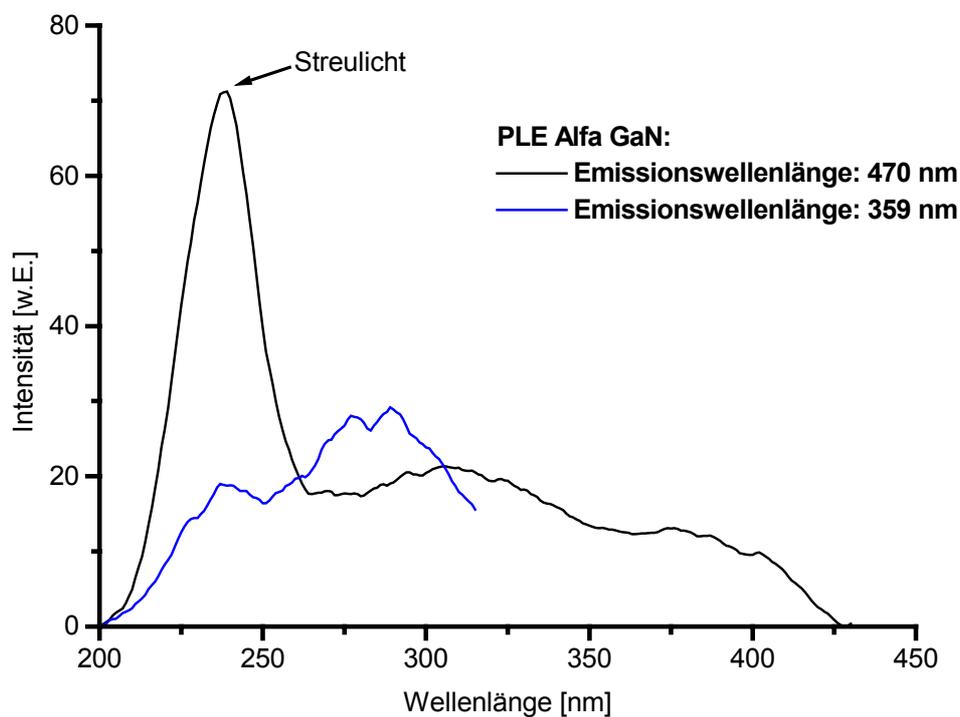


**Abb. 78:** PLE der  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Referenzprobe.

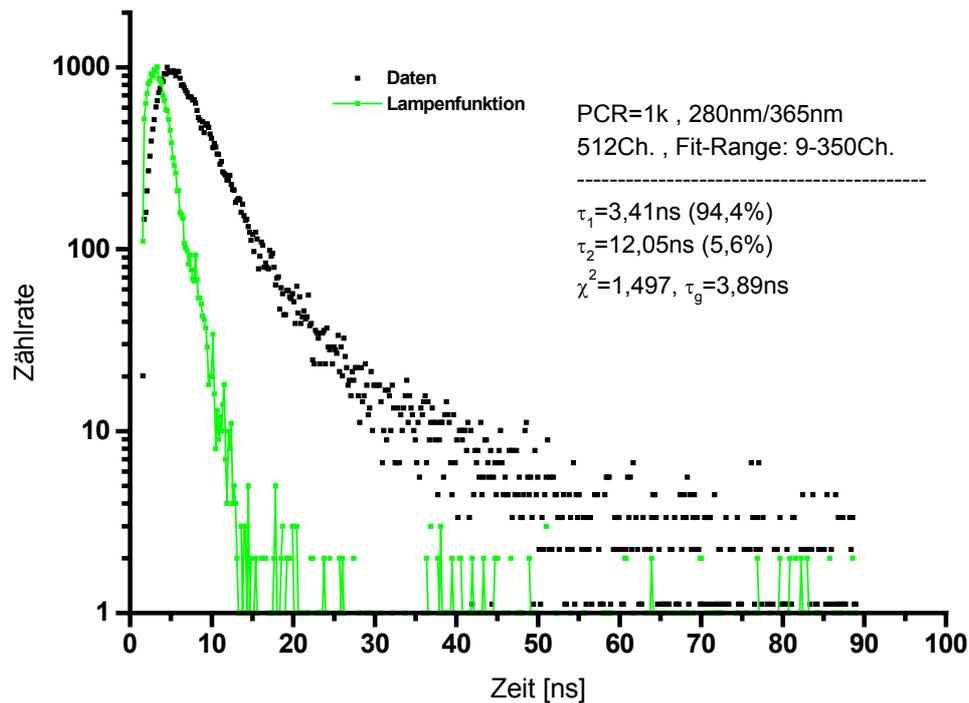
Bei einer Detektion der Emissionswellenlänge von 352 nm ist die beschriebene Bandkantenlumineszenz bei etwa 270 nm (ca. 4,6 eV) gut zu sehen. Mit der Emissionswellenlänge von 409 nm wurden bei 235 nm (5,27 eV), 270 nm und 386 nm

(3,21 eV) Signale detektiert. Bei dem Signal um 235 nm handelt es sich um Streulicht der Messapparatur. Die Bandkantenlumineszenz ist sehr schwach bei 270 nm zu sehen und bei etwa 386 nm zeigt sich die zuvor schon beschriebene Defektlumineszenz.

Die PLE-Daten für die Alfa-GaN-Referenzprobe sind in Abb. 79 dargestellt. Neben dem Streulicht tauchen keine besonders starken Signale auf. Lediglich bei ca. 280 nm (Emission bei 359 nm detektiert) ist eine Absorption, möglicherweise durch  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen, zu sehen. Die Bandkantenabsorption bei 366 nm ist nur sehr schwach angedeutet.



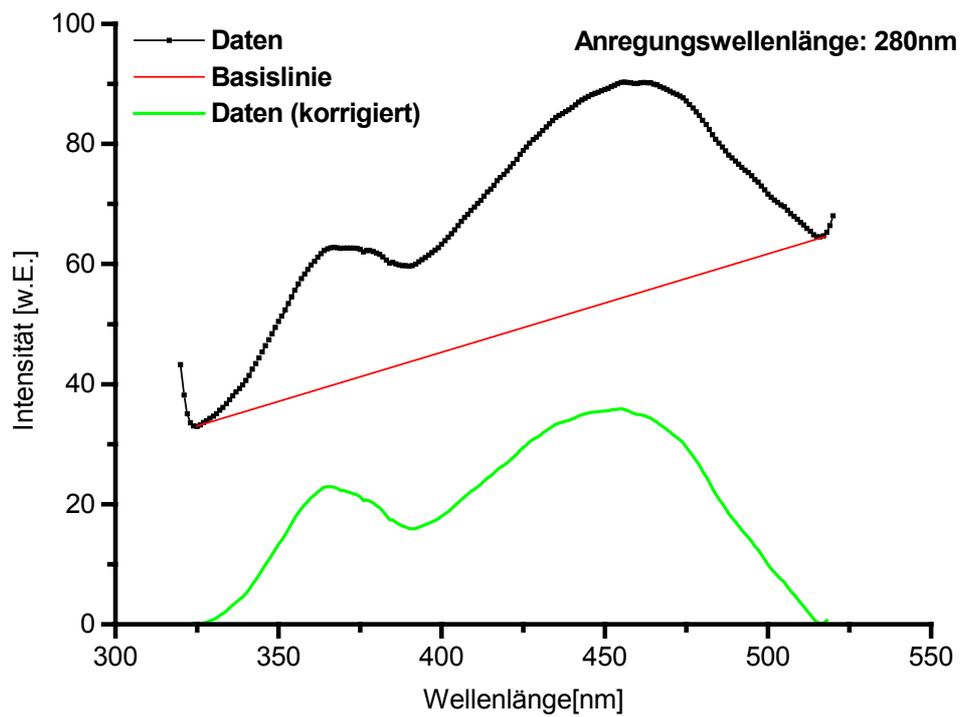
**Abb. 79:** PLE der Alfa-GaN-Referenzprobe.



**Abb. 80:** Fluoreszenzmessungen an Alfa-GaN. Fitting mit 2-fach exponentiellem Verhalten.

Das Rekombinationsverhalten von GaN ist in Abb. 80 dargestellt. Bei einer Anregung mit 280 nm wurde die Emission bei 365 nm detektiert und zeitlich verfolgt. Die Lampenfunktion ist gegen die Partikelemission aufgetragen und es lässt sich ein Abklingen der Emission innerhalb von 3,89 ns feststellen.

Die Detonationsproben wurden auf ganz ähnliche Weise untersucht. Neben PL- und PLE-Daten wurden auch die Rekombinationszeiten der Fluoreszenzen vermessen. Stellvertretend für alle Proben geben die Abb. 81 bis 83 alle drei Messungen (PL, PLE und Rekombinationszeit) wieder.



**Abb. 81:** PL-Messung der 0,5 g Detonationsprobe. Die Messdaten (schwarz) wurden mit der Basislinie (rot) korrigiert (grün).

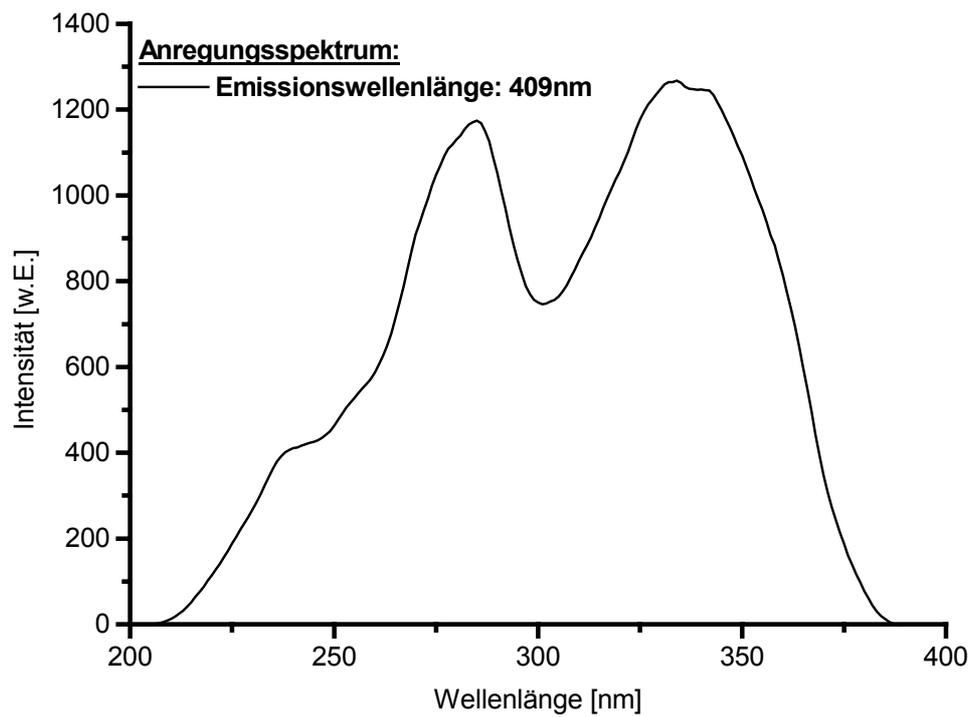


Abb. 82: PLE-Messungen der 0,5 g Detonationsprobe.

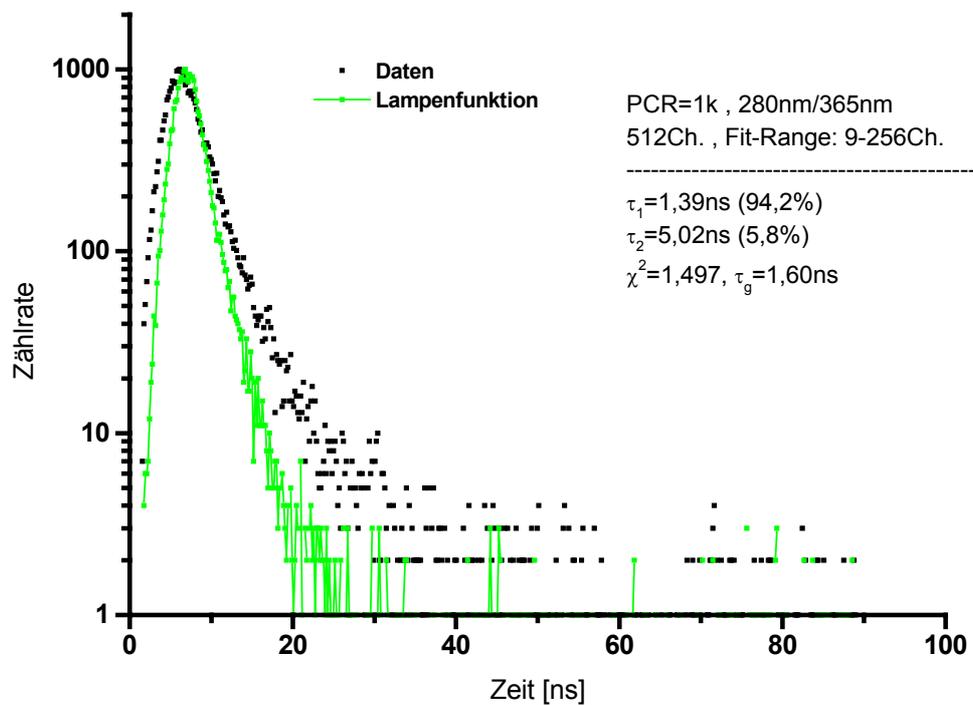
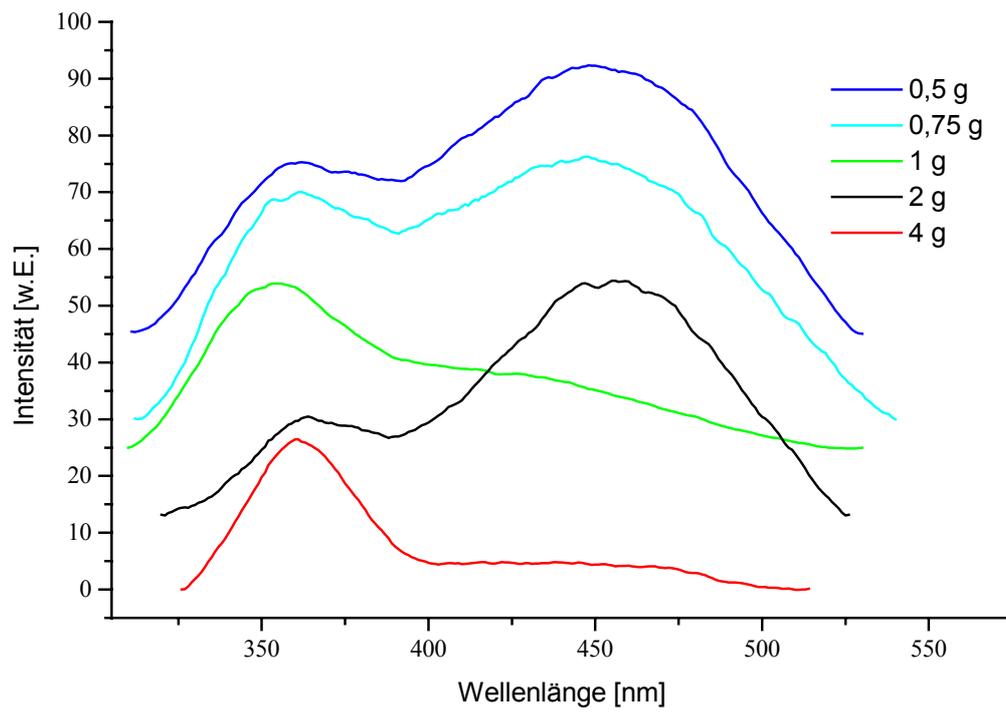


Abb. 83: Rekombinationszeit der Bandkantenlumineszenz der 0,5 g Detonationsprobe.

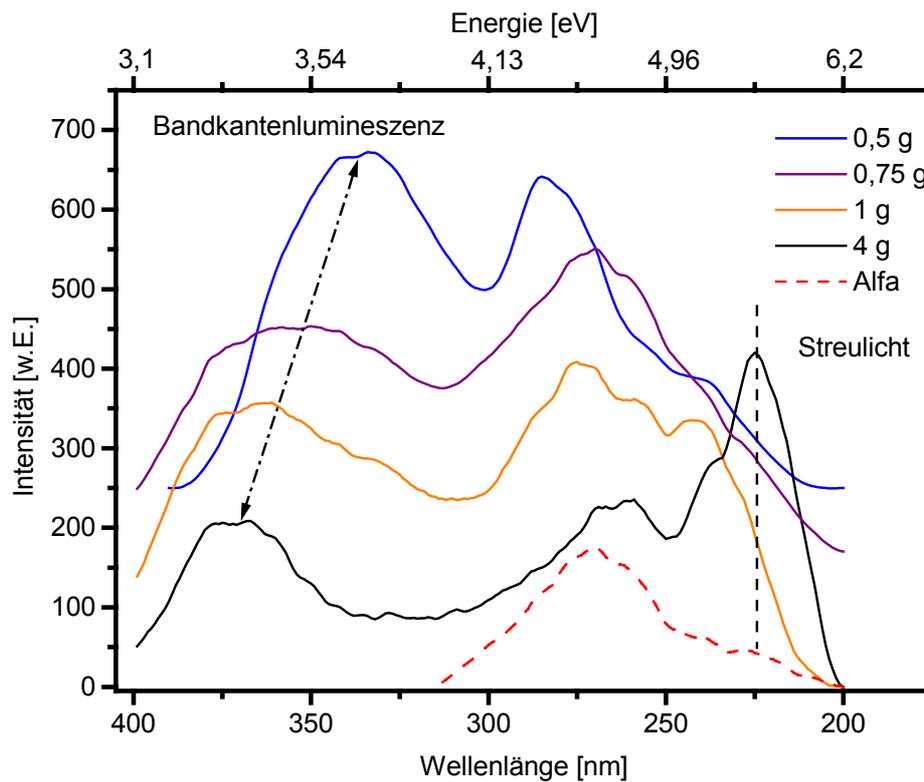
Aus den Abbildungen kann man die folgenden Informationen erhalten: Die Detonationsprobe zeigt eine blaue Emission bei 360 nm und eine breite gelbe bei 450 nm. Die Lebenszeit dieser blauen Emission ist mit 1,6 ns mehr als doppelt so kurz als die von Bulk-GaN-Material. Die anderen GaN-Proben zeigen ähnliche Rekombinationszeiten zwischen 1,19 ns und 1,6 ns. In der Literatur sind für GaN-Nanoteilchen fast identische Rekombinationszeiten ermittelt worden<sup>[234]</sup>.

Das PLE-Spektrum zeigt ein recht kompliziertes Verhalten. Drei Absorptionen (bei 336 nm, 283 nm und bei 240 nm) lassen sich leicht feststellen, die wiederum stark überlappt sind. Bei 240 nm handelt es sich wieder um Streulicht, aber die beiden anderen sind sehr interessant. Durch die geringe Größe der Teilchen von ca. 1,6 nm x 2,3 nm (mittlere Säulenhöhen) und 2,5 nm mittlere volumengewichtete Kristallitgröße müssen Quanteneffekte beobachtet werden. Die Maxima stellen demnach blauverschobene Absorptionen durch den quantum-size-Effekt dar. Die erste bei 336 nm ist um 30 nm (0,3 eV) im Vergleich zum Bulk-Material verschoben und die Absorption bei 283 nm ist um 83 nm (1 eV) verschoben. Zieht man in Betracht, daß die Kristallitgröße nur ein gemittelter Wert ist und die Verteilung um diesen mittleren Wert sowohl kleinere als auch größere Teilchen besitzt, dann muß die Absorption „verschmiert“ zu kleineren bzw. größeren Wellenlängen vorliegen. Eben dieses Bild gibt die PLE-Messung wieder. Die beiden Maxima können als Häufungen in dieser Verteilung betrachtet werden. Ähnliche Rückschlüsse zog Gonsalves in der Literatur<sup>[64]</sup>. Daraus läßt sich qualitativ mit Hilfe der Abb. 3 eine Abschätzung der Kristallitgrößen treffen. Demnach ist für eine 0,3 eV bzw. 1 eV Verschiebung für Quantenpunkte eine Größe von 6,5 nm bzw. 3,5 nm und für Quantenfilme eine Ausdehnungen zwischen 3,2 nm bzw. 2 nm notwendig. Zieht man die Fehler durch die Näherungsrechnung, die Verteilung der Kristallitgröße und die anisotrope Morphologie der Kristallite in Betracht, dann ist eine sehr gute Übereinstimmung zu den Messungen festzustellen.

Einen Überblick über die PL-Daten der GaN-Proben gibt Abb. 84. Man kann erkennen, daß die verschiedenen Einwaagen recht ähnliche Spektren besitzen. Stets ist die blaue Lumineszenz bei 360 nm und die gelbe Lumineszenz bei 450 nm zu finden. Lediglich die Breite der Signale und die Intensität der Lumineszenzen sind verschieden. Außer bei der 4 g und 1 g Probe überwiegt die Intensität der gelben Lumineszenz stets über die der Blauen. Für die PLE-Daten sieht die Situation aber anders aus (siehe Abb. 85; Wellenlängenauftragung vertauscht – nach steigender Energie geordnet). Hier kommen nun deutliche Unterschiede der Proben zu tragen. Die Alfa-Daten wurden zum Vergleich mit dargestellt.



**Abb. 84:** PL-Daten verschiedener GaN-Detonationsproben (bei RT).



**Abb. 85:** Vergleich der PLE-Daten von unbehandelten GaN-Proben und Alfa-GaN (bei RT). Der Trend der Bandkantenlumineszenz zu höheren Energien (schwarz) ist eingetragen. Die Wellenlänge des Streulichts und die Alfa-Referenz (Emission 470 nm) sind ebenfalls dargestellt.

**Tabelle 15:** Zusammenstellung der PLE-Signale der unbehandelten GaN-Proben.

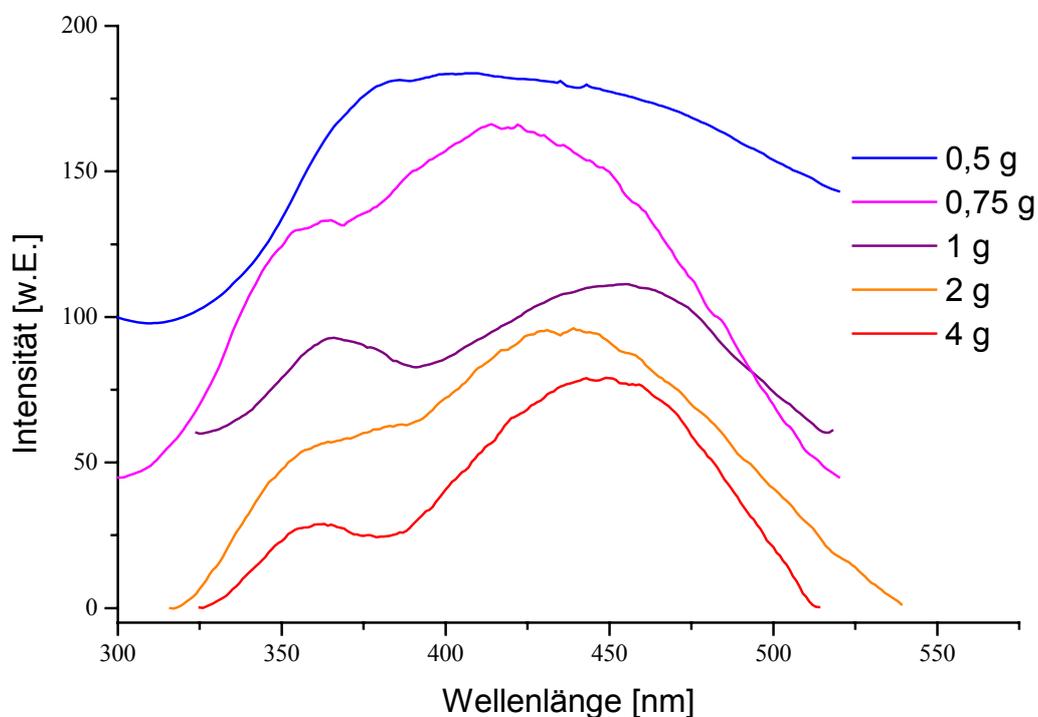
Einwaage [g]	Signal [nm]	
4	370	263, 237
1	363	273, 258, 242
0,75	352	269, 260
0,5	336	283, 238

Man kann erkennen, daß das erste Maximum mit kleinerer Probeneinwaage zu größeren Energien hin verschoben ist. Dieser Umstand ist auch zu erwarten, denn die Kristallitgrößen werden mit kleinerer Einwaage ebenfalls kleiner und der quantum size Effekt nimmt zu. Die

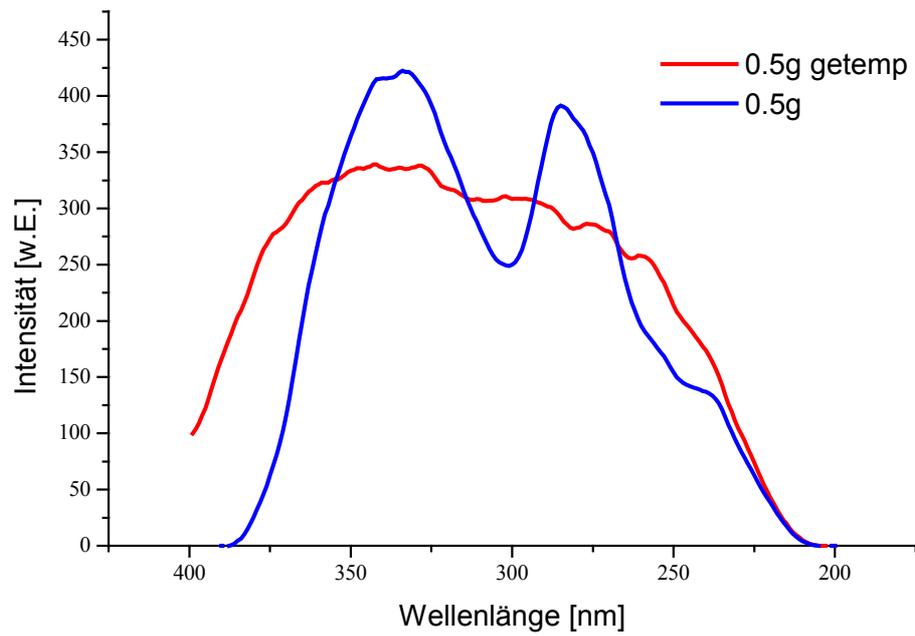
anderen Maxima zeigen kein einheitliches Bild. Aus den Röntgendaten ist bekannt, daß die Einwaagen von 2 g bis 4 g über einen z.T. gravierenden Anteil kleinerer Teilchen verfügen und daher tritt dieser Anteil in den PLE-Messungen auf. Die Größe wurde mittels XRD auf ca. 2 nm Durchmesser bestimmt und aus der Lage des PLE-Signals kann man Teilchendurchmesser zwischen 2 – 3 nm erwarten. Für die anderen Einwaagen wurde keine bimodale Kristallitgrößenverteilung gefunden, daher kann man die Entstehung der PLE-Signale auf Häufung innerhalb der Verteilung zurückführen. Die Teilchengrößen liegen dabei unter 2 nm. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß zumindest ein Teil der beobachteten Intensität bei etwa 275 nm oxidischer Natur ist. Tabelle 15 gibt einen Überblick der PLE-Signale.

Um nun mehr über das Verhalten der gelben Lumineszenz herauszufinden wurden die Proben getempert. Abb. 86 zeigt PL-Daten der getemperten (an Luft) GaN-Proben als Übersicht und die Abbildungen 87 bis 90 zeigen einzeln die Unterschiede der PLE-Daten vor und nach dem Tempern.

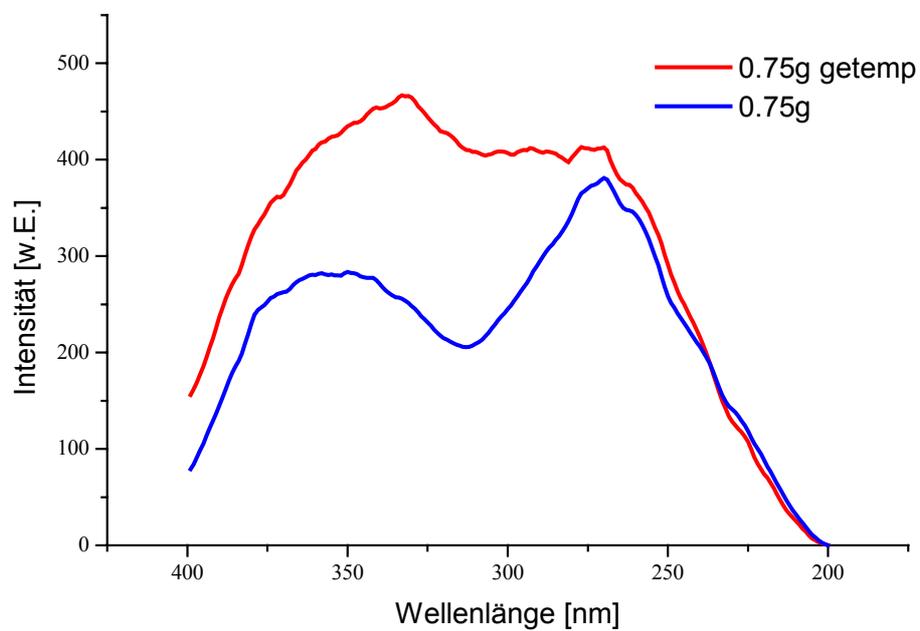
Die Übersicht gibt deutlich den Effekt auf die gelbe Lumineszenz wieder. Ausnahmslos nahm die Intensität der gelben Lumineszenz stark zu. Offensichtlich wird durch das Tempern der Mechanismus der gelben Lumineszenz verstärkt.



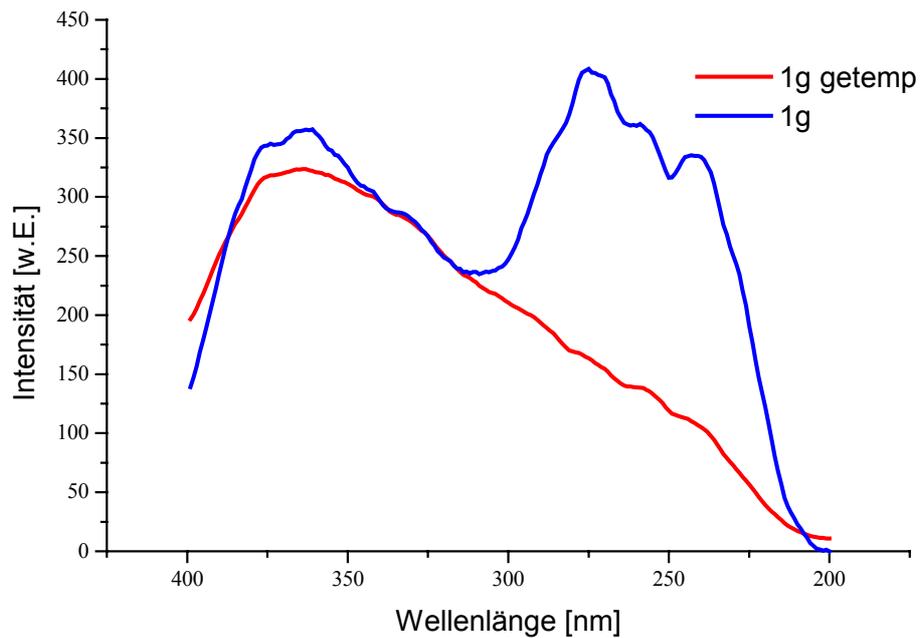
**Abb. 86:** PL-Daten getemperteter GaN-Proben (bei RT).



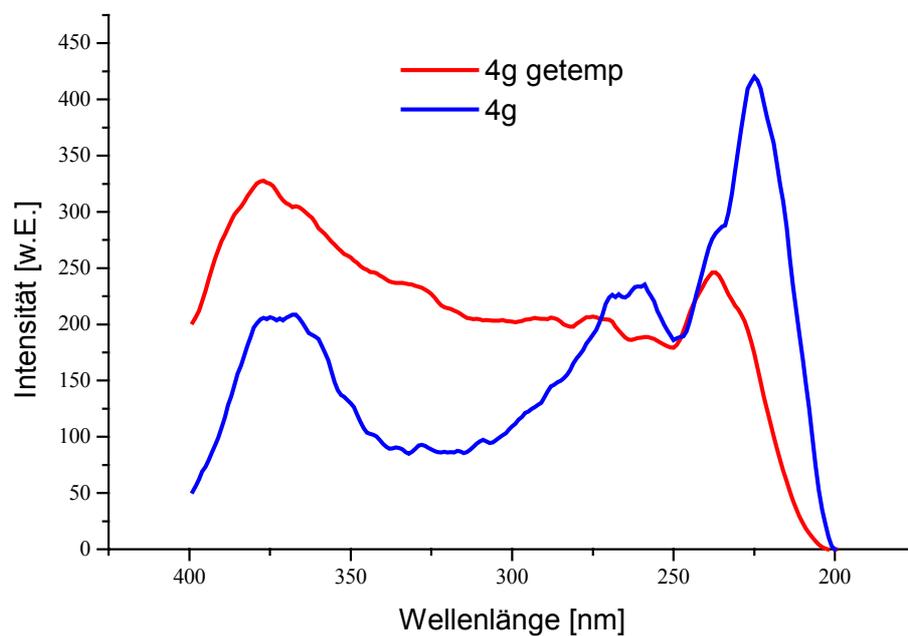
**Abb. 87:** PLE der getemperten und unbehandeltem 0,5 g Probe.



**Abb. 88:** PLE der getemperten und unbehandeltem 0,75 g Probe.



**Abb. 89:** PLE der getemperten und unbehandeltem 1 g Probe.



**Abb. 90:** PLE der getemperten und unbehandeltem 4 g Probe.

Das Tempern hat weiterhin deutliche Effekte wie die PLE-Daten zeigen. Obwohl nur sehr kurz geheizt wurde und in den Röntgendaten keinerlei Änderung festgestellt werden konnte, verändert sich die Bandstruktur der GaN-Proben erheblich. Die Maxima in den PLE-Daten

verschwinden fast vollständig. Die Ursache könnte in Sinterreaktionen liegen, die oberflächlich (nach Entfernen des Kohlenstoffs) agglomerierte Nanopartikel aneinander bindet und den Größeneffekt teilweise zunichte macht. Der Effekt sollte bei den kleinsten Nanopartikeln am größten ausfallen, bei den Proben 1 g und 0,5 g (siehe Abb. 87 und Abb. 89) scheint dies der Fall zu sein. Diese Proben verfügten vor dem Tempern über die ausgeprägteste Struktur in den PLE-Spektren.

### *Diskussion*

Die optischen Untersuchungen zeigen ein sehr heterogenes Bild der GaN-Proben. Realstruktureffekte wie die Kristallitgröße und deren Verteilung bestimmen maßgeblich die Eigenschaften. Durch Kristalldefekte und Verunreinigungen (z.B. O und C bei GaN) kommt es zu zusätzlichen Energieniveaus in der Bandlücke, wodurch Lumineszenzlicht mit einer Energie geringer als die Bandlücke beobachtet wird.

Der Größenquantisierungseffekt ist sehr gut mittels PLE-Spektroskopie zu zeigen. Die Nanopartikel unter ca. 10 nm zeigen ausnahmslos, entsprechend der durch XRD ermittelten Kristallitgrößen, Blauverschiebungen der Bandkantenlumineszenz. Das Auftreten von einzelnen Maxima in den PLE-Spektren kann durch Kristallitgrößenverteilungen erklärt werden.

Ein Zusammenhang zwischen gelber Lumineszenz und Luftsauerstoff kann gezeigt werden. Punktdefekte wie  $V_{\text{Ga}}$  und Sauerstoff spielen die maßgebliche Rolle bei der gelben Lumineszenz<sup>[235]</sup>. Planare Defekte (Stapelfehler) scheinen dagegen kaum eine Rolle für die optischen Eigenschaften zu spielen. Diese Defekte können aber auch Zentren strahlungsloser Rekombination sein und dadurch die Lebenszeit und die Effektivität von Halbleiterbauteilen beeinflussen<sup>[236]</sup>.

Wie vorherzusehen war, sind die optischen Eigenschaften der GaN Teilchen wesentlich durch ihre Größe, deren Verteilung und ihre Defekte (z.B. Sauerstoffverunreinigung) bestimmt.

## 4.6 Experimentalteil

### *Allgemeine Sicherheitsvorkehrungen beim Umgang mit Aziden und Toxizität von Aziden*

Viele kovalente Hauptgruppenelement-Azide reagieren im lösungsmittelfreien Zustand bei thermischer und mechanischer Beanspruchung explosiv. Beim Umgang mit Aziden sind daher folgende Sicherheitsvorkehrungen unerlässlich: Als Schutzkleidung sind Vollgesichts- und Gehörschutz, dicke Lederschürze, Lederhandschuhe sowie geerdete Metallhandschuhe zu tragen. Die Synthesen erfolgen mit möglichst geringer Einwaage und werden grundsätzlich hinter Schutzschilden in speziellen feinmaschigen Drahtkäfigen durchgeführt. Die Substanzen werden in Form ihrer Lösungen oder Suspensionen an einem weitgehend stoßsicheren Ort (ein mit Sand gefülltes Stahlfaß) aufbewahrt. Der Transport von Gefäßen, die trockene Azide enthalten, ist zu vermeiden und falls notwendig nur in einem sandgefüllten Eimer durchzuführen.

Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Salze sind sehr giftig. Azide greifen in die Oxidations-Reduktions-Prozesse des Körpers ein und führen neben Irritationen der Augen und Atemwege zu einem plötzlichen Abfallen des Blutdrucks, begleitet von Herzrhythmus- und Atemstörungen. Vergiftungssymptome treten bereits bei Exposition geringer Konzentrationen (für Stickstoffwasserstoffsäure  $>0.0005 \text{ mg l}^{-1}$ ) und unter Umständen einen Tag zeitverzögert auf, über kumulative Schädigung ist nichts bekannt.

### *Allgemeine Arbeitstechniken*

Die Präparation hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Verbindungen erfolgte unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechniken in ausgeheizten Glasgeräten und soweit notwendig in der Glove-Box ( $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$ ). Als Schutzgas wurde zweifach nachgereinigter Stickstoff (2,0) oder Argon (4,9) eingesetzt. Geschlossene Apparaturen waren mittels Überdruckventilen abgesichert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor Verwendung frisch über dem Trockenmittel abdestilliert (Restwassergehalt  $< 1 \text{ ppm}$ , Karl-Fischer). Die Erdmetallhalogenide wurden sublimiert und in der Glove-Box in dicht verschlossenen Teflonbehältern aufbewahrt. Natriumazid wurde bei erhöhter Temperatur im Vakuum für mehrere Stunden getrocknet.

*Charakterisierung der Verbindungen*

**ESR-Spektroskopie** wurde mit einer Eigenentwicklung der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Es handelt sich um ein X-Band Spektrometer mit Mikrowellenfrequenzen zwischen 9,3 und 9,55 GHz. Mit einem Gunn-Oszillator wird diese erzeugt und mit einem Halbleiter-Mikrowellenverstärker nachverstärkt. Die maximale Ausgangsleistung des Verstärkers beträgt 10 mW. Als Eichprobe zur Kontrolle der Mikrowellenfrequenz dient DPPH.

Die pulverförmigen Proben wurden in Quarzampullen unter Schutzgasatmosphäre (Ar) abgefüllt und mit flüssigen Stickstoff während der Messung gekühlt.

**Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie** des Isotops  $^{71}\text{Ga}$  wurde mit einem Bruker ASX 400 Spektrometer in statischer Messanordnung durchgeführt; die Resonanzfrequenz betrug 122 MHz. Zur Verbesserung der Signalqualität wurde die Hahn-Spin-Echo-Technik eingesetzt. Einzelne Proben wurden mit 10 kHz für MAS-Experimente rotiert.

**Photolumineszenz-(PL) Spektroskopie** der pulverförmigen Proben wurden bei Raumtemperatur ( $T = 290 \text{ K}$ ) aufgenommen. Die Proben wurden mit Xe-Lampe angeregt. Die Photolumineszenz wurde durch Quarzglaslinsenauf einen Gitter-Monochromator fokussiert und mit einem Photomultiplier registriert.

**Photolumineszenz-Anregungs-(PLE) Spektroskopie** der pulverförmigen Proben wurde bei Raumtemperatur ( $290 \text{ K}$ ) mit einer Xe Lampe in Verbindung mit einem Doppelmonochromator durchgeführt. Die Proben wurde mit 1m NaOH vorher kurz behandelt.

**Pulverröntgen-Diffraktogramme** wurden mit einem Siemens D500 bzw. mit einem Bruker D8 Advance Diffraktometer unter Verwendung von  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Detektion der Signale erfolgte mit einem Szintillationszähler. Typischer Meßbereich lag zwischen  $15^\circ$  und  $110^\circ$   $2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,02^\circ$   $2\theta$ . Die Messungen wurden in Reflexionsgeometrie durchgeführt.

### Transmissionselektronenmikroskop

Als TEM wurde ein *H8100* von *Hitachi* verwendet, das mit einer Wolfram-Haarnadelkathode ausgestattet ist. Wenn nicht anders beschrieben, lag eine Beschleunigungsspannung von 200 kV an.

Zur Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wurden eine kleine Spatelspitze der pulverförmigen Proben in wenig Ethanol unter Verwendung eines Ultraschallbades dispergiert. Mit einer Pipette wurde die Dispersion auf ein Kupferdrahtnetz (3.0 mm Durchmesser, 300 mesh), das mit einem Kohlenstofffilm überzogen ist, aufgebracht. Nach Verdunstung des Dispergiermittels wurde das Kupferdrahtnetz auf dem Probenhalterstab fixiert (Stickstoff gekühlt) und in die Mikroskopsäule transferiert.

An dem System wurden EDX-Analysen mit dem *ISIS*-System von *Oxford Instruments* durchgeführt. Der Si(Li)-Detektor der EDX-Einheit ist durch ein Polymerfenster von der Mikroskopsäule abgetrennt.

### Synthesevorschrift zu den Trialkylaminaziden des Galliums



Zu einer Suspension von 5.00 g (28.40 mmol) frisch sublimiertem Galliumchlorid und 9.23 g (142.00 mmol) Natriumazid in 20 mL Toluol werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter intensivem Rühren 100 mL Tetrahydrofuran gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird für 24 Stunden gerührt, mittels Kanülenfiltration vom Bodensatz abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum eingengt und 100 mL Toluol zugegeben. Anschließend werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  113.60 mmol Trialkylamin zugegeben bzw. aufkondensiert und nach Erwärmen auf Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Mittels Kanülenfiltration wird vom Bodensatz abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Produkt fällt als farbloses mikrokristallines Pulver an.

C/H/N-Elementaranalytik wurde aufgrund des explosiven Charakters der Verbindungen nicht durchgeführt. Die Kontrolle auf Edukt und Beiprodukt-Rückstände erfolgt mit Röntgenpulverdiffraktometrie.

$\text{Me}_3\text{NGa}(\text{N}_3)_3$  Trimethylamin(triazido)gallium:

Ausbeute 6.88 g (26.98 mmol, 95.0%). Smp. 42.5 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ , 293 K)  $\delta = 2.49$  (s, - $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ , 293 K)  $\delta = 47.30$  (- $\text{CH}_3$ ).  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_9\text{Ga}$  (255.00 g mol $^{-1}$ ). IR (Toluol)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2845 (w), 2767 (w) 2098 (s),  $\nu_{(\text{CH}_3)}$ ; 2132 (vs), 2104 (vs),  $\nu_{(\text{N}_3, \text{asym.})}$ ; 1351 (s), 1293 (s)  $\nu_{(\text{N}_3, \text{sym.})}$ .

 $\text{Et}_3\text{NGa}(\text{N}_3)_3$  Triethylamin(triazido)gallium:

Ausbeute 8.21 g (27.63 mmol, 97.3%). Smp. 47.5 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K)  $\delta = 1.15$  (t, 9H, - $\text{CH}_3$ ), 2.98 (q, 6H, - $\text{CH}_2$ -).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K)  $\delta = 10.10$  (- $\text{CH}_2$ -), 49.10 (- $\text{CH}_3$ ).  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_9\text{Ga}$  (297.14 g mol $^{-1}$ ). IR (Toluol)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2850 (w), 2770 (w),  $\nu_{(\text{CH}_3)}$ ; 2131 (vs), 2105 (vs),  $\nu_{(\text{N}_3, \text{asym.})}$ ; 1344 (s), 1291 (s)  $\nu_{(\text{N}_3, \text{sym.})}$ .

## 5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt strukturelle Untersuchungen an GaN-Nanoteilchen. Das nanokristalline Material wurde unter extremen Bedingungen synthetisiert. Die qualitativ hochwertigen GaN-Pulver wurden durch kontrolliert induzierte Detonationen von Galliumaziden erhalten. Zwei unterschiedliche Precursoren ( $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ ,  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ ) wurden eingesetzt und in einem Autoklaven zu GaN-Teilchen umgesetzt.  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  und  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  gehören zur Gruppe der Donor-stabilisierten Galliumazide. Durch ihre Neigung zu explosiver Zersetzung sind sie geeignete molekulare Vorstufen zur Erzeugung von GaN. Der Autoklav wurde mit dem jeweiligen Azid beladen und die Reaktion durch sehr schnelle Erhitzung induziert. Die Intensität der ausgelösten Detonation konnte durch die eingebrachte Masse gesteuert werden. In Abhängigkeit der Beladung des Autoklaven konnten Teilchen über einen weiten Kristallitgrößenbereich reproduzierbar synthetisiert werden. Die erhaltenen Proben können als Kompositmaterial beschrieben werden. Im Kern bestehen sie aus phasenreinem hexagonalem GaN. TEM-Messungen belegen die hohe Qualität der kristallinen Teilchen. Die Oberfläche bilden Kohlenwasserstoffreste aus der Zersetzung des Amin-Liganden. Die agglomerierten Pulver hatten nach Entfernen der Kohlenwasserstoffreste eine gelbliche bis weiße Farbe und blieben über lange Zeit stabil gegenüber Umwelteinflüssen.

Die zugängigen Kristallitgrößen betragen für  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  2 nm bis hin zu mehreren hundert nm ( $L_{\text{vol}}$ ). Mit  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  ließen sich aber nur Teilchen mit minimal 9,4 nm ( $L_{\text{vol}}$ ) Ausdehnung synthetisieren. Die unterschiedlichen Teilchengrößen zeigten auch äußerst heterogene Eigenschaften. Die Verteilung der durchschnittlichen Kristallitgrößen ist bei nanoskaligen Teilchen sehr klein, monomodal und symmetrisch. Je größer die Teilchen synthetisiert werden, um so breiter wird die Verteilung. Für  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ -Proben wurden oberhalb von 6,5 nm großen Teilchen ( $D_{\text{vol}}$ ) sogar bimodale Verteilungen beobachtet. Stets wurde eine ca. 2 nm große ( $D_{\text{vol}}$ ) Fraktion kleiner Teilchen neben größeren gefunden.

Die planaren Defektdichten konnten mit Hilfe der Röntgendaten ermittelt werden. Dabei zeigte sich, daß Teilchen aus der  $\text{NMe}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  Synthese ( $1,5 - 9,2 \cdot 10^{11}$ ) um ca. eine Größenordnung mehr Stapelfehler enthalten als Material, das aus  $\text{NEt}_3\text{Ga}(\text{N}_3)_3$  ( $2,4 \cdot 10^9 - 2,4 \cdot 10^{10}$ ) hergestellt wurde. Der höhere Energieeintrag während der Detonationen ist die Ursache hierfür. Insgesamt liegt die Defektdichte in einem ähnlich hohen Konzentrationsbereich verglichen mit epitaktischen Schichten.

Die Punktdefekte wurden mit ESR-Spektroskopie untersucht. Das synthetisierte nanoskalige Material ist n-leitend. Beleg hierfür ist die donorartige Resonanz bei einem g-Wert von 1,995.

Durch Elektronenbeschuß konnte der  $\text{Ga}_i$ -Defekt erzeugt werden und  $V_{\text{Ga}}$  bzw.  $(V_{\text{Ga}}-\text{O}_N)$  als wahrscheinlichster Donor für die beobachtete Resonanz bei  $g = 1,995$  identifiziert werden. Die untere Grenze der Punktdefektdichte liegt bei ca.  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und die obere Grenze läßt sich mit ca.  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  angeben. Dies gilt jedoch nur für die Defekte, die durch ESR-Spektroskopie nachweisbar sind. Aus den Röntgendaten konnte auf ein noch viel höheres Defektniveau bei den Nanopartikeln geschlossen werden. Durch Sauerstoffinkorporation wurden Spannungen im Gitter erzeugt, die bleibende Gitterverzerrungen nach sich zogen. Die Elementarzelle der kleinsten Teilchen war davon am stärksten betroffen. Die so ermittelten Sauerstoffkonzentrationen liegen zwischen  $1,1 \cdot 10^{20}$  und  $1,4 \cdot 10^{21}$  (entspricht 0,1 % bis 1,6 %). Obwohl dies hohe Konzentrationen darstellen, sind sie im Vergleich mit anderen Synthesemethoden nicht ungewöhnlich. Festkörper-NMR-Messungen erhärten die Beobachtung. Die Untersuchungen zeigten ebenfalls das Vorhandensein von Sauerstoff an. Durch kurzes Tempern der Proben konnte gezeigt werden, daß Sauerstoff aus der Luft in die Struktur aufgenommen wird und zumindest den äußeren Teil der Teilchen besetzt. Wie tief der Sauerstoff eindringt, ist jedoch nicht klar. Planare Defekte ließen sich zwar qualitativ nachweisen, aber weitere Aussagen ließen sich nicht treffen.

Die Photolumineszenz-Untersuchungen belegen das Vorhandensein von Nanopartikeln. Das Material zeigte blaue und gelbe Lumineszenz. Die Beobachtung des Größenquantisierungseffekts (Blauverschiebung der Bandkantenlumineszenz) durch PLE-Spektroskopie wurde geschildert und es konnten komplexe Strukturen, ausgelöst durch Kristallitgrößenverteilungen, nachgewiesen werden. Planare Defekte zeigten keine nachweisbaren Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften des Materials. Temperexperimente erlaubten eine eingehende Untersuchung der gelben Lumineszenz. Die Verstärkung der Defektlumineszenz durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff konnte gezeigt werden. Die Nanopartikel reagieren schon auf kurzzeitiges Tempern an Luft merklich mit einer Veränderung ihrer optischen Eigenschaften.

Die Darstellung von hochwertigem nanokristallinem GaN gelang. Eine umfassende strukturelle Charakterisierung wurde mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Größenselektiv konnten Synthesen durchgeführt werden und die Eigenschaften der erhaltenen Materialien hinsichtlich der auftretenden Realstrukturphänomene diskutiert werden.

## 6. Anhang

### 6.1 Defekte

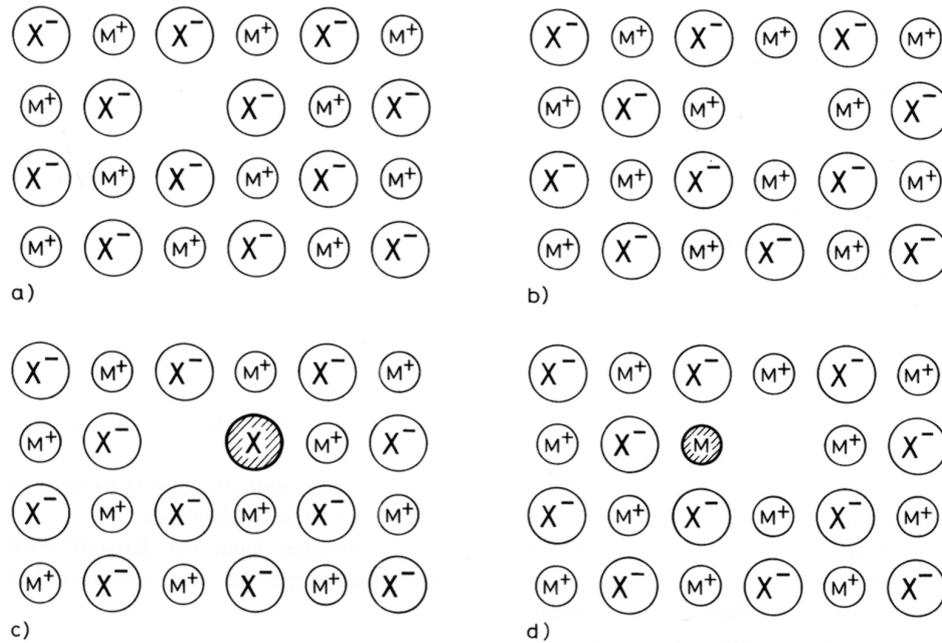
#### 6.1.1 Punktdefekte (0-dim. Defekte)

Die Vorstellung vom idealen Kristall geht davon aus, daß alle Atome statisch auf ihren Gitterplätzen sitzen und Nah- wie auch Fernordnung ungestört sind. Punktdefekte sind Baufehler, die diese Nahordnung in einem Bereich der Größe eines Atoms oder einiger weniger Atome stören.

Sechs Arten (bei Kristallen bestehend aus mind. zwei Komponenten) können unterschieden werden:

- Thermische Bewegung
- Leerstellen
- Arteigene Atome auf Zwischengitterplätzen
- Fremdatome auf Zwischengitterplätzen
- Fremdatome auf Gitterplätzen
- Anti-Platzdefekte

Die thermische Bewegung der Atome um ihre Gitterplätze stellt die erste Abweichung vom idealen Verhalten dar. Diese Bewegung ist temperaturabhängig und die Bewegungsamplitude kann bis zum Aufschmelzen des Kristalls ca. 12 % bis 15 % des Abstands zum nächsten Nachbarn im Kristallverband betragen<sup>[237,238]</sup>. Selbst am absoluten Nullpunkt ist die Bewegungsamplitude nicht null und man nennt diese Bewegung *Nullpunktsschwingung*<sup>[239]</sup>. Leerstellen (Abb. 91) entstehen, wenn Atome aus dem Kristallverband entfernt werden und dadurch die Translationssymmetrie des Gitters verletzt wird. Selbst im thermodynamischen Gleichgewicht existiert eine große Zahl an Leerstellen im Gitter<sup>[240,241]</sup>. Man bezeichnet eine Leerstelle auch als *Vakanz* oder *Schottky Defekt*. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß nur der unmittelbare Bereich um die Leerstelle gestört ist. Die Umgebung um den Defekt reagiert durch Relaxation und wird elastisch deformiert.



**Abb. 91:** Leerstellen in einem binären Ionenkristall MX a)  $V_M$ , b)  $V_X$ , c)  $V_M$ , und d)  $V_X$ .

Die Fälle a und b zeigen, daß Leerstellen auch Ladungen tragen können, je nachdem ob ein Kation oder ein Anion fehlt. Neutrale Leerstellen wie in den Fällen c und d entstehen, wenn z.B. neben dem Kation  $M^+$  auch ein Elektron  $e^-$  entfernt wird. In Ionenkristallen treten  $V_X$ -Leerstellen in Form von sog. Farbzentren (F-Zentrum) auf (mehr zur Nomenklatur von Punktdefekten weiter unten). Elektronen, die in den Kristallverband diffundieren, werden von der Leerstelle eingefangen und dadurch besitzt diese Fehlstelle besondere optische Eigenschaften. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist dabei besonders groß in der Nähe der positiv geladenen Metallionen. Generell spricht man von *Zentren* in der Festkörperphysik im Zusammenhang mit Punktdefekten, wenn an ihnen lokalisierte physikalische Vorgänge stattfinden wie z.B. Absorption und Emission von Licht.

*Zwischengitteratome* sind überschüssige Atome (arteigene oder fremde), die auf sog. Zwischengitterplätzen eingebaut werden. Diese Gitterplätze sind durch die Translationssymmetrie eigentlich verboten. Man gebraucht für diese Defekte auch häufig die englischen Ausdrücke *interstitial atoms* oder *interstitial defects*. Häufig werden Zwischengitteratome und Leerstellen gemeinsam erzeugt. Dabei werden Atome von ihren Gitterplätzen weg auf Zwischengitterplätze gebracht. Man bezeichnet dies als *Frenkel-Fehlordnung*. Die Atome werden *Frenkel-Atome* genannt. Den Spezialfall, daß Defekte nur von arteigenen Zwischengitteratomen ausgelöst werden, nennt man *Anti-Schottky-*

Fehlordnung. Eine weitere Spielart von Defekten sind Anti-Platzdefekte (*anti site defects*), bei denen ein Anion und ein Kation gegenseitig den Gitterplatz tauschen.

Die Umgebung solcher Defekte muß, wie schon bei den Leerstellen, auf die Deformation des Gitters reagieren. Das elastische Spannungsfeld klingt nach außen hin rasch ab und es wird nur die Nahordnung um den Defekt gestört. Vakanzen und Zwischengitteratome unterscheiden sich allerdings dahingehend, daß ein Zwischengitteratom in den meist dicht gepackten Strukturen nur wenig Raum zur Verfügung hat und somit die räumliche Störung schwerwiegender ist verglichen mit Vakanzen. Hierin liegt der Grund, weshalb meist nur sehr kleine Atome wie Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff Zwischengitterplätze einnehmen.

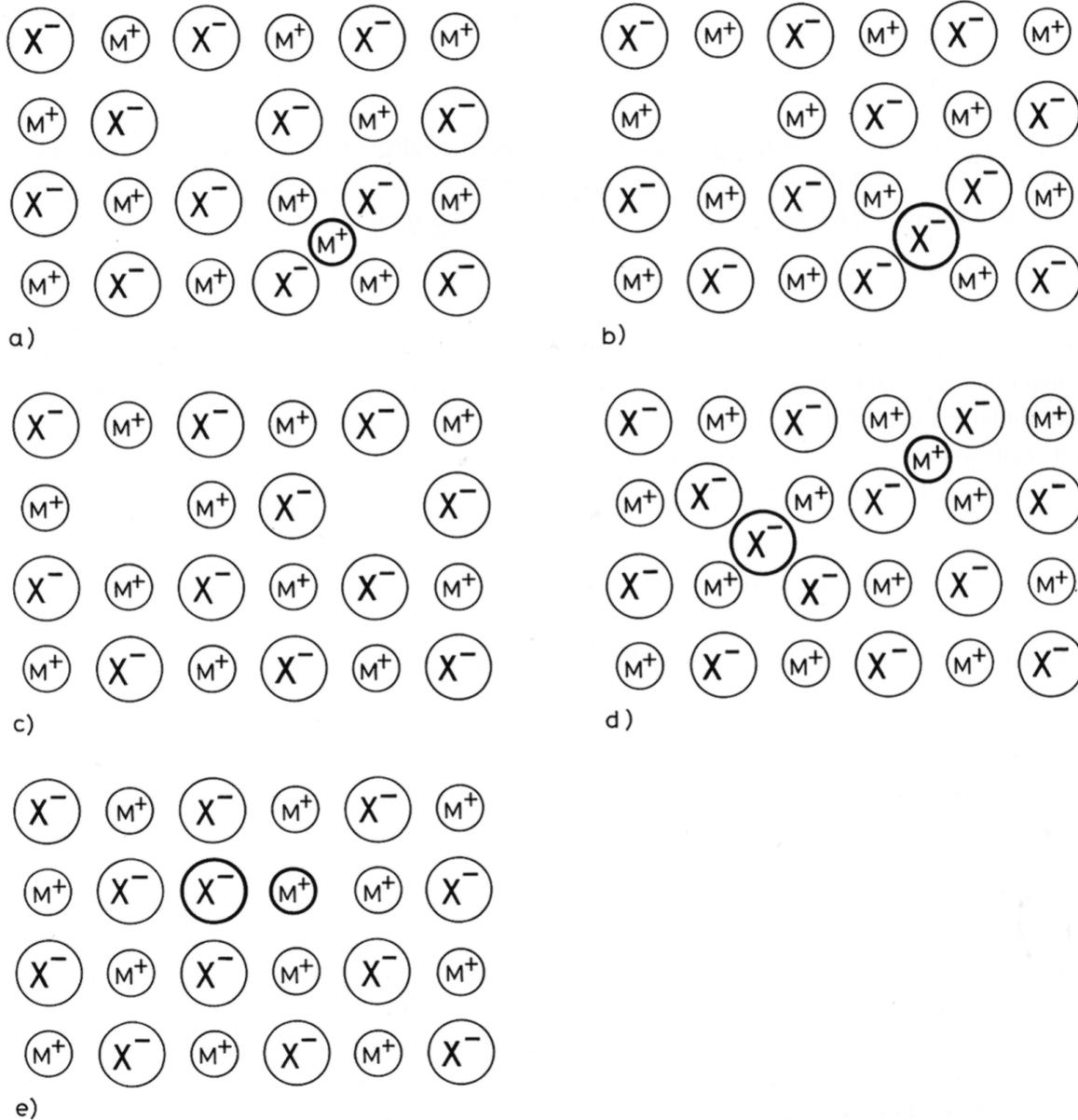
Zu dem einfachen Fall einer elastischen Deformation treten aber noch komplexere Situationen auf. Allen gemeinsam ist das Phänomen der sog. *Rekonstruktion*. Dabei führt die Deformation zu richtungsabhängiger Gitterreorganisation. Es können mehrere Atome entlang einer Gitterrichtung zusammenrücken, um das zusätzliche Atom aufzunehmen. Diese Situation wird *Crowdion* genannt. Günstiger kann aber auch die hantelförmige Anordnung zweier Atome um einen Gitterplatz sein. Die günstigste Richtung der Hantelachse ist dann von der Gittersymmetrie abhängig. Diese Aussagen gelten sowohl für Zwischengitteratome als auch für Fremdatome. In den meisten Fällen führt die Rekonstruktion zu Konfigurationen mit niedrigerer Symmetrie verglichen mit der Eigensymmetrie der Gitterplätze vorher. Die Translationssymmetrie des Gitters wird durch jeden Defekt gestört. Je nach Art des Defekts wird dann die Punktsymmetrie der umgebenden Atome durch Deformation der Nahordnung erniedrigt.

Zur Charakterisierung von Punktdefekten, speziell in binären Verbindungen der Formel MX (M = Kation; X = Anion), wird zum besseren Verständnis auf folgende Abkürzungen zurückgegriffen (einige Beispiele siehe Abb. 92):

- $V_M$  bzw.  $V_X$                     Leerstelle (*vacancy*) anstelle von M-Atomen bzw. X-Atomen
- $M_i$  bzw.  $X_i$                         M-Atome bzw. X-Atome auf Zwischengitterplätzen (*interstitial*)
- $M_X$  bzw.  $X_M$                         M-Atome bzw. X-Atome auf einem Platz der jeweils anderen Komponente (*anti site defect*)

Neben diesen *Eigendefekten* können im Kristall auch noch *Fremddefekte*, hervorgerufen durch Fremdatome, vorkommen. Nach ihrer jeweiligen Stellung im Gitter gibt es folgende Bezeichnungen:

- $F_M$  Fremdatom auf M-Platz
- $F_X$  Fremdatom auf X-Platz
- $F_i$  Fremdatom auf Zwischengitterplatz



**Abb. 92:** Punktfehlordnungen in einem binären Ionenkristall. A)  $V_M$  und  $M_i$ ; Frenkel-Fehlordnung b)  $V_X$  und  $X_i$ ; Anti-Frenkel-Fehlordnung c)  $V_M$  und  $V_X$  Schottky-Fehlordnung d)  $M_i$  und  $X_i$  Anti-Schottky-Fehlordnung e)  $M_X$  und  $X_M$  Anti-Struktur-Defekte.

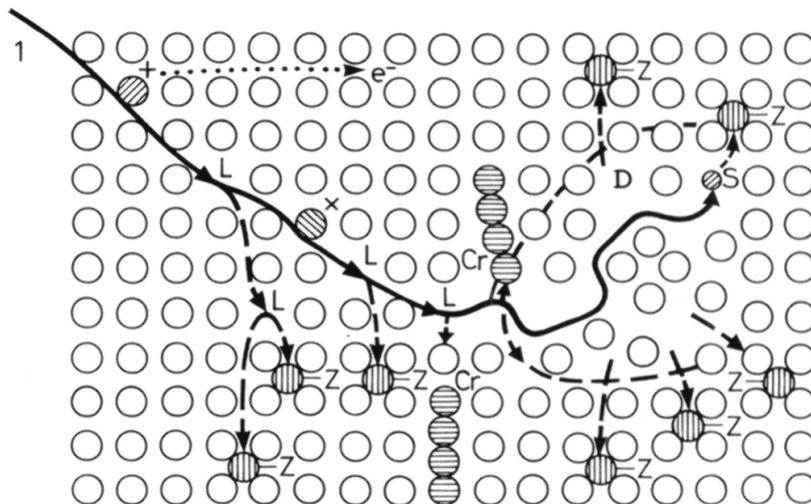
Für die jeweiligen Verbindungen werden anstelle von M, X oder F die Symbole der entsprechenden chemischen Elemente genutzt. Wenn der Defekt über eine Ladung verfügt, wird dies symbolisch kenntlich gemacht. Assoziierte Punktdefekte können ausgedrückt werden durch z.B.  $V_M V_M$  und es können sich auch mehrere Punktdefekte zu noch größeren Komplexen agglomerieren.

### 6.1.1.1 Entstehung von Punktdefekten

Zunächst werden Punktdefekte beim Kristallwachstum gebildet. Es entstehen Leerstellen oder es werden Zwischengitteratome eingebaut, einerseits aus arteigenen Atomen oder andererseits aus Fremdatomen.

Defekte (Leerstellen, Zwischengitteratome) können aber auch durch *thermische* Behandlung des Kristalls entstehen. Die dazu notwendige Arbeit wird durch Fluktuation der thermischen Energie des Kristalls aufgebracht und infolgedessen steigt mit zunehmender Temperatur der Gehalt an Punktdefekten im Kristall. Mittels thermischer Behandlung können auch Fremdatome durch Diffusion eingebaut werden.

*Athermische* Prozesse wie mechanische Bearbeitung, plastische Verformung und der Beschuß mit energiereichen Teilchen (z.B. Ionenimplantation, Bestrahlung) führen ebenfalls zu Punktdefekten<sup>[242]</sup>.



**Abb. 93:** Strahlenwirkung auf ein Kristallgitter.

Nachhaltige Auswirkungen auf ein bestehendes Kristallgitter haben Bestrahlungsexperimente (siehe Abb. 93). In Abhängigkeit von der Art der eingebrachten Partikel (Röntgen-,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Strahlen, Neutronen) und deren kinetischer Energie können z.T. erhebliche Schädigungen des Gitters auftreten. Den Weg eines solchen Partikels zeigt die Grafik oben. Entlang der Bahn (1) kommt es zu Ionisierung (+,  $e^-$  freies Elektron) und Anregung ( $\times$ ) von Gitterbausteinen, Bildung von Leerstellen (L), Zwischengitteratomen (Z) und Crowdionen (Cr). Es können sich mitunter größere Displazierungsbereiche (D) ausbilden und die eingebrachten Partikel (S) können letztendlich vollständig abgebremst werden und in der Struktur verbleiben.

### 6.1.1.2 Nachweis von Punktdefekten

Im wesentlichen stehen zwei Methoden zum Nachweis zur Verfügung. Einerseits *hochaufgelöste* Methoden wie z.B. Raster-Tunnelmikroskopie, TEM und *integrale* Methoden wie z.B. Dichtemessung, Leitfähigkeitsmessung, Positronen-Annihilation und ESR. Erstere Methoden versuchen direkt den Punktdefekt oder die Punktdefektagglomerate abzubilden. Die Schwierigkeit dabei ist das kleine Probenvolumen, das untersucht wird. Hinzu kommt, daß die Defekte in großer Konzentration vorliegen müssen, um in dem kleinen untersuchten Probenvolumen nachgewiesen zu werden. Zentrale Frage ist dabei stets: Ist der gefundene Defekt häufig vorhanden und damit repräsentativ für die Probe oder z.B. durch die Probenpräparation erst entstanden?

Integrale Methoden haben dieses Problem nur in geringem Umfang. Allerdings sind für die Analyse teilweise größere Probenmengen erforderlich während hochaufgelöste Methoden z.T. nur Spuren zur Untersuchung des Materials benötigen. Dichtemessungen lassen sich über genaue Gitterparameterbestimmungen durchführen, denn eine Änderung der Dichte geht stets mit einer Änderung des Zellvolumens einher<sup>[243,244]</sup>. Der Nachteil dieser Methode ist ihr unspezifischer Aussagecharakter, denn nur in seltenen Fällen sind einfache Modelle für die vorhandenen Punktdefekte gültig. Meist treten komplexe Kombinationen aus Leerstellen, Fremdatomen und Zwischengitteratomen auf. Positronen-Annihilation und ESR-Messungen lassen hingegen eine Identifikation einzelner oder mehrerer Punktdefektarten zu. Idealerweise kombiniert man verschiedene Methoden, um zumindest qualitative Aussagen machen zu können.

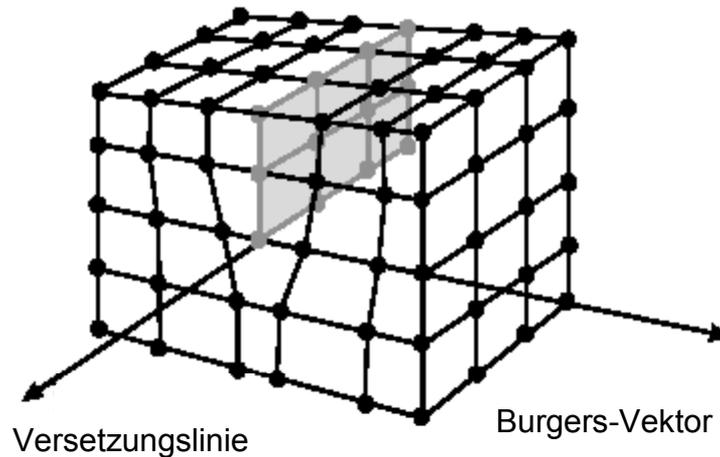
### 6.1.2 Versetzungen (1-dim. Defekte)

Verschiebungen von mehreren Atomen aus ihren idealen Positionen um einen kleinen Betrag und in eine gemeinsame Richtung werden allg. Versetzung (*Dislocation*) genannt. Die Endpunkte der versetzten Atome sind wiederum Gitterplätze, wobei die Nahordnung der Atome weitestgehend erhalten bleibt. Betrag und Richtung der Deformation wird durch den sog. *Burgers-Vektor* charakterisiert. Zur Versetzung wird Energie in Form von elastischer Spannung benötigt, die die Deformation herbeiführt. Die elastische Spannung wird durch Relaxation des Gitters wieder abgebaut. Die Atome an der Schnittfläche werden dabei entweder zusammengedrängt oder auseinandergerückt, so daß diese merkliche Positionsänderungen erfahren und dadurch ihre Nahordnung gestört wird. Die Deformation um die Schnittfläche hat die Form eines linienhaften bzw. schlauchartigen Bereichs, der *Versetzungskern* (*core*) genannt wird<sup>[245]</sup>. Die Spannung wird nach außen hin durch Deformation des Gitters weiter abgebaut (und beeinflußt dadurch weitreichend den gesamten Kristall), aber die markanteste Störung der Nahordnung erfolgt entlang der *Versetzungslinie*, wodurch der Defekt zu den eindimensionalen Defekten gerechnet wird.

Man unterscheidet zwei Typen von Versetzungen:

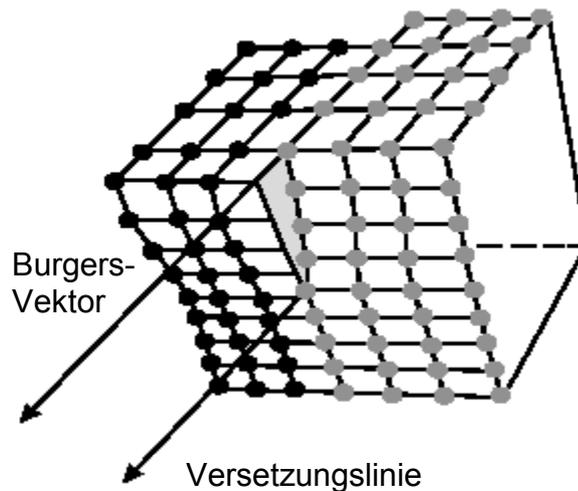
- Stufenversetzungen (*edge dislocation*)
- Schraubenversetzungen (*screw dislocation*)

Die Entstehung einer Stufenversetzung (Abb. 94) kann man sich durch eine zusätzlich eingebrachte Gitterebene vorstellen, die das fehlerfreie Gitter entlang der Ebene auseinanderdrückt.



**Abb. 94:** Schematisierte Darstellung einer Stufenversetzung in einem kubischen Kristall.

Charakteristisch für die Stufenversetzung ist die Tatsache, daß der Burgers-Vektor senkrecht auf der Versetzungslinie steht. Die Deformation selbst verteilt sich durch elastische Relaxation über das ganze Gitter.



**Abb. 95:** Schematisierte Darstellung einer Schraubenversetzung in einem kubischen Kristall.

Bei der Schraubenversetzung (Abb. 95) stehen Versetzungslinie und Burgers-Vektor senkrecht aufeinander. Sie entsteht durch einen wendeltreppenartigen Verlauf der Netzebenen um die Versetzungslinie herum. Die Stufe an der Oberfläche kann nicht durch den Anbau oder Abbau von Atomen beseitigt werden.

Andere Versetzungen können beliebige Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  zwischen dem Burgers-Vektor und der Versetzungslinie aufweisen. Der Winkel wird häufig auch als Name für die

Art der Versetzung selbst genutzt, z.B.  $60^\circ$  Versetzung, er bestimmt wesentlich den Charakter der Versetzung.

Die Versetzungsdichte kann als Gesamtlänge aller Versetzungslinien dividiert durch das Volumen des Kristalls definiert werden. In einem realen Kristall liegen stets Versetzungen vor, wobei die Versetzungsdichte zwischen  $10^2 \text{ cm}^{-2}$  bis hin zu  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  bei plastisch stark deformierten Kristallen betragen kann.

### 6.1.2.1 Entstehung von Versetzungen

Quellen von Versetzungen sind Punktdefekte, plastische Deformation und Fehlpassungen zwischen Gittern verschiedener Kristalle oder Kristallbereiche.

Punktdefekte, die beim Wachstum eines Kristalls entstehen, können durch Diffusion zu Agglomeraten zusammentreten. Kondensieren z.B. Leerstellen zu einem Agglomerat, dann kann durch die Bildung einer Versetzung die Ordnung des Gitters z. T. wieder hergestellt werden. Auch Zwischengitteratome können durch einen solchen Prozeß zusammentreten und von einer Versetzung umrandet werden. Die Bildung solcher Versetzungen hängt stark von der Punktdefektkonzentration ab. Die Versetzungen sind meist mikroskopisch klein und werden daher *Mikrodefekte (swirls)* genannt.

Die plastische Deformation von Kristallen, z.B. durch Mörsern, Mahlen und Walzen, erzeugt Versetzungen durch die Bewegung von Teilen des Kristallgitters gegeneinander. Je nach Grad der Verformung können dadurch sehr große Versetzungsdichten erzeugt werden. Es sind dazu aber nicht immer große Kräfte notwendig. Es kann schon eine geringe mechanische Beanspruchung genügen, um Versetzungen zu erzeugen. Zur Deformation ist eine Scherspannung notwendig; wenn diese eine bestimmte Größe überschreitet, dann bilden sich Versetzungen, die sich durch den Kristall bewegen (Gleitbewegung). Als Gleitebenen werden dicht gepackte Ebenen im Kristall bevorzugt. Deformationen können aber auch durch andere Spannungen erzeugt werden. Temperaturgradienten innerhalb eines Werkstücks können durch unterschiedliche Wärmeausdehnung oder Phasentransformationen plastische Deformationen hervorrufen und so Versetzungen erzeugen.

Eine technisch meist problematische Ursache von Versetzungen tritt beim orientierten Aufwachsen (*Epitaxie*) von dünnen Schichten auf eine einkristalline Unterlage (*Substrat*) auf. Gehört das Schichtmaterial und das Substratmaterial zu unterschiedlichen Materialgruppen dann spricht man von *Heteroepitaxie*, anderenfalls von *Homoepitaxie*, wenn die Materialien von der gleichen Art sind. Generell wird das Phänomen *Fehlpassung (misfit)* genannt. Man

versteht darunter den Umstand, daß die aufzuwachsene Schicht (durch MBE, CVD, MOCVD etc.) andere Gitterkonstanten als das Substratmaterial aufweist. Dies kann bei der Homoepitaxie durch geringe Unterschiede in der Zusammensetzung artgleicher Substrate und Schichten ausgelöst werden oder bei der Heteroepitaxie durch die Verwendung unterschiedlicher Substrat- und Schichtmaterialien. Beim Wachstumsprozeß wird diese Fehlpassung durch Versetzungen ausgeglichen. Auch geringe Orientierungsunterschiede von Kristallbereichen bedingen Fehlpassung und werden durch den Einbau von Versetzungen ausgeglichen. Es entsteht ein Netzwerk von Versetzungen an der Grenze zwischen diesen Kristallbereichen, das u. U. in erheblichem Maße zur Versetzungsdichte in einem Kristall beitragen kann.

### 6.1.2.2 Nachweis von Versetzungen

Hier werden im wesentlichen integrale und topographische Methoden angewendet. Röntgenbeugung liefert Daten über die Deformation des Gitters und dessen Orientierung. Mit sog. *Rocking Curve* können Einkristalle oder Schichtsysteme vermessen werden<sup>[246]</sup>. Die Information aus den Röntgendaten gibt Aufschluß über den Mosaikbau des Materials. Unter Mosaikbau versteht man leicht untereinander verkippte Kristallbereiche, getrennt durch Versetzungen an den *Kleinwinkelkorngrenzen*, die durch die leicht unterschiedlichen Orientierungen nicht mehr kohärent zusammen den Röntgenstrahl beugen. Grundsätzlich gilt, je breiter die Rocking Curve, desto größer die Anzahl der Versetzungen.

Mit den topographischen Methoden werden die Versetzungen selbst abgebildet. Neben Rasterelektronenmikroskopie (REM)<sup>[247,248]</sup>, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)<sup>[249,250,251]</sup> und optischen Mikroskopieverfahren wird die oberflächensensible Röntgentopographie verwendet. Mit dieser Technik können auch große Proben schnell zerstörungsfrei untersucht werden<sup>[252,253]</sup>.

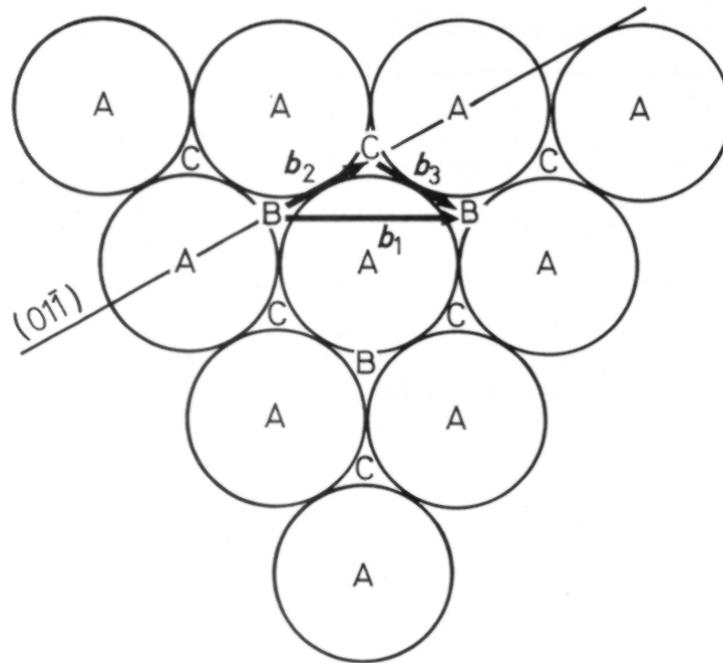
Eine weitere Methode zur Untersuchung von Versetzungen steht mit dem Erzeugen von Ätzgruben (*etch pits*) zur Verfügung. Geeignete Lösungsmittel oder Ätzmittel erzeugen an den Durchstoßpunkten von Versetzungen charakteristische Ätzgruben. In ihrer Form spiegelt sich die Symmetrie des Kristalls wieder und damit die Symmetrie der betreffenden Kristallfläche. Neben den Durchstoßpunkten können aber auch Korngrenzen, Stapelfehler und Zwillingsgrenzen sichtbar gemacht werden. Durch die einfache Handhabung auch an größeren Proben ist die Erzeugung von Ätzgruben zu einer Standardmethode zum Nachweis von Versetzungen geworden<sup>[254,255]</sup>.

### 6.1.3 Planare Baufehler (2-dim. Defekte)

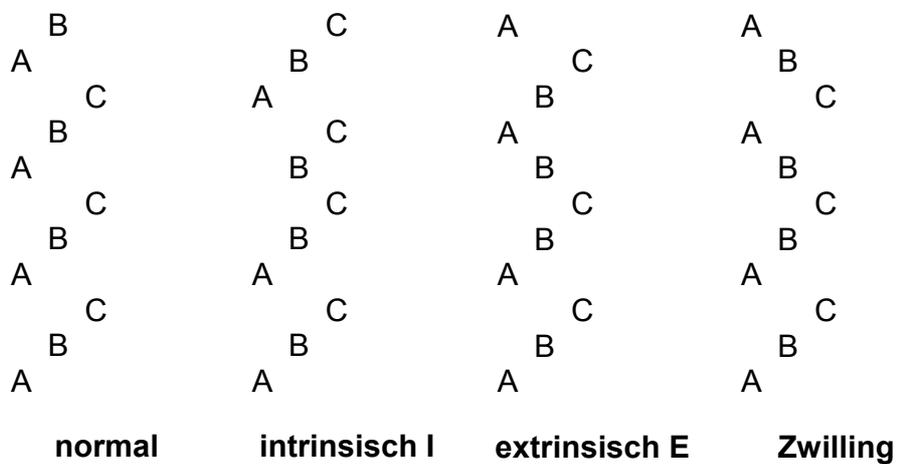
Flächenhafte Defekte werden ebenso wie Versetzungen durch die Verschiebung von teilweise größeren Kristallbereichen erzeugt. Die Verschiebung selbst erfolgt dabei in Richtung eines Gittervektors (Burgers-Vektor), wobei Betrag und Richtung in engem Bezug zur kristallographischen Umgebung stehen. Die Versetzungen können wie folgt eingeteilt werden:

- Stapelfehler
- Zwillinge
- Polytypie
- Korngrenzen
- Phasengrenzen

Anhand der dichtesten Kugelpackungen kann man das Auftreten der unterschiedlichen Defekte aufzeigen. Man unterscheidet das fcc-Gitter (kubisch dichteste Packung) und das hcp-Gitter (hexagonal dichteste Packung). Eine dichteste Kugelpackung läßt sich erzeugen, indem dichtgepackte Schichten gleich großer Kugeln so ineinander gestapelt werden, daß die Kugeln der oberen Schicht jeweils in den Vertiefungen zwischen 3 Kugeln (Zwickel) der darunterliegenden Schicht zu liegen kommen (siehe Abb. 96). Dadurch lassen sich beliebig viele Abfolgen von Schichten erzeugen.



**Abb. 96:** Schichten von Atomen in einer dichtesten Kugelpackung. Die Schicht entspricht der (111) Ebene und die Vektoren sind  $b_1 = \frac{1}{2}[-110]$ ,  $b_2 = \frac{1}{6}[-211]$  und  $b_3 = \frac{1}{6}[-12-1]$ .



**Abb. 97:** Kubisch dichteste Stapelabfolge (fcc-Gitter) und ihre möglichen Fehlordnungen.

Die normale Stapelabfolge im fcc-Gitter ist ABCABC usw. und im hcp-Gitter ABAB etc. Die Stabilität einer Versetzung hängt von der Länge des Burgers-Vektor ( $b$ ) ab. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$E \approx b^2$$

Gleichung 74

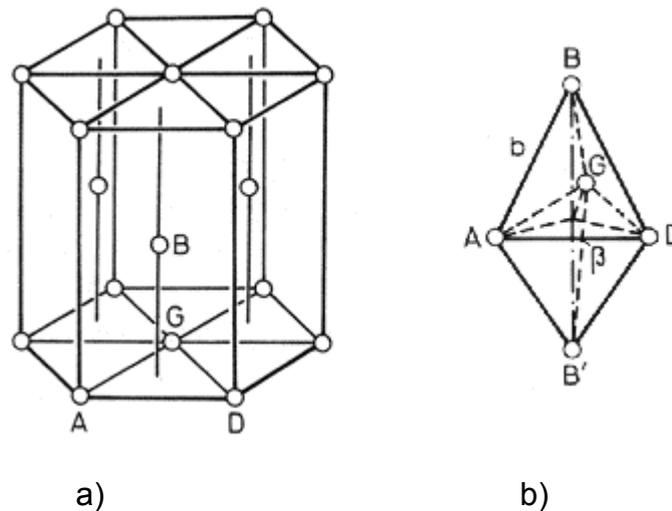
Je kürzer der Burgers-Vektor desto stabiler der Defekt. Die kürzesten Burgers-Vektoren sind niedrig indiziert wie z.B.  $b = \frac{1}{2}[110]$ . Der Betrag des Vektors von  $b = a/\sqrt{2} = 2r$  ( $a$  Gitterkonstante,  $r$  Radius der Kugel) führt zu  $E = a^2/2$ . Der Gittervektor  $b = [100]$  mit einer Länge  $b = a$  hat schon die doppelt so große Energie  $E = a^2$  und spielt im fcc-Gitter nur eine untergeordnete Rolle. Der in der Grafik Abb. 96 eingetragene Vektor  $b_1$ , der eine Verschiebung der B-Atome auf sich selbst herbeiführt, kann durch die Summe der Vektoren  $b_2$  und  $b_3$  beschrieben werden. Allerdings sind die Vektoren  $b_2$  und  $b_3$  keine Gittervektoren des fcc-Gitters, weshalb solche Versetzungen als *unvollständige Versetzungen* bzw. *Teilversetzungen (partials)* bezeichnet werden. Wenn nun die Versetzung nur um  $b_2$  erfolgt, dann kommen die B-Atome auf der Position der C-Atome zum liegen. Die Stapelfolge hat sich geändert (ABCABC...  $\rightarrow$  ACABCA...) – man spricht von einem Stapelfehler (*stacking fault*) und der Vektor, der zu seiner Bildung führte, ist charakteristisch für diesen Stapelfehler. Anschließend setzt sich die Stapelfolge wieder in der ungestörten Art und Weise fort. Die Orientierung der Struktur selbst wird durch den Defekt nicht verändert, lediglich die Nahordnung der Schichten, aus denen der Stapelfehler hervorging, ist gestört.

Der Durchmesser einer vollständigen Versetzung, ihr Versetzungskern, beträgt etwa 2,5 Å. Die vollständige Versetzung mit dem Vektor  $b_1$  kann durch zwei Teilversetzungen  $b_2$  und  $b_3$  beschrieben werden. Es ist oftmals energetisch von Vorteil, wenn sich die beiden Teilversetzungen räumlich trennen und zusammen mit dem dazwischen liegenden schmalen Stapelfehlerstreifen eine sog. „ausgedehnte Versetzung“ (*extended dislocation*) bilden.

Weitere Unterscheidungen von Stapelfehlern zeigt Abb. 97. Der Bildung des intrinsischen Stapelfehlers (ABCCBCABC..., Störung zwischen Schicht C und B ) kann man sich durch Entfernen (oder durch Leerstellen-Agglomeration) der Schicht A vorstellen und der extrinsische Stapelfehler (ABCBABCA..., Störung der Ordnung der Schichten C, B und A) kann durch das Einbringen einer zusätzlichen Schicht B (durch Agglomeration von Zwischengitteratomen) kreierte werden. Der extrinsische Stapelfehler umfaßt drei gestörte Schichten und ist damit wesentlich ausgedehnter als der intrinsische Stapelfehler, der nur eine gestörte Schicht aufweist. In der Literatur findet man eine weitere Bezeichnung für diese Defekte, sie lautet Deformationsdefekte.

Im Gegensatz dazu wird der *Zwilling* (siehe Abb. 97) mit seiner Stapelabfolge ABCABCBA auch Wachstumsdefekt genannt und ist ebenfalls häufig anzutreffen. Es handelt sich dabei um gesetzmäßige Verwachsungen von zwei oder mehreren

Kristallindividuen der gleichen Art. Je nachdem wie die Symmetriebedingung (*Zwillingsgesetz*) der Verzwillingung lautet, können mannigfaltige Variationen vorkommen. Als Stapelfehlerebene wurde in den besprochenen Fällen von einer (111) Ebene ausgegangen. Im Prinzip kann jedoch jede Netzebene im Kristall als Stapelenebene angesehen werden, aber kristallchemische Gegebenheiten bedingen, daß nur dichtgepackte Schichten in Betracht kommen und meist nur eine Art von Stapelfehler im Kristall auftritt.



**Abb. 98:** a) hcp-Gitter in obverser Aufstellung b) Doppeltetraeder zur Darstellung der Burgers-Vektoren.

Im Fall von hcp-Gittern (z.B. Metalle wie Mg, Zn) erfolgt die Stapelung in Richtung [00.1], d.h. in Richtung der kristallographischen c-Achse mit der Stapelabfolge ABABAB (vergl. Abb. 98 a). Die Versetzungen und ihre Reaktionen sind denen der kubisch dichtesten Packung weitgehend analog. In der hexagonal dichtesten Kugelpackung gibt es nur eine Flächenschar dichtgepackter Schichten. Abweichungen in der Stapelabfolge werden basale Stapelfehler genannt, da die Schichten parallel zu den basalen Flächen im Kristall liegen. Um die Versetzungen charakterisieren zu können, nutzt man einen Tetraeder zur Veranschaulichung (siehe Abb. 98 b). Die Ecken A, D und G des Tetraeders symbolisieren drei sich berührende Kugeln, die die A-Schicht aufspannen. Die beiden Ecken B und B' stehen für die sich anschließenden Schichten. Das Gleitsystem mit den kürzesten Burgers-Vektoren ist GA [10.0] und liegt in der Basisebene (00.1). Es ist dem kubischen Gleitsystem  $\{111\} \frac{1}{2}[110]$  analog, wobei in der kubisch dichtesten Kugelpackung eine ganze Flächenschar  $\{111\}$

dichtgepackter Schichten möglich sind. Diese vollständige Versetzung kann wiederum in Teilversetzungen (*Shockley* Versetzungen) aufspalten gemäß folgender Reaktion:

$$[10.0] = \frac{1}{3}[21.0] + \frac{1}{3}[1-1.0] \text{ bzw. } GA = G\beta + \beta A$$

Diese Teilversetzungen wiederum spannen bandförmige Stapelfehler auf (*extended Dislocation Loops*). Weitere vollständige Versetzungen gibt Tabelle 16 wieder.

**Tabelle 16:** Vollständige Versetzungen in der hexagonal dichtesten Packung.

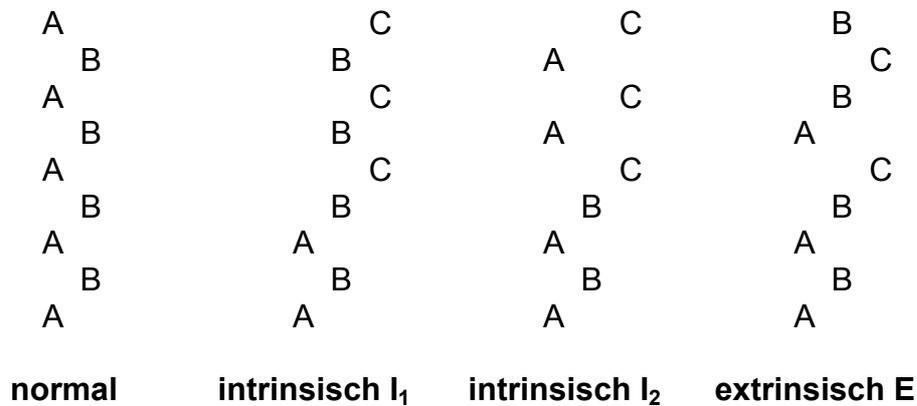
Burgers-Vektor $b$	[10.0]	[00.1]	[10.1]
Vergl. mit Abb. 98 b	GA	B'B	GA + B'B
Anzahl	6	2	12
Länge von $b$	$A$	$a\sqrt{8}/3$	$a\sqrt{11}/3$
Energie $E$	$a^2$	$8a^2\sqrt{3}$	$11a^2\sqrt{3}$

Die Versetzungen, deren Burgers-Vektor außerhalb der Basisebene liegt [00.1] und [10.1], führen bei entsprechend hohen Energien zum Quergleiten auf Prismenflächen vom Typ {10-10} (sog. prismatisches Gleiten) oder auf Pyramidenflächen vom Typ {10-11} (sog. pyramidales Gleiten). Beiden Versetzungsarten ist eine hohe Versetzungsenergie gemeinsam, aber trotzdem sind sie nachgewiesen worden.

Neben den vollständigen Versetzungen gibt es auch noch eine Reihe unvollständiger Versetzungen (siehe Tabelle 17), die zu Stapelfehlern führen (Abb. 99).

**Tabelle 17:** Teilversetzungen in der hexagonal dichtesten Packung.

Burgers-Vektor $b$	$\frac{1}{6}[-22.3]$	$\frac{1}{3}[-11.0]$	$\frac{1}{2}[00.-1]$
Vergl. mit Abb. 98 b	AB	A $\beta$	B $\beta$
Anzahl	12	6	4
Länge von $b$	$A$	$a\sqrt{3}$	$a\sqrt{2}/3$
Energie $E$	$a^2$	$a^2/3$	$2a^2/3$
Bezeichnung	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	E
Länge der kub.	1.5	2	2.5
Sequenz [c <sub>0</sub> -hex]			



**Abb. 99:** Stapelfehlorderungen im hcp-Gitter.

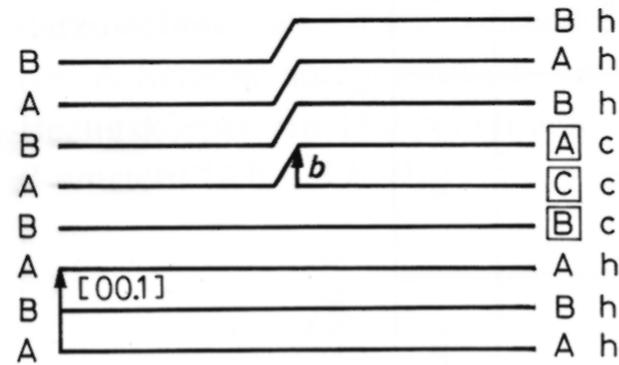
Abb. 99 gibt die Stapelabfolge für das hcp-Gitter wieder. Auch hier wird zwischen intrinsischen und extrinsischen Stapelfehlern unterschieden. Auffälligstes Merkmal ist die kubische Nahordnung, die durch den Stapelfehler entsteht.

Bei den intrinsischen Stapelfehlern wird jeweils einmal (bei I<sub>1</sub>) gegen die Stapelordnung verstoßen bzw. zweimal bei I<sub>2</sub> und dreimal bei dem extrinsischen Stapelfehler. Dies wird in Abb. 99 durch die eingezeichneten Dreiecke dargestellt.

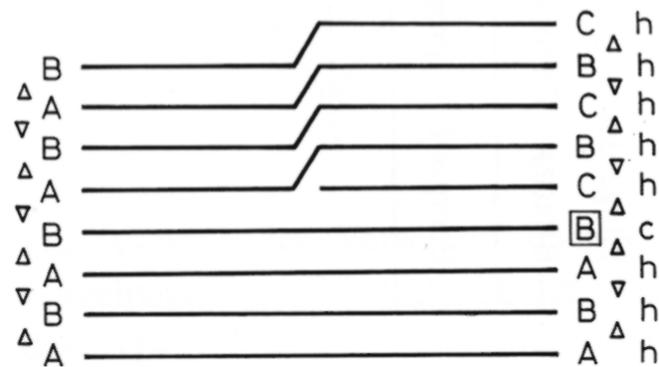
I<sub>1</sub> kann durch Weglassen einer Ebene und einem versetzten Fortführen der Stapelung erzeugt werden. Die ursprüngliche Stapelung lautete ABABABAB und lautet nach der Versetzung ABABCBCB. Die Versetzung erfolgt durch eine Verschiebung um den Verschiebungsvektor  $b^{1/6}[-22.3]$ . I<sub>2</sub> wird durch eine Scherung um  $b^{1/3}[-11.0]$  erzeugt und der extrinsische Stapelfehler E kann durch den Einschub von zusätzlichen Schichten erzeugt werden.

Strukturell können die Stapelfehler aber auch als eingeschobene kubische Elementarzellen gedeutet werden. Hierbei bekommt I<sub>1</sub> eine kubische Elementarzelle zugeordnet (entspricht 1,5 mal dem  $c_0$  Gitterparameter der hexagonalen Zelle). I<sub>2</sub> entspricht zweimal  $c_0$  und E enthält entsprechend zwei kubische Elementarzellen (2,5 mal  $c_0$ ). Energetisch betrachtet steigt die Energie des Stapelfehlers mit jeder zusätzlichen kubischen Baueinheit (auch wenn die Länge  $b$  abnimmt).

Die Entstehung eines Stapelfehlers und seine möglichen Reaktionen veranschaulicht Abb. 100.



a)



b)

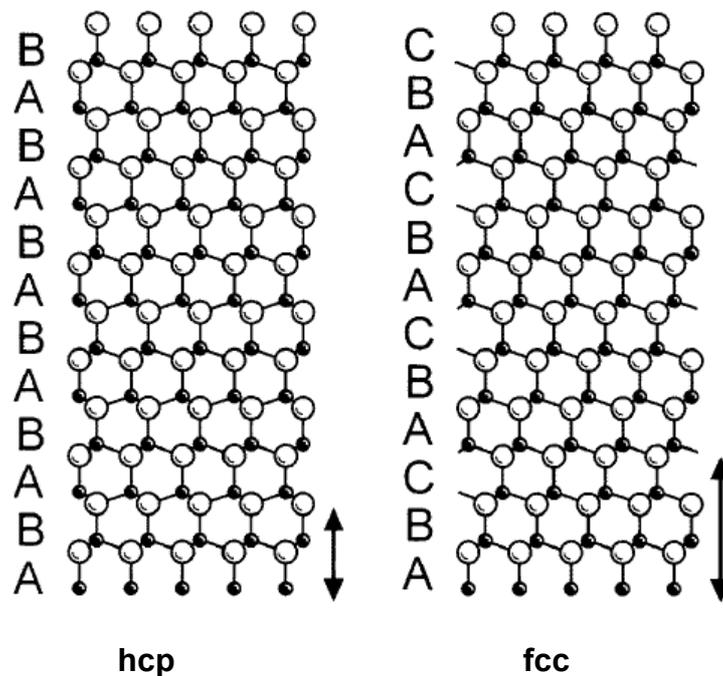
**Abb. 100:** Stapelfehlerentstehung durch Ausscheidung von Zwischengitteratomen.

Der Defekt kann durch die Ausscheidung von Zwischengitteratomen (oder überschüssigen Leerstellen) erzeugt werden. Die Stapelabfolge ist durch die Benennung ABAB usw. gekennzeichnet. Durch die zusätzlichen Atome ist in Abb. 100 a eine neue Schicht C eingelagert worden und die Versetzung erfolgt in Richtung des Burgers-Vektor  $b = \beta B = \frac{1}{2}[00.1]$ . Diese Schicht führt zu der neuen Stapelabfolge (von unten nach oben) **ABABCABAB**. Durch den entstanden Stapelfehler wird die Nahordnung von drei Schichten gestört, wodurch der Defekt sehr energiereich ist. Zur besseren Darstellung dieser Situation wurde der Nomenklaturvorschlag von Jagodzinki aufgegriffen. In der Grafik wurde auf der rechten Seite die Störung der Schichten jeweils mit c gekennzeichnet. Die hexagonale Stapelabfolge wird mit h abgekürzt. Bei einer Störung dieser Nahordnung hat diese stets eine Nahordnung wie in einer kubischen Stapelabfolge und wird entsprechend mit c gekennzeichnet.

Eine energetisch günstigere Lage kann durch folgende Versetzungsreaktion gebildet werden:

$$A\beta + \beta B = AB$$

Die Schicht A über der Schicht C erfährt eine Versetzung um den Vektor  $A\beta$  und wird so zu einer B-Schicht (siehe Abb. 100 b). Hierbei entsteht ein Stapelfehler vom Typ AB (siehe Tabelle 17), der nur noch eine Schicht c mit gestörter Nahordnung aufweist. Die Abbildung wurde zusätzlich mit einer Kennzeichnung nach Nabarro versehen. Die Dreiecke symbolisieren einen Stapeloperator, dessen Spitze bei der Stapelabfolge ABCABC nach oben und für die umgekehrte Stapelabfolge ACBACB nach unten zeigt. Dadurch wird die Position der Schichten zueinander sehr einfach gekennzeichnet.



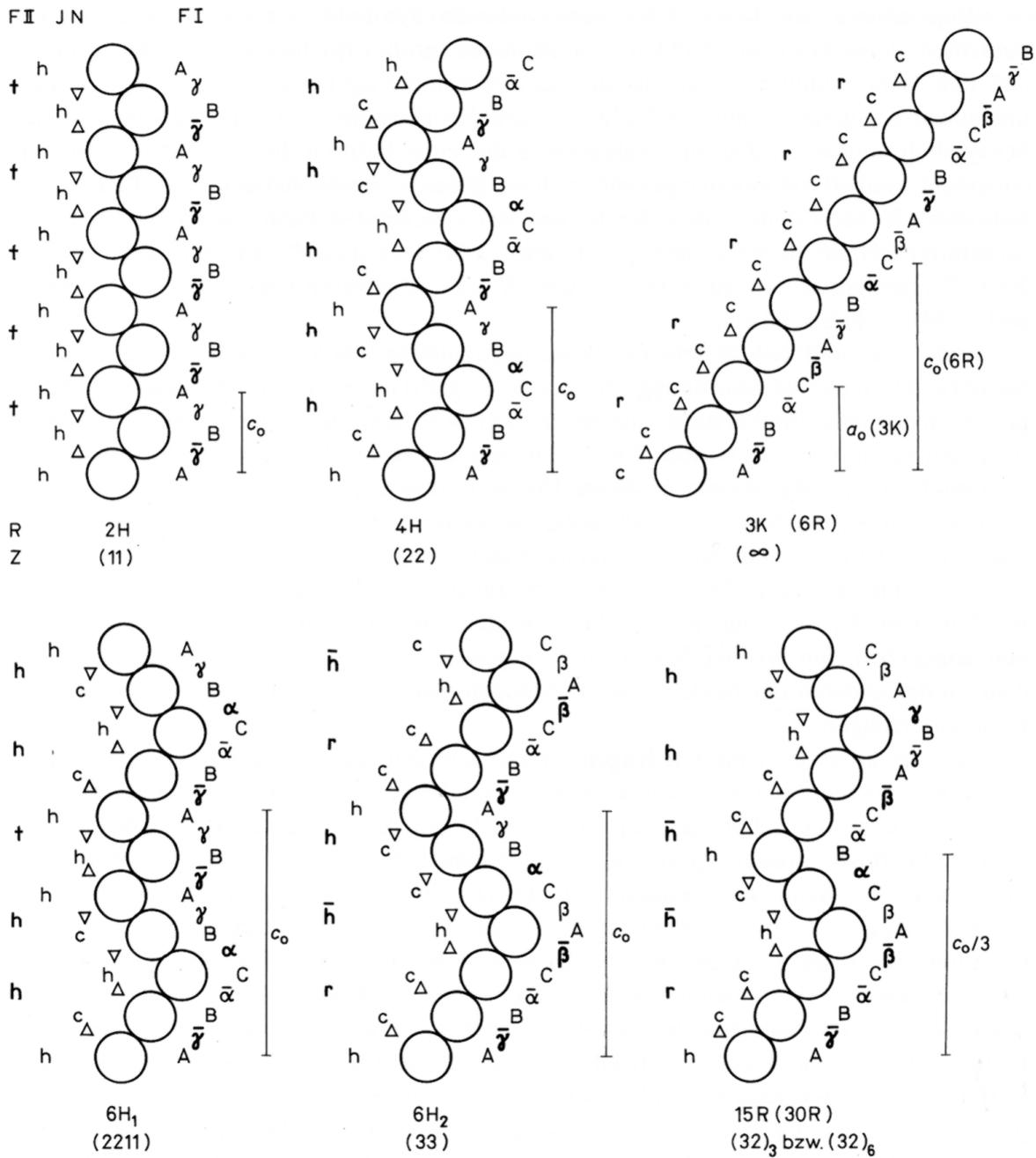
**Abb. 101:** Hcp- und fcc-Stapelordnung in einer binären Verbindung. Projektion entlang  $[11-20]$ . Gallium wird durch kleine schwarze Symbole gekennzeichnet und Stickstoff durch die offenen großen Symbole. Die Stapelpositionen der GaN-Doppelschichten sind mit A, B und C gekennzeichnet.

Binäre Verbindungen, die als dichte Packungen vorliegen, wie z.B. GaN, lassen sich ganz analog mit den zuvor genannten Stapelabfolgen beschreiben. Im Falle von  $\alpha$ -GaN (Wurtzit) liegen sowohl Gallium als auch Stickstoff jeweils auf einem hexagonalen Gitter. Diese sind gegeneinander verschoben und bauen zusammen formal eine hexagonal dichteste Packung auf (detaillierte Strukturbeschreibung siehe Abschnitt 2.4.1). Hierbei werden jeweils eine Ga-

Schicht und eine N-Schicht zusammengefaßt zu einer Schicht der dichtesten Packung. Dadurch kann wie in Abb. 101 gezeigt eine hcp-Packung beschrieben werden. Die kubische Modifikation  $\beta$ -GaN kann ganz analog dazu als fcc-Packung beschrieben werden (Abb. 101). Die Beschreibung der Versetzungen und Stapelfehler folgt analog zur oben genannten Beschreibung, so daß die gleichen intrinsischen ( $I_1$  und  $I_2$ ) und extrinsischen (E) Stapelfehler unterschieden (siehe Abb. 99) werden können.

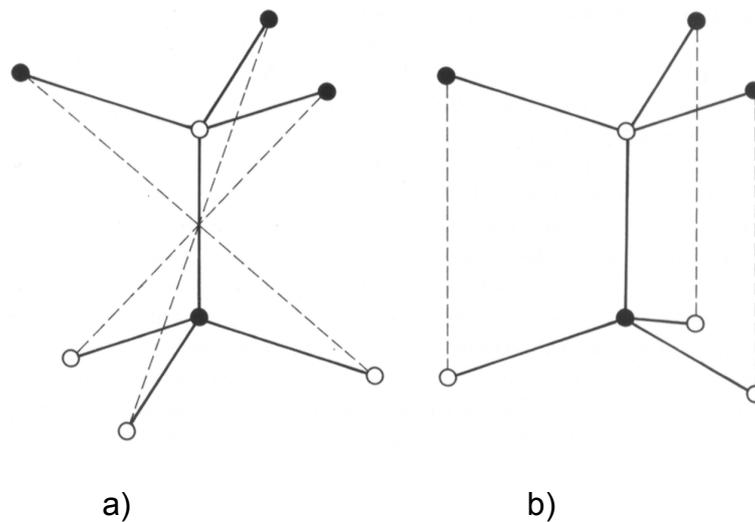
In engem Zusammenhang zur Stapelordnung steht das Phänomen der *Polytypie*. Wie zuvor schon gezeigt konnten durch eine geringfügige Änderung der Stapelabfolge unterschiedliche Strukturen erzeugt werden. Stapelabfolgen wie ABABAB ergibt die hexagonal dichteste Packung mit einer Periode von 2 Schichten, die kubisch dichteste Packung ABCABC besitzt eine Periode von 3 Schichten. Mit diesem Bauprinzip sind Strukturen von noch größeren Perioden denkbar und werden auch in der Natur realisiert (z.B. Stapelabfolgen wie ABACABAC besitzt eine Periode von 4 Schichten und ABCACDABCACD hat eine Periode von 6 Schichten). Eine Reihe von Verbindungen kann verschiedenste Strukturtypen nach diesem Muster bilden (z.B. SiC, ZnS, CdI<sub>2</sub>), somit stellt die Polytypie einen Spezialfall der *Polymorphie* dar.

Polytypie kommt häufig bei dichtest gepackten Verbindungen vor. Zur Beschreibung existieren verschiedene Modelle (siehe Abb. 102). Häufig wird der Nomenklaturvorschlag nach Ramsdell angegeben. Er gibt die Anzahl der zu einer Periode gehörenden Schichten an und dann den Buchstaben des Kristallsystems, z.B. steht 2H steht für eine Periode von 2 Schichten im hexagonalen Kristallsystem. Die dazugehörige Stapelabfolge lautet ABABAB etc. (vergl. Abb. 102). Gibt es zu einem Symbol mehrere Polytype, wird ein zusätzlicher Index zum Kristallsystem zugefügt. Die explizite Stapelabfolge ist aus dieser Nomenklatur nicht zu entnehmen. Eindeutig kann die Stapelabfolge durch die Nutzung von Buchstabensymbolen A, B, C beschrieben werden. Allerdings besitzt diese Bezeichnung ebenso keine Eindeutigkeit, da die Buchstaben nur relative Bedeutung zueinander haben. Abhilfe schafft hier die Beschreibung nach Nabarro, der Stapeloperatoren (Dreiecke) einführt, die die Richtung der Stapelabfolge beschreiben und bei einer Vertauschung der Stapelabfolge entsprechend die Orientierung ändern. Eine weitere wichtige Art der Bezeichnung geht auf Jagodzinski zurück. Hierbei werden Stapelabfolgen nach der nächsten Umgebung einer Schicht charakterisiert. Eine hexagonale Umgebung der Schicht weist der Schicht ein h zu und eine kubische Umgebung ein c. Auf die anderen Nomenklaturvorschläge soll hier nicht eingegangen werden, da sie in der Literatur nur sehr wenig Anwendung finden.



**Abb. 102:** Die wichtigsten Strukturtypen dichter Kugelpackungen.  $A_0$  und  $c_0$  stehen für die Gitterkonstanten. Nomenklaturvorschläge: FI und FII nach Fichtner, J nach Jagodzinski, N Nabarro, R nach Ramsdell, Z nach Zhdanov.

Ähnlich wie bei ZnS-Strukturen weist auch GaN Polytypie auf. Die lokale tetraedrische Koordination von Gallium zu Stickstoff und umgekehrt unterscheidet sich (siehe Abb. 103) erst in der dritten. Koordinationsebene.



**Abb. 103:** a) Kubische Koordination (Sphalerit) und b) hexagonale Koordination der Tetraeder (Wurtzit).

Die Koordinationspolyeder (Tetraeder) sind in beiden Strukturtypen eckverknüpft. Bei der Sphaleritstruktur stehen diese Polyeder auf Lücke ( $60^\circ$  gegeneinander gedreht) und in der Wurtzit-Struktur stehen sie parallel übereinander.

Durch die Vielfalt an Versetzungen und deren Reaktionen untereinander können mannigfaltige Variationen in einem Material erzeugt werden, wodurch die Komplexität bei deren Untersuchung und Interpretation erheblich zunimmt.

*Korngrenzen* trennen Kristallbereiche mit unterschiedlicher Gitterorientierung voneinander. Die Orientierungsunterschiede bis zu  $10^\circ$  bezeichnet man als *Kleinwinkelkorngrenze* und solche mit größerem Unterschied als *Großwinkelkorngrenze* (oder schlicht Korngrenze). Generell führen alle Korngrenzen zu einer Erhöhung der Energie eines Kristalls, wobei die Ausdehnung der Grenze selbst nur  $5 \text{ \AA}$  bis  $10 \text{ \AA}$  beträgt. Kleinwinkelkorngrenzen verlaufen in der Regel unregelmäßig durch den Kristall. Sie werden aus z.T. sehr komplexen Netzwerken von Versetzungen aufgebaut und tragen dabei zur Gesamtversetzungsdichte bei. Großwinkelkorngrenzen können ebenfalls mittels großer Versetzungsdichten beschrieben werden. Allerdings erreichen diese Versetzungen eine so hohe Dichte, daß sie miteinander stark überlappen. Es existieren aber noch andere Modellvorstellungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Experimentell können Korngrenzen mittels Elektronenmikroskopie

untersucht werden, aber auch Beugungsexperimente können zur Charakterisierung genutzt werden. Analog zu Korngrenzen stellt die Oberfläche eines Kristalls selbst einen Defekt dar. Die lokale Koordination der Oberflächenatome ist durch das Fehlen der Bindungspaare gestört. Dabei gilt, je kleiner der Kristall um so größer seine Oberfläche, und damit erreicht der Einfluß dieses Defekts bei Nanopartikeln einen erheblichen Faktor.

Die zuvor genannten Unterscheidungen gelten für Grenzen zwischen gleichen Strukturen. Liegen aber unterschiedliche Strukturen vor, dann nennt man die Grenze dazwischen *Phasengrenze*. Es muß keine kristallographische Gesetzmäßigkeit zwischen den beiden Kristallbereichen vorliegen, kann aber vorkommen. Bekanntestes Beispiel dafür ist der Fall des Aufwachsens einer Phase auf einer anderen. Man spricht hierbei von Epitaxie und in vielen Fällen ist die Epitaxie an ganz bestimmte Flächenpaare gebunden. Grundsätzlich müssen die Strukturen recht gut zusammen passen, können aber im Fall einer Fehlpassung zur Bildung von *Fehlpassungs-Versetzungen (misfit dislocation)* führen, die im Idealfall nur auf die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat beschränkt ist. Zu diesen Defekten können sich senkrecht dazu eine weitere Schar von durch die Schicht laufenden Versetzungen (*threading dislocations*) bilden, die dann die Fehlpassung kompensieren. Die Defektdichten, die hierbei erreicht werden, sind z.T. enorm und können bis zu  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für GaN betragen<sup>[256]</sup>.

Der Nachweis von planaren Baufehlern wird mit den selben Methoden wie für die Versetzungen durchgeführt. Auch hier sind REM und TEM neben der Röntgenbeugung die wichtigsten Methoden.

#### **6.1.4 Volumendefekte (3-dim. Defekte)**

Darunter versteht man Baufehler wie z.B. makroskopische Poren (Löcher, Lunker), Einschlüsse von Fremdkörpern oder Clusterbildung durch Entmischung (*preprecipitation*). Für die Festkörperchemie interessant sind Clusterbildungen durch Anreicherung oder Verarmung von einer (oder mehreren) Atomsorte(n) in bestimmten Volumenelementen des Kristallgitters.

## 6.2 Dehnung und Spannung im hexagonalen Kristallsystem

Über die Elastizitätstheorie wird zwischen Dehnung (Strain) und Spannung (Stress) in einem Material eine Beziehung hergestellt. Es besteht ein linearer Zusammenhang, der durch das Hooksche Gesetz wiedergegeben wird:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{Gleichung 75}$$

Hierbei sind  $\sigma_{ij}$  und  $\varepsilon_{kl}$  die Spannungs- bzw. Dehnungstensoren und  $C_{ijkl}$  ist das Elastizitätsmodul. Unter Berücksichtigung der Symmetrie des Kristalls kann die Gleichung zu einer Matrixgleichung reduziert werden ( $\sigma_{ij} \rightarrow \sigma_i$  und  $C_{ijkl} \rightarrow C_{ij}$ ).

Unter Verwendung der hexagonalen Symmetrie von GaN nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 76}$$

Die Messung der Gitterverzerrung macht die Bestimmung der Spannungsverteilung in der Probe möglich. Häufig kommt es vor, daß spezielle Bedingungen für die Gitterverzerrung vorliegen und eine Vereinfachung der Berechnung möglich ist. Beispielsweise bei hydrostatischer Dehnung durch Mischkristallbildung ist dies der Fall. Dabei wird das Gitter durch Dotierung oder Verunreinigung verzerrt und es kann ein isotroper Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung formuliert werden (Vegardsche-Regel)<sup>[257]</sup>:

$$\varepsilon = b \cdot C, \quad \text{Gleichung 77}$$

wobei  $C$  die Konzentration der Punktdefekte angibt und  $b$  die Ausdehnung des Defekts berücksichtigt.

In epitaktischen Schichten tritt meist die sog. biaxiale kompressive Spannung auf. Hervorgerufen wird sie durch die unterschiedlichen Gitterparameter von Substrat (meist Saphir) und aufgewachsener Schicht. Die Dehnung in der basalen Ebene  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  ist identisch und steht mit der Komponente  $\varepsilon_3$  in Wachstumsrichtung in folgendem Zusammenhang:

$$\varepsilon_3 = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_1 \quad \text{Gleichung 78}$$

Für die Spannung in der basalen Ebene ergibt sich daraus:

$$\sigma_1 = \varepsilon_1 \left( C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}}{C_{33}} C_{13} \right) \quad \text{Gleichung 79}$$

Durch thermische Ausdehnung hervorgerufene Spannungen sind ebenfalls möglich. Für Wachstumsprozesse bei mehreren hundert Grad Celsius treten bei der Abkühlung der Proben nachweisbare Spannungen auf. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht.

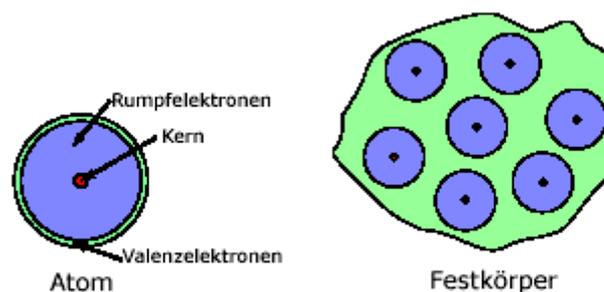
## 6.3 Physikalische Grundlagen Halbleiter

### 6.3.1 Elektronen im Festkörper

Elektronen und deren Bewegungen im Festkörper bestimmen die Eigenschaften eines Halbleiters. Die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Gitteratomen führen zu unterschiedlichen Energiezuständen der Ladungsträger, die sich mit Hilfe von Modellen beschreiben lassen. Mehrere Modelle zur Beschreibung der energetischen Zustände von Elektronen im Festkörper werden angeführt. Sie unterscheiden sich in ihrer Komplexität und in ihrem Potential, die Eigenschaften von Festkörpern zu beschreiben. Zu den einfachsten Modellen zählen das Drude-Modell des freien Elektronengases und das Sommerfeld-Modell des freien Elektronengases im Potentialtopf. Die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander werden bei beiden Modellen stets vernachlässigt und das periodische Potential der Atomrümpfe entweder gar nicht oder durch ein konstantes Potential berücksichtigt. Verfeinerte Modelle (z.B. NFEA) berücksichtigen das periodische Potential und liefern bessere Beschreibungen für die Energiezustände der Elektronen im Kristall.

#### 6.3.1.1 Modell des freien Elektronengases (Drude-Modell)

Hierbei werden die Elektronen als frei verschiebbare Teilchen zwischen den Atomrümpfen angesehen (siehe Abb. 104). Ihre Energieverteilung wird, entsprechend der eines Gases, gemäß der Boltzmann Statistik behandelt.



**Abb. 104:** Elektronen im Atom und im Festkörper.

Die Dichte der Elektronen kann durch folgenden Zusammenhang abgeschätzt werden:

$$n = \frac{N}{V} = Z \frac{\rho}{A} N_a, \quad \text{Gleichung 80}$$

wobei  $Z$  die Anzahl der Valenzelektronen,  $\rho$  die Dichte,  $A$  das Atomgewicht und  $N_a$  die Avogadrokonstante ist. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich thermische und elektrische Leitfähigkeiten von Metallen abschätzen.

### 6.3.1.2 Modell des freien Elektrons im Potentialtopf (Sommerfeld-Modell)

Das Modell geht davon aus, daß sich die äußeren Elektronen eines Festkörpers frei, d. h. unbeeinflußt durch die Gitterpotentiale der Atomkerne bewegen können. Die Atomrümpfe sorgen nur für Ladungsneutralität. Wechselwirkungen zwischen den Elektronen werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Diesen einfachen Fall kann man mit dem Modell vom „*Teilchen im Kasten*“ näherungsweise beschreiben.

Die Schrödinger-Gleichung für einen eindimensionalen Festkörper der Länge  $a$ , in dem sich ein Elektron auf der Geraden  $x$  bewegt, hat die folgende Form:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V)\psi = 0 \quad \text{Gleichung 81}$$

Dabei bedeutet  $\psi$  die Wellenfunktion des Elektrons,  $h$  ist die Planckkonstante,  $m_e$  ist die Elektronenmasse,  $V$  die potentielle Energie und  $E$  die Gesamtenergie des Elektrons dieser Wellenfunktion.

Da die Wechselwirkungen zwischen dem Elektron im Kasten und den Rumpfelektronen vernachlässigt werden soll, kann das Elektron im Kasten Werte von  $x = 0$  bis  $x = a$  mit einer potentiellen Energie  $V = \text{konst.} = 0$  annehmen. Außerhalb des Kastens kann sich das Elektron nicht aufhalten (Potentialwände des Kastens sind unendlich hoch). Das Potential des Elektrons steigt hier sprunghaft von  $V = 0$  auf  $V = \infty$  an.

Mit der Randbedingung  $V = 0$  und durch Substitution von

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \quad \text{Gleichung 82}$$

nimmt die Schrödinger-Gleichung die folgende einfache Form an:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad \text{Gleichung 83}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt:

$$\psi(x) = e^{ikx} \quad \text{Gleichung 84}$$

bzw. als reelle Lösungen:

$$\psi(x) = \cos(kx) \quad \psi(x) = \sin(kx) \quad \text{Gleichung 85}$$

Die Randbedingung  $\psi = 0$  für  $x = 0$  wird nur von der Sinusfunktion erfüllt und  $\psi = 0$  für  $x = a$  wird nur erfüllt, wenn gilt:

$$ka = n\pi \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Gleichung 86}$$

Für die Energie des Elektrons erhält man nach Einsetzen von  $k^2$  diesen Zusammenhang:

$$E = \frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m_e} \quad \text{Gleichung 87}$$

bzw. mit Gleichung 86:

$$E = \frac{n^2 h^2}{a^2 8m_e} \quad \text{Gleichung 88}$$

Die Energie des Elektrons wächst mit dem Quadrat der Quantenzahl  $n$ . Da  $n$  jeden ganzzahligen Wert annehmen kann, folgt daraus, daß es eine unendliche Anzahl von Energiezuständen gibt, deren Abstände immer größer werden.

Die kinetische Energie des Elektrons kann durch seinen Impuls ausgedrückt werden:

$$E = p^2 / 2m_e \quad \text{Gleichung 89}$$

Es gilt mit Gleichung 88:

$$\frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m_e} = \frac{p^2}{2m_e} \quad \text{Gleichung 90}$$

Durch Umformung ergibt sich:

$$k = \frac{2\pi p}{h} \quad \text{Gleichung 91}$$

Mit der De-Broglie Beziehung  $\lambda = h/p$  folgt:

$$k = 2\pi \frac{1}{\lambda} \quad \text{Gleichung 92}$$

Der *Wellenvektor*  $k$  ist eine wichtige Größe in der Festkörperphysik. Die Größe von  $k$  ist dem Impuls und damit der Geschwindigkeit des Elektrons proportional.  $k$  ist aber auch abhängig

von der Ausdehnung des Kastens  $a$ , oder allgemein im dreidimensionalen Raum von den Gitterkonstanten und deren Gittersymmetrie und damit allg. von der Richtung abhängig, in der sich das Elektron im Gitter bewegt.

Im dreidimensionalen Fall eines orthorhombischen Kristalls mit den Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  nimmt Gleichung 88 folgende Form an:

$$E = \frac{h^2}{8m_e} \left( \frac{n_a^2}{a^2} + \frac{n_b^2}{b^2} + \frac{n_c^2}{c^2} \right) \quad \text{Gleichung 93}$$

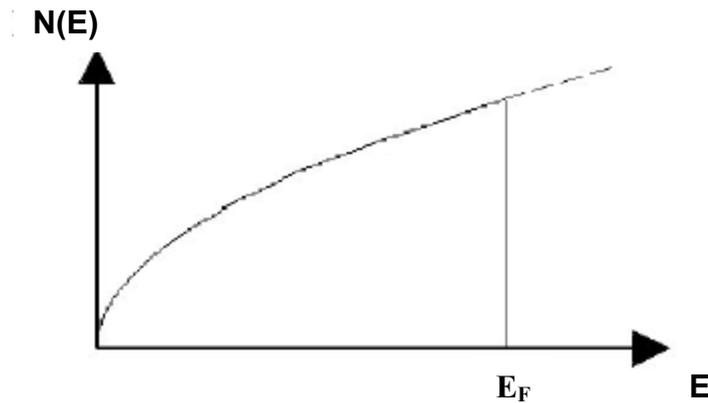
Die Abhängigkeit der Elektronenenergie vom Wellenvektor  $k$  ergibt sich:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad \text{Gleichung 94}$$

Die Größen  $k_x$ ,  $k_y$  und  $k_z$  sind die Komponenten des Wellenvektors  $k$  in den drei Raumrichtungen. Zu jeder Kombination von Quantenzahlen  $n_a$ ,  $n_b$  und  $n_c$  gehören entsprechende Energieniveaus. Im dreidimensionalen Fall gibt es viele Kombinationen, die die gleiche Energie besitzen. Diese Zustände nennt man *entartet*.

Im dreidimensionalen  $k$ -Raum stellen die Flächen konstanter Energie Kugeln dar. Man kann die Anzahl der Elektronen in einem Kristall des Volumens  $V$ , deren Energie im infinitesimalen Intervall  $E+dE$  liegt, mit Hilfe der Zustandsdichtefunktion  $N(E)dE$  angeben:

$$N(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{(2m_e)^3} \sqrt{E} dE \quad \text{Gleichung 95}$$



**Abb. 105:** Zustandsdichte nach dem Modell freier Elektronen.

Bei  $T = 0 \text{ K}$  besetzen die Elektronen im Festkörper alle Energieniveaus unterhalb von  $E_F$  (*Fermi Niveau*). Die Zustandsdichte kann experimentell durch Röntgenemissions-Spektren überprüft werden, diese weist eine wesentlich komplexere Funktion auf als in Abb. 105 dargestellt.

### 6.3.1.3 Blochsches Theorem

Das Elektron im Festkörper bewegt sich im räumlich periodischen Potential der Atomrümpfe. Für die potentielle Energie des Elektrons gilt:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{Gleichung 96}$$

Hierbei entspricht der Vektor  $\vec{R}$  einer Translation im Raumgitter.

Die Schrödinger Gleichung für ein Kristallelektron lautet:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad \text{Gleichung 97}$$

Eigenfunktionen der Schrödinger Gleichung müssen das *Blochsche Theorem* erfüllen:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_k(\vec{r}) \quad \text{Gleichung 98}$$

Der Vektor  $\vec{k}$  ist ein Vektor im Raum des reziproken Gitters und kann folgende Werte annehmen:

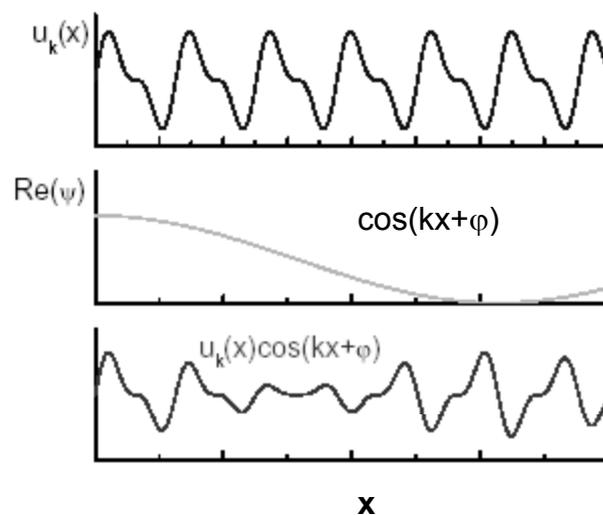
$$\begin{aligned} k_x &= 0, \pm 2\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_x/L \\ k_y &= 0, \pm 2\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_y/L \\ k_z &= 0, \pm 2\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_z/L \end{aligned} \quad \text{Gleichung 99}$$

wobei L die Ausdehnung des Kristalls ist. Mit den Quantenzahlen  $k_x, k_y, k_z$  bzw.  $n_x, n_y$  und  $n_z$  können die verschiedenen Quantenzustände indiziert werden.

Folgende Bloch-Funktion erfüllt diese Bedingung:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{mit} \quad u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r}) \quad \text{Gleichungen 100 und 101}$$

Die Gleichung gibt an, wie der Vektor  $\vec{k}$  (ebene Welle) mit der gitterperiodischen Funktion  $u_k(\vec{r})$  moduliert ist. Man nennt die daraus resultierende Welle *Bloch-Welle*.



**Abb. 106:** Modulation einer ebenen Welle  $Re(\psi)$  mit dem Gitterpotential  $u_k(x)$ .

Die Periodizität des Gitterpotentials bedingt, daß die um einen reziproken Gittervektor verschobenen Blochwellen gleich sind. Dadurch sind die Eigenwerte  $E_{(\vec{k})}$  im k-Raum ebenfalls periodisch. Es gilt:

$$\psi_{(\vec{k})}(\vec{r}) = \psi_{(\vec{k}+\vec{G})}(\vec{r}) \quad \text{Gleichung 102}$$

$$E_{(\vec{k})} = E_{(\vec{k}+\vec{G})}, \quad \text{Gleichung 103}$$

wobei der reziproke Gittervektor  $\vec{G} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3$  mit  $h, k, l$  ganzzahlig definiert ist.

Dadurch lassen sich die Elektronenzustände als Energieflächen (*Energiebänder*)  $E = E(\vec{k})$  im reziproken Raum darstellen.

#### 6.3.1.4 Näherung der quasi freien Elektronen<sup>5</sup>

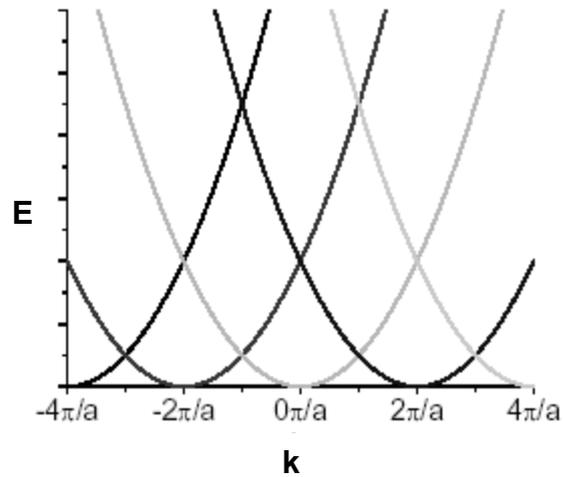
Die Modelle des freien Elektronengases geben Einblicke in das Verhalten der Elektronen, aber sie liefern nur für die einfachsten Metalle befriedigende Vorhersagen z.B. der Wärmekapazität.

Mit Hilfe der Bloch-Funktion wird die Vorstellung des freien Elektronengases erweitert. Hierzu wird das gitterperiodische Potential der Atomrümpfe als sehr klein angenommen.

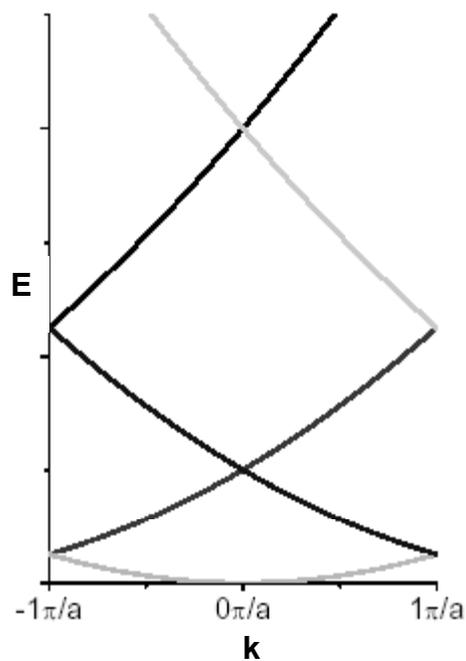
Abb. 107 gibt das periodische Energiebandschema für ein freies Elektron in eindimensionaler Darstellung wieder. Die Energiewerte weisen die gleiche Periodizität wie das zugehörige reziproke Gitter auf. An den Grenzen ( $\pm G/2$  bzw.  $\pm \pi/2$ ) der *Brillouin-Zone* liegt eine Entartung der Zustände vor, da sich hier jeweils zwei Parabeln schneiden. Durch die Periodizität kann die Darstellung auch auf die erste Brillouin-Zone als reduziertes Energiebandschema (Abb. 108) beschränkt werden.

---

<sup>5</sup> Nearly free electron approximation (NFEA)



**Abb. 107:** Periodisches Energiebandschema für einen eindimensionalen Kristall.



**Abb. 108:** Reduziertes Energiebandschema für einen eindimensionalen Kristall (erste Brillouin-Zone).

Im eindimensionalen Fall gilt für das freie Elektron:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} |\vec{k}|^2$$

Gleichung 104

Unter Berücksichtigung der Gitterperiodizität

$E(\vec{k}) = E(\vec{k} - \vec{G})$  nimmt Gleichung 104 folgende Form an:

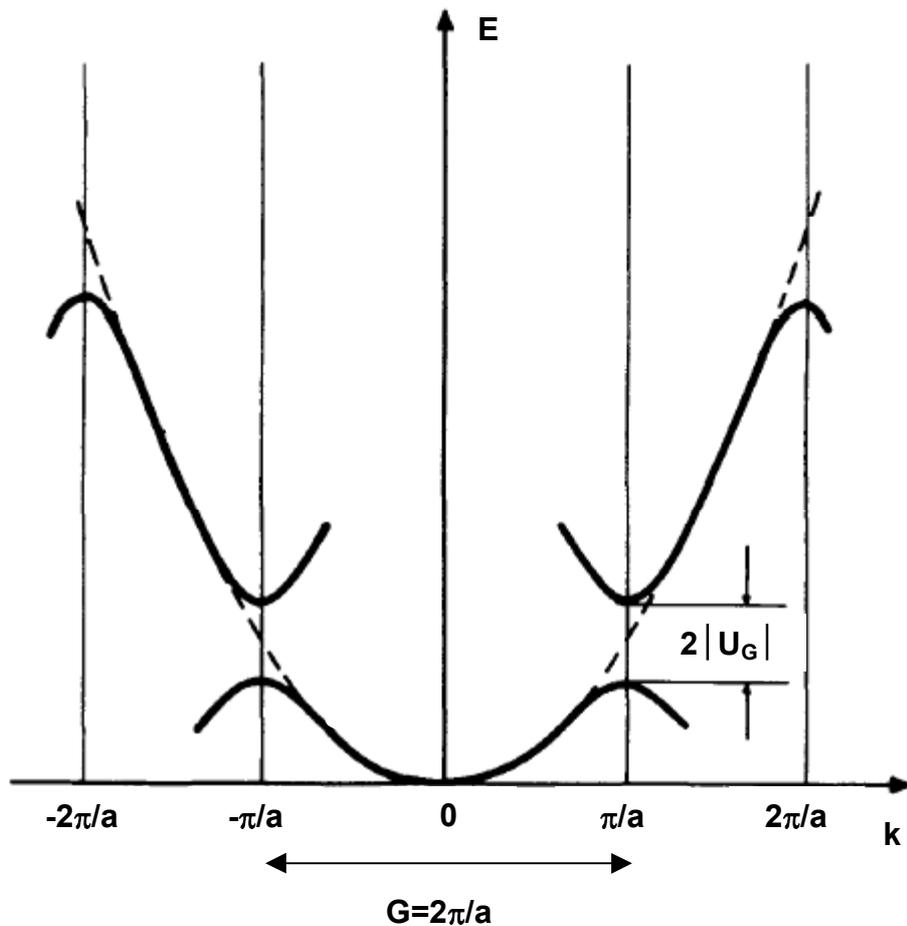
$$E(\vec{k}) = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} |\vec{k} - \vec{G}|^2 \quad \text{Gleichung 105}$$

Im Näherungsfall gilt somit:

$$|\vec{k}|^2 \cong |\vec{k} - \vec{G}|^2 \quad \text{Gleichung 106}$$

Gleichung 106 ist äquivalent zur Bragg-Bedingung und bedeutet, daß die größte Abweichung vom Modell des freien Elektrons dann gegeben ist, wenn diese Bedingung erfüllt wird. Demnach erfahren in einem Kristall alle diejenigen Elektronenwellen eine Braggsche Reflexion, deren Wellenzahlvektor auf die Begrenzungsfläche der Brillouin-Zone führt. Die Konsequenz ist eine Dispersion der Energiezustände am Zonenrand (Abb. 109). Die Aufspaltung der Energie beträgt:

$$\Delta E = 2|U_{\vec{G}}| \quad \text{Gleichung 107}$$



**Abb. 109:** Ausgedehntes Energiebandschema quasifreier Elektronen mit Dispersion der Energiezustände am Brillouin-Zonenrand.

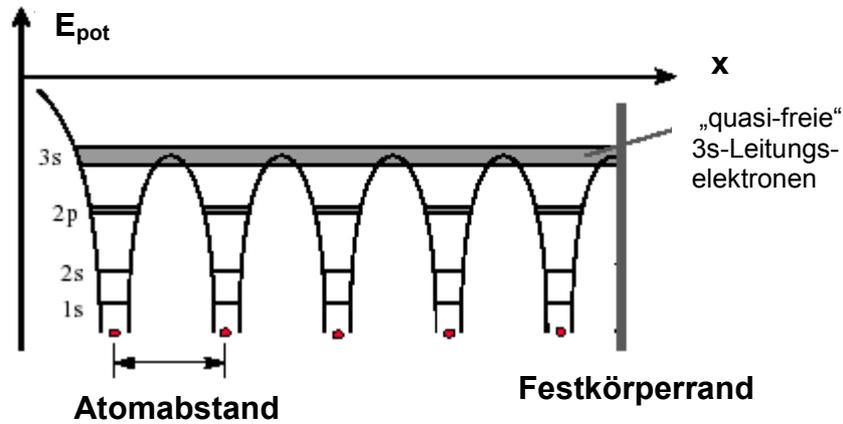
### 6.3.1.5 Näherung der stark gebundenen Elektronen<sup>6</sup>

Man kann einen Festkörper auch als ein riesiges Molekül mit untereinander in Wechselwirkung stehenden Atomen auffassen. Die Atomorbitale (AO) benachbarter Atome überlappen sich mehr oder weniger und das daraus resultierende Molekülorbital kann mit Hilfe der Linearkombination der Atomorbitale<sup>7</sup> näherungsweise beschrieben werden. Abb. 110 zeigt die Überlappung der Atomorbitale mehrerer Atome. Bei hinreichend kleinem

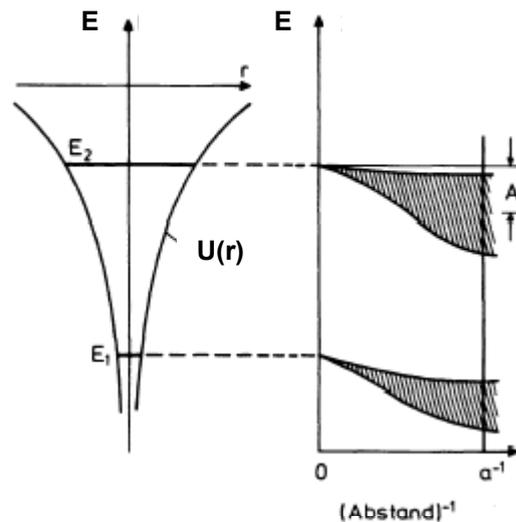
<sup>6</sup> tight binding approximation (TBA)

<sup>7</sup> linear combination of atomic orbitals (LCAO)

Abstand kommt es zur Ausbildung eines Bandes, in dem sich die Elektronen quasi frei bewegen können. Je kleiner der Abstand wird, um so besser die Überlappung der Orbitale.



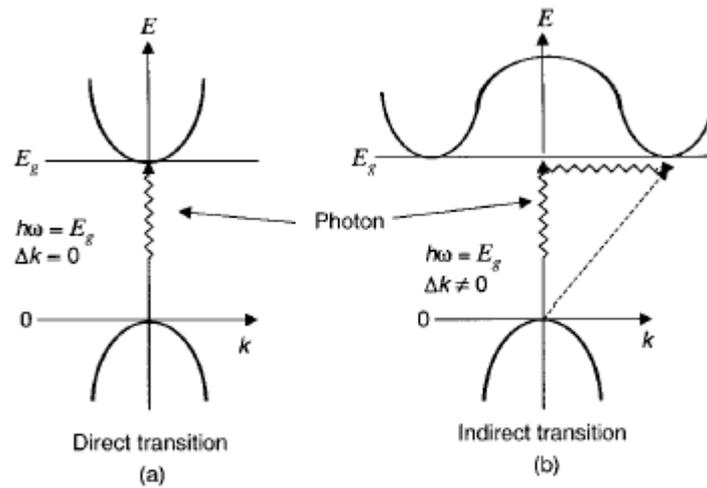
**Abb. 110:** Ausbildung eines Energiebandes durch Überlappung der Atomorbitale



**Abb. 111:** Linker Bildteil: Atomorbitale  $E_1$  und  $E_2$  eines Atoms, rechter Bildteil: Energieniveaus der Energiebänder bei zunehmender Überlappung vieler AO.

In Abb. 111 ist die Lage der entstehenden Energieniveaus zu den Ausgangsatomorbitalen  $E_1$  und  $E_2$  wiedergegeben. Die mittlere Energie des Energiebandes ist um  $\Delta E = A$  gegenüber  $E_2$  abgesenkt und die Bänder verbreitern sich bei kleineren Abständen.

### 6.3.2 Direkte und indirekte Halbleiter



**Abb. 112:** a) Direkter und b) indirekter Halbleiter.

Man kann zwei Arten von Halbleitern nach ihrer Bandstruktur unterscheiden. Bei einem direkten Halbleiter erfolgt die Anregung eines Elektrons mittels eines Photons vom Valenzband in das Leitungsband ohne Änderung der Wellenzahl  $k$ . Die dazu notwendige Energie muß größer oder gleich dem Energieunterschied ( $E_g$ ) der beiden Bänder sein. Die Oberkante des Valenzbandes und die Unterkante des Leitungsbandes befinden sich im direkten Halbleiter bei gleichem  $k$  (vergl. Abb. 112), daher gilt für den Übergang:  $\Delta k = konst. = 0$ .

Bei einem indirekten Halbleiter liegen die Oberkante und die Unterkante der beiden Bänder nicht übereinander. Der Übergang muß nun über einen Umweg mittels eines Phonons erfolgen.

## 7. Publikationen und Vorträge

### Poster:

A. C. Frank, F. Stowasser, A. H. Manz, H. Sussek, C. R. Miskys, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer

Molecular routes to nanoclusters of gallium nitride, Quinto Congreso de Química de América del Norte 1997, Cancún, Mexico.

H. Sussek, F. Stowasser, O. Stark, A. C. Frank, H. Pritzkow, R. A. Fischer

Nanokristallines Galliumnitrid durch kontrollierte Detonation von Galliumaziden, Dechema-Workshop: Funktionalisierte Nanopartikel 1998, Frankfurt am Main, Germany.

F. Stowasser, M. Borowski, R. Haberkorn, R. A. Fischer, Prof. H. Gies

Realstrukturanalyse von GaN Nanopartikeln, DGK Tagung 2001, Bayreuth, Germany.

F. Stowasser, N. Oberbeckmann, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer

Structure solution of  $[(\eta^4\text{-cod})\text{Pt}(\text{N}_3)_3]$  from powder X-ray data, EPDIC 2002, Uppsala, Sweden.

F. Stowasser, C. W. Lehmann

Structure determination of caffeine anhydrous from powder diffraction data, IUCR 2002, Geneva, Switzerland.

### Vorträge:

A. Manz, A. C. Frank, F. Stowasser

Controlled explosions of gallium azides, Massachusetts Institute of Technology 1997, Boston, USA.

A. Manz, A. C. Frank, H. Sussek, F. Stowasser, R. A. Fischer

Nanocrystalline gallium nitride from gallium azide precursors, Materials Research Society, Fall Meeting 1997, Boston, USA.

F. Stowasser, M. Borowski, R. Haberkorn, R. A. Fischer, Prof. H. Gies  
Realstrukturanalyse von GaN Nanopartikeln, DGK Tagung 2001, Bayreuth, Germany.

F. Stowasser, N. Oberbeckmann, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer  
Structure solution of  $[(\eta^4\text{-cod})\text{Pt}(\text{N}_3)_3]$  from powder X-ray data, Denver X-ray Conference 2001, Denver, USA.

F. Stowasser, M. Tovar  
Structure solution of  $\text{K}_2\text{CuAs}_2\text{O}_7$  from powder X-ray data, EPDIC 2002, Uppsala, Sweden.

F. Stowasser, C. W. Lehmann  
Structure determination of caffeine anhydrous from powder diffraction data, PPXRD 2003, Philadelphia, USA.

#### **Publikationen:**

A. C. Frank, F. Stowasser, C. R. Miskys, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer,  
"Nanoscale Gallium Nitride from Single Molecule Precursors: Microstructure and Crystallite Size Dependent Photoluminescence", *Phys. Stat. Sol. A* **165** (1998) 239-241. (Molecular Precursors to Group-13 Nitrides, IX).

A. Manz, A. C. Frank, F. Stowasser, R. A. Fischer  
"Nanocrystalline Gallium Nitride from Gallium Azide Precursors", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **501** (1998) 15-20. (Molecular Precursors to Group-13 Nitrides, XI).

A. C. Frank, F. Stowasser, O. Ambacher, R. A. Fischer  
"Microstructural Characterization of Nanodisperse GaN Powders Obtained by Detonation of Triazidogallium Compounds", *Adv. Mater. Opt. Elec.* **8** (1998) 135-146. (Molecular Precursors to Group-13 Nitrides, XIII).

A. C. Frank, F. Stowasser, C. R. Miskys, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer

"Detonations of Galliumazides: A Simple Route to Hexagonal GaN Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 3512-3513. (Molecular Precursors to Group-13 Nitrides, XII).

A. Devi, W. Rogge, F. Stowasser, H. Sussek, H. W. Becker, J. Schäfer, J. Wolfrum, R. A. Fischer

"OMVPE of GaN Using  $(\text{N}_3)_2\text{Ga}[(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  (BAZIGA) in a Cold Wall Reactor", *J. Phys. IV France* **9** (1999) Pr8 589-595.

H. Sussek, F. Stowasser, H. Pritzkow, R. A. Fischer

"Tetraazido Complexes of Aluminum, Gallium and Indium", *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 455-461 (Molecular Precursors to Group-13 Nitrides, XVI).

I. Boy, F. Stowasser, G. Schäfer, R. Kniep

" $[\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : A Novel Open-Framework Borophosphate and its Reversible Dehydration to Microporous Sodium Zincoborophosphate  $\text{Na}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  with CZP Topology", *Chem. Eur. J.* (2001), **7**, No. 4, 834-839.

F. Stowasser, C. Renkenberger

"Ab initio crystal structure determination of  $\text{Cu}_{0.96}\text{Bi}_{0.016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  from powder diffraction data with TOPAS", *Accuracy in Powder Diffraction III* (2001), to be published in *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*.

Q. M. Cheng, O. Stark, F. Stowasser, A. Wohlfart, R. A. Fischer

"A study on the thermal properties and the solid state pyrolysis of the Lewis acid/base adducts  $[\text{X}_3\text{M}\cdot\text{N}(\text{SnMe}_3)_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) and  $[\text{Cl}_2\text{MeM}\cdot\text{N}(\text{SnMe}_3)_3]$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) as molecular precursors for group 13 nitride materials", *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2470-2474.

Gabriel M. Veith, Maxim V. Lobanov, Thomas J. Emge, Martha Greenblatt, Mark Croft, Frank Stowasser, Joke Hadermann, Gustaaf Van Tendeloo

"Synthesis and characterization of the new  $\text{Ln}_2\text{FeMoO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) compounds", *J. Mater. Chem.* **14** (2004), 1623-1630.

F. Stowasser, C. Renkenberger

"Ab initio crystal structure determination of  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  from powder diffraction data", *Z. Kristallogr.*, eingereicht.

C. W. Lehmann, F. Stowasser

"The crystal structure of anhydrous caffeine determined from X-ray powder diffraction data", *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung.

## 8. Literatur

---

- <sup>1</sup> J. I. Pankove, E. I. Miller, J. E. Berkeyheiser: *RCA Rev.*, **1971**, 32, 383.
- <sup>2</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, "High-Power GaN p-n Junction Blue-Light-Emitting Diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1991**, 30, 1998.
- <sup>3</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, "Candela-Class High-Brightness InGaN/AlGaIn Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting-Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, 1687.
- <sup>4</sup> S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, 1332.
- <sup>5</sup> J. Bauer, P. Schlotter, J. Schneider, *Advances in Solid State Physics*, **1997**, 37, 67.
- <sup>6</sup> Nichia News, *Compound semiconductors*, **1997**, 3, 4.
- <sup>7</sup> D.H. Cobden, *Nature*, **2001**, 409, 32.
- <sup>8</sup> X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature*, **2001**, 409, 66.
- <sup>9</sup> Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Nano Letters*, **2002**, 2, 101.
- <sup>10</sup> M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, **2001**, 292, 1897.
- <sup>11</sup> J. C. Johnson, H. Yan, R. D. Schaller, L. H. Haber, R. J. Saykally, P. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 11387.
- <sup>12</sup> H. Morkoç, "Nitride Semiconductors and Devices", *Springer-Verlag*, **1999**, 149 - 190.
- <sup>13</sup> G. E. Moore, *Electronics*, **1965**, 38, 114.
- <sup>14</sup> H. Weller, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 43.
- <sup>15</sup> A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, **2001**, 51, 2, 799-890.
- <sup>16</sup> D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, "Quantum Dot Heterostructures", *John Wiley and Sons*, **1999**.
- <sup>17</sup> K. Tachibana, T. Someya, Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 383.
- <sup>18</sup> T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 11, 3843 – 3858.
- <sup>19</sup> D. Huang, M. A. Reschikov, H. Morkoç, *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, **2002**, 12, 1, 79 - 110.
- <sup>20</sup> C. Q. Sun, B. K. Tay, S. Li, X. W. Sun, S. P. Lau, T. P. Chen, *Mater. Phys. Mech.*, **2001**, 4, 129 – 133.
- <sup>21</sup> E. Borovitskaya, M. S. Shur, *Internat. J. High Speed Electronics and Systems.*, **2002**, Vol. 12, 1, 1 - 14.
- <sup>22</sup> M. W. Lee, H. Z. Twu, C. C. Chen, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 22, 3693 – 3695.

- 
- <sup>23</sup> I. L. Krestnikov, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, A. V. Sakharov, W. V. Lundin, A. F. Tsatsul'nikov, A. S. Usikov, Z. I. Alferov, Y. G. Musikhin, D. Gerthsen, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 155310.
- <sup>24</sup> L. E. J. Brus, *Chem. Phys.*, **1983**, 79, 5566.
- <sup>25</sup> L. E. J. Brus, *Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4403.
- <sup>26</sup> M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 183.
- <sup>27</sup> J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover Publications, New York, **1971**.
- <sup>28</sup> P. Colomban, *J. Raman Spectrosc.*, **2003**, 15(6), 8 - 16.
- <sup>29</sup> S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 965.
- <sup>30</sup> V. Y. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Delson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnokov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, *J. Appl. Phys.*, **1997**, 82, 5097.
- <sup>31</sup> A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, S. Nakamura, *J. Appl. Phys.*, **1997**, 81, 417.
- <sup>32</sup> H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, 2, 27, L1384.
- <sup>33</sup> W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, B. Goldenber, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 13460.
- <sup>34</sup> K. Shimada, T. Sota, K. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **1998**, 84, 4951.
- <sup>35</sup> S. N. Mohammad, H. Morkoç, *Progress in Quantum Electronics*, **1996**, 20, 361.
- <sup>36</sup> S. Strite, H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1992**, B10, 1237.
- <sup>37</sup> G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 2541.
- <sup>38</sup> R. Andre, J. Cibert, L. S. Dang, J. Zeman, M. Zigone, *Phys. Rev. B*, **1996**, 53, 6951.
- <sup>39</sup> D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, C. A. Burns, *Phys. Rev. B*, **1985**, 32, 1043.
- <sup>40</sup> B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, J. L. Rouviere, *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, R7069.
- <sup>41</sup> B. Daudin, G. Feuillet, F. Widmann, Y. Samson, J. L. Rouviere, N. Pelekanos, G. Fishman, *MRS Symp. Proc.*, **1998**, 482, 205.
- <sup>42</sup> F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. L. Rouviere, N. Pelekanos, *J. Appl. Phys.*, **1998**, 83, 7618.
- <sup>43</sup> F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouviere, N. Pelekanos, G. Fishman, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, R15989.
- <sup>44</sup> J. L. Rouviere, J. Simon, N. Pelekanos, B. Daudin, G. Feuillet, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 2632.

- 
- <sup>45</sup> B. Daudin, F. Widmann, J. Simon, G. Feuillet, J. L. Rouviere, N. Pelekanos, G. Fishman, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **1999**, 431, G9.2.
- <sup>46</sup> G. Salviati, O. Martinez, M. Mazzoni, F. Rossi, N. Armani, P. Gucciardi, A. Vinattieri, D. Alderighi, M. Colocci, M. A. Gonzalez, L. F. Sanz-Santacruz, J. Massies, *J. Phys. Condens. Matter*, **2002**, 14, 13329 – 13336.
- <sup>47</sup> B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, M. Leroux, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 962.
- <sup>48</sup> X.-Q. Shen, S. Tanaka, S. Iwai, Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 344.
- <sup>49</sup> H. Hirayama, Y. Aoyagi, S. Tanaka, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **1999**, 431, G9.4.
- <sup>50</sup> V. Dmitriev, K. Irvine, A. Zubrilov, D. Tsvetkov, V. Nikolaev, M. Jakobson, D. Nelson, A. Sitnikova, “Gallium Nitride and Related Materials”, edited by R. D. Dupuis, J. A. Edmond, F. A. Ponce and S. Nakamura, *MRS*, Pittsburgh, PA, **1996**.
- <sup>51</sup> S. Tanaka, S. Iwai, Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 4096.
- <sup>52</sup> S. Tanaka, H. Hirayama, S. Iwai, Y. Aoyagi, *MRS Symp. Proc.*, **1997**, 449, 135.
- <sup>53</sup> P. Ramvall, S. Tanaka, S. Nomura, P. Riblet, Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 1935.
- <sup>54</sup> P. Ramvall, P. Riblet, S. Nomura, Y. Aoyagi, S. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 3883
- <sup>55</sup> T. J. Goodwin, V. L. Leppert, H. Risbud, I. M. Kennedy, H. W. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 3122.
- <sup>56</sup> N. Preschilla, S. Major, N. Kumar, I. Samajdar, R. S. Srinivasa, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 1861.
- <sup>57</sup> H. Winkler, A. Birkner, V. Hagen, I. Wolf, R. A. Fischer, R. Schmechel, H. v. Seggern, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1444 - 1448.
- <sup>58</sup> H. Winkler, R. A. Fischer, R. Schmechel, H. von Seggern, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2000**, 581, 417 - 422.
- <sup>59</sup> H. Winkler, A. Devi, A. Manz, A. Wohlfart, W. Rogge, R. A. Fischer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2000**, 177, 27 - 35.
- <sup>60</sup> H. Parala, A. Devi, W. Rogge, A. Birkner, R. A. Fischer, *J. Phys. IV France*, **2001**, 11, 473 - 479.
- <sup>61</sup> H. Parala, A. Devi, A. Birkner, R.A. Fischer, *Electrochemical Society Proceedings*, **2001**, 13, 429 - 436.
- <sup>62</sup> G. Chaplais, K. Schlichte, O. Stark, R. A. Fischer, S. Kaskel, *Chem. Commun.*, **2003**, 730 - 731.
- <sup>63</sup> J. F. Janic, R. L. Wells, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2708.

- 
- <sup>64</sup> K. E. Gonsalves, S. R. Rangarajan, G. Carlson, J. Kumar, K. Yang, M. Benaissa, M. J. Yacaman, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 15, 2175 – 2177.
- <sup>65</sup> J. F. Janic, R. L. Wells, J. L. Coffey, J. V. St. John, W. T. Pennington, G. L. Schimek, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1613 - 1622.
- <sup>66</sup> J. L. Coffey, M. A. Johnson, L. Zhang, R. L. Wells, *Chem. Mater.*, **1991**, 9, 2671.
- <sup>67</sup> O. I. Micic, S. P. Ahrenkiel, D. Bertram, A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 478.
- <sup>68</sup> J. Zhang, L. D. Zhang, X. F. Wang, C. H. Liang, X. S. Peng, Y. W. Wang, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 13, 5714 – 5717.
- <sup>69</sup> Q. M. Cheng, O. Stark, F. Stowasser, A. Wohlfart, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2470 - 2474.
- <sup>70</sup> C. C. Chen, C. C. Yeh, C. H. Chen, M. Y. Yu, H. L. Liu, J. J. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, J. Y. Peng, Y. F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2791 – 2798.
- <sup>71</sup> A. Wohlfart, A. Devi, E. Maile, R. A. Fischer, *Chem. Comm.*, **2002**, 998 - 999.
- <sup>72</sup> J. A. Jegier, S. McKernan, A. P. Purdy, W. L. Gladfelder, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1003 – 1010.
- <sup>73</sup> J. Wang, L. Grocholl, E. G. Gillan, *Nano Lett.*, **2002**, 2, No. 8, 899 – 902.
- <sup>74</sup> S. H. Lee, Y. H. Mo, K. S. Nahm, E.-K. Suh, K. Y. Lim, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2002**, No. 1, 148 - 151.
- <sup>75</sup> Wei-Qiang Han, A. Zettla, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, No. 2, 303 - 305.
- <sup>76</sup> Hwa-Mok Kim, Yong-Hoon Cho, Tae Won Kang, *Adv. Materials*, **2003**, 15, No. 3, 232 – 235.
- <sup>77</sup> E. A. Stach, P. J. Pauzauskie, T. Kuykendall, J. Goldberger, R. He, P. Yang, *Nano Lett.*, **2003**, 3, No. 6, 867 – 869.
- <sup>78</sup> T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. Lee, Y. Zhang, J. Goldberger, P. Yang, *Nano Lett.*, **2003**, 3, No. 8, 1063 – 1066.
- <sup>79</sup> J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H.-J. Choi, P. Yang, *Nature*, **2003**, 422, 599 – 602.
- <sup>80</sup> J. E. Jørgensen, J. M. Jakobsen, J. Z. Jiang, L. Gerward, J. S. Olsen, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 920 – 925.
- <sup>81</sup> K. Sardar, C. N. R. Rao, *Adv. Materials*, **2004**, 16, No. 5, 425 – 429.
- <sup>82</sup> X. Han, Z. Chen, D. Li, J. Wu, J. Li, X. Sun, X. Liu, P. Han, X. Wang, Q. Zhu, Z. Wang, *Journal of Crystal Growth*, accepted 20 February **2004**.
- <sup>83</sup> T. Y. Kim, S. H. Lee, Y. H. Mo, H. W. Shim, K. S. Nahm, E.-K. Shu, G. S. Park, *Korean J. Chem. Eng.*, **2004**, 21, 257 – 261.

- 
- <sup>84</sup> J. Brown, F. Wu, P. M. Petroff, J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, No. 5, 690 - 692.
- <sup>85</sup> V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature*, **1994**, 370, 354.
- <sup>86</sup> M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *J. Cryst. Growth*, **1994**, 145, 714.
- <sup>87</sup> M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 173.
- <sup>88</sup> X. Li, J. R. Fryer, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, **1994**, 1715.
- <sup>89</sup> W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science*, **2002**, 295, 2425.
- <sup>90</sup> F. Hakimi, M. G. Bawendi, R. Tumminelli, J. R. Haavisto, *U.S. Patent 5 260 957*, **1993**.
- <sup>91</sup> D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen, *Nature*, **1997**, 389, 699.
- <sup>92</sup> J. D. Klein, R. D. Herrick, D. Palmer, M. J. Sailor, C. J. Brumlik, C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 902.
- <sup>93</sup> A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49.
- <sup>94</sup> A. Henglein, M. Gutierrez, C. H. Fisher, *Ber. Bunsen-Ges., Phys. Chem.*, **1984**, 88, 170.
- <sup>95</sup> A. Henglein, A. Fojtik, H. Weller, *Ber. Bunsen-Ges., Phys. Chem.*, **1987**, 91, 441.
- <sup>96</sup> K. N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, S. Morooka, *Nature*, **1992**, 358, 48.
- <sup>97</sup> G. Sberveglieri, L. E. Depero, M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, P. Nelli, C. Perego, L. Sangaletti, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 334.
- <sup>98</sup> J. Schalwig, G. Müller, O. Ambacher, M. Stutzmann, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2001**, 185, 1, 39 – 45.
- <sup>99</sup> E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *Nature*, **1981**, 289, 158.
- <sup>100</sup> B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8720.
- <sup>101</sup> M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science*, **1998**, 281, 2013.
- <sup>102</sup> C. W. Warren, S. Nie, *Science*, **1998**, 281, 2016.
- <sup>103</sup> Novartis Pharma AG Basel, *private communication*, **2004**.
- <sup>104</sup> Joachim Bohm, „Realstruktur von Kristallen“, *Schweizerbart*, **1995**.
- <sup>105</sup> D. Brandon, W. D. Kaplan, „Microstructural Characterization of Materials“, *Wiley*, **1999**.
- <sup>106</sup> M. Haugk, J. Elsner, Th. Frauenheim, T. E. M. Staab, C. D. Latham, R. Jones, H. S. Leipner, T. Heine, G. Seifert, M. Sternberg, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2000**, 217, 473 – 511.
- <sup>107</sup> P. Ruterana, G. Nouet, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2001**, 1, 177 – 228.
- <sup>108</sup> Y. G. Wang, J. Zou, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, G. Li, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2003**, 6, G34 – G36.
- <sup>109</sup> H. Morkoç, *Materials Science and Engineering*, **2001**, R 33, 135 – 207.
- <sup>110</sup> M. Lefeld-Sosnowska, I. Frymark, *J. Appl. Phys.*, 2001, 34, A148 – A150.
- <sup>111</sup> J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, *Solid State Commun.*, **1995**, 93, 467.

- 
- <sup>112</sup> K. Saarinen, T. Laine, S. Kuisma, J. Nissilä, P. Hautojärvi, L. Dobrzynski, J. M. Baranoswski, K. Pakula, R. Stepniewski, M. Wojdak, A. Wyszomolek, T. Suski, M. Leszcynski, I. Grzegory, S. Porowski, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 3030.
- <sup>113</sup> J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 503.
- <sup>114</sup> T. Mattila, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B*, **1997**, 55, 9571.
- <sup>115</sup> E. R. Glaser, T. A. Kennedy, K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill, J. A. Freitas jr., M. Asif Khan, D. T. Olson, J. N. Kuznia, D. K. Wickenden, *Phys. Rev B*, **1995**, 51, 13326.
- <sup>116</sup> T. Ogino, M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1980**, 19, 2395.
- <sup>117</sup> D. M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B. L. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprohm, H. Amano, I. Akasaki, *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, 16702.
- <sup>118</sup> J. K. Sheu, G. C. Chi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, 14, R657 – R702.
- <sup>119</sup> S. Strite, H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1992**, 10, 1237.
- <sup>120</sup> F.J.S. Sanchez, F. Calle, M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Munoz, C.H. Molloy, D.J. Somerford, F.K. Koschnick, K. Michael, J.-M. Spaeth, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **1998**, 3, 19.
- <sup>121</sup> I. Gorczyca, A. Svane, N. E. Christensen, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 11, 8147 – 8157.
- <sup>122</sup> L. E. Ramos, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 075209.
- <sup>123</sup> C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, *Materials Science Forum*, **1997**, Vols. 258 – 263, 19 – 26.
- <sup>124</sup> Z. Liliental-Weber et al., "Structural Defects in Heteroepitaxial and Homoepitaxial GaN," *MRS Symp. Proc.*, **1996**, 395, 351.
- <sup>125</sup> F.A. Ponce, "Defects and Interfaces in GaN Epitaxy," *MRS Bulletin*, **1997**, 22, 51.
- <sup>126</sup> F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Götz, P. J. Wright, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 57.
- <sup>127</sup> J. Elsner, R. Jones, M. I. Heggie, P. K. Sitch, M. Haugh, T. fraunheim, S. Öberg, P. R. Briddon, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 12571.
- <sup>128</sup> Z. Liliental-Weber, *Semiconductor And Semimetals*, **1999**, Vol. 57, 129-156.
- <sup>129</sup> W. Qian, G. S. Rohrer, M. Skowronski, K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 2284.
- <sup>130</sup> P. Vennegues, B. Beaumont, M. Vaille, P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 2434.
- <sup>131</sup> Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimor, J. Washburn, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 2835.
- <sup>132</sup> C. Stampfl, C. G. Van De Walle, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, R15052.

- 
- <sup>133</sup> G. Salviatti, M. Albrecht, C. Zanotti-Fregonara, N. Armani, M. Mayer, Y. Shreter, M. Guzzi, Y. V. Melnik, K. Vassilevski, V. A. Dmitriev, H. P. Strunk, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **1999**, 171, 325.
- <sup>134</sup> G. Nouet, P. Ruterana, H. Tampo, H. Asahi, *J. Phys. Condens. Matter*, **2002**, 14, 12697 – 12702.
- <sup>135</sup> L. T. Romano, J. E. Northrup, M. A. O’Keefe, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2394 (1996).
- <sup>136</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 76, 8189.
- <sup>137</sup> S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyohu, Y. Sguimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, L74.
- <sup>138</sup> P. Perlin, C. Jauberthie-Carrilon, J.P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, A. Ploian, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 83.
- <sup>139</sup> A. Muñoz, K. Kunc, *Phys. Rev. B*, **1991**, 44, 10372.
- <sup>140</sup> H. Selke, V. Kirchner, H. Heinke, S. Einfeldt, P. L. Ryder, D. Hommel, *J. Crystal Growth*, **2000**, 208, 57 64.
- <sup>141</sup> A. V. Davydov, W. J. Boettinger, U. R. Kattner, T. J. Anderson, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2001**, 188, 1, 407 – 410.
- <sup>142</sup> W. J. Meng, I. Akasaki, H. Amano, T. L. Tansley, “Properties of Group III Nitrides”, *INSPEC*, London **1994**.
- <sup>143</sup> J. B. MacChesney, P. M. Bridenbaugh, P. B. O’Connor, *Mater. Res. Bull.*, **1970**, 5, 783.
- <sup>144</sup> S. Porowski, *Mater. Sci. Eng.*, **1997**, B44, 407 - 413.
- <sup>145</sup> S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 1 – 13.
- <sup>146</sup> Yu Goldberg in „Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe“, *John Wiley & Sons, Inc.*, **2001**, 31 - 47.
- <sup>147</sup> J. A. V. Vechten, *Phys. Rev. B*, **1973**, 7, 1479.
- <sup>148</sup> V. Bougrov, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, A. Zubrilov, “Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe”, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, **2001**, 1 - 30.
- <sup>149</sup> Q. Guo, A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, 2453 - 2456.
- <sup>150</sup> V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, *Phys. Stat. Solidi (b)*, **2002**, 229, R1.
- <sup>151</sup> S. Porowski, I. Grzegory, J. Jun, „High Pressure Chemical Synthesis“, *Elsevier*, **1989**, 21.
- <sup>152</sup> H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 413 – 416.

- 
- <sup>153</sup> M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, F. J. DiSalvo, *Crystal Growth & Design*, **2001**, Vol.1, 2, 119 – 122.
- <sup>154</sup> A. P. Purdy, R. J. Jouet, C. F. George, *Crystal Growth & Design*, **2002**, 2, No. 2, 141 – 145.
- <sup>155</sup> F. Ullmann, „Enzyklopädie der Technischen Chemie“, *Verlag Chemie*, Weinheim, **1985**, 10, S. 257.
- <sup>156</sup> J. Parker, „The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy“, *Plenum Press*, New York, **1985**.
- <sup>157</sup> H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, 15, 327.
- <sup>158</sup> S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 965.
- <sup>159</sup> B. Gil, „Group III Nitride Semiconductor Compounds - Physics and Applications“, *Clarendon Press*, **1998**.
- <sup>160</sup> J. I. Pankove, T. D. Moustakas, „Gallium Nitride (GaN) I“, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 57, *Academic Press*, **1999**.
- <sup>161</sup> W. Seifert, G. Fitzl, E. Butter, *J. Cryst. Growth*, **1981**, 52, 257.
- <sup>162</sup> S. A. Rushworth, J. R. Brown, D. J. Houlton, A. C. Jones, V. Roberts, J. S. Roberts, G. W. Critchlow, *Adv. Mater. Opt. Elec.*, **1996**, 6, 119.
- <sup>163</sup> H. S. Park, S. D. Waezsada, A. H. Cowley, H. W. Roesky, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2251 - 2257.
- <sup>164</sup> D. M. Hoffman, S. P. Rangarajan, S. D. Athavale, D. J. Economou, J. R. Liu, Z. Zheng, W. K. Chu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1996**, 14 (2), 306.
- <sup>165</sup> J. McMurrin, D. Dai, K. Balasubramanian, C. Steffek, J. Kouvetakis, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6638.
- <sup>166</sup> A. Miehr, Dissertation, Technische Universität München, **1996**.
- <sup>167</sup> W. Rogge, Dissertation, Universität Bochum, **2000**.
- <sup>168</sup> R. A. Fischer, A. Miehr, O. Ambacher, T. Metzger, E. Born, *J. Cryst. Growth*, **1997**, 170, 139.
- <sup>169</sup> A. Devi, H. Sussek, H. Pritzkow, M. Winter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 12, 2127.
- <sup>170</sup> A. Devi, W. Rogge, R. A. Fischer, F. Stowasser, H. Sussek, H. W. Becker, J. Schäfer, J. Wolfrum, *J. Phys. IV*, **1999**, 9, 589.
- <sup>171</sup> A. Devi, W. Rogge, A. Wohlfart, F. Hipler, H. W. Becker, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Deposition*, **2000**, 6, 245.

- 
- <sup>172</sup> A. Wohlfart, A. Devi, W. Rogge, R. A. Fischer, J. Schäfer, J. Wolfrum, M. D. Allendorf, C. F. Melius, *Proc. Electrochem. Soc.*, **2000**, 13, 697.
- <sup>173</sup> H. Winkler, A. Devi, A. Manz, W. Rogge, A. Wohlfart, R. A. Fischer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2000**, 177, 27.
- <sup>174</sup> D. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1918**, 98 – 100.
- <sup>175</sup> A. Kochendörfer, *Z. Kristallogr.*, **1937**, 97, 469 – 475.
- <sup>176</sup> W. H. Hall, G. K. Williamson, *Acta Metall.*, **1953**, 1, 22 - 31.
- <sup>177</sup> B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **1950**, 21, 595.
- <sup>178</sup> C. E. Krill, R. Haberkorn, R. Birringer, “Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology”, *Academic Press*, **2000**, 2, 155-211.
- <sup>179</sup> R. L. Snyder, J. Fiala, H. J. Bunge, „Defect and Microstructure Analysis by Diffraction“, IUCR Monographs on Crystallography, *Oxford University Press*, **1999**, 10.
- <sup>180</sup> IUCR Newsletter, „XRD Line Profile Analysis“, *Commission on Powder Diffraction*, **2002**, 28.
- <sup>181</sup> V. Haas, R. Birringer, *Nanostruc. Mater.*, **1992**, 1, 492.
- <sup>182</sup> C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, **1976**, 47, 2200.
- <sup>183</sup> F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci.*, **1949**, 228, 492.
- <sup>184</sup> E. F. Bertaut, *Acta crystallogr.*, **1950**, 3, 14.
- <sup>185</sup> R. W. Cheary, A. A. Coelho, *J. Appl. Cryst.*, **1992**, 25, 109 – 121.
- <sup>186</sup> R. W. Cheary, A. A. Coelho, *J. Appl. Cryst.*, **1998**, 31, 851 – 861.
- <sup>187</sup> R. W. Cheary, A. A. Coelho, *J. Appl. Cryst.*, **1998**, 31, 862 – 868.
- <sup>188</sup> H. P. Klug, L. P. Alexander, „X-ray diffraction procedures“, J. Wiley and Sons Inc., **1974**, 2<sup>nd</sup> edition.
- <sup>189</sup> J. Härtwig, G. Hölzer, J. Wolf, E. Förster, *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 539 – 548.
- <sup>190</sup> A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc.*, **1948**, A62, 382.
- <sup>191</sup> B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **1952**, 23, 497.
- <sup>192</sup> B. E. Warren, „X-Ray Diffraction“, Dover, New York, **1990**, Chap.13.
- <sup>193</sup> A. J. C. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, **1942**, A180, 277.
- <sup>194</sup> J. W. Christian, *Acta Cryst.*, **1954**, 7, 415.
- <sup>195</sup> H. M. Rietveld, „The Rietveld Method“, ed. R. A. Young, *Oxford Univ. Press*, **1995**.
- <sup>196</sup> R. Haberkorn, „FORMFIT – A Program for Calculating Microstructure from X-Ray Patterns“, Germany, **1998**.
- <sup>197</sup> O. Lagerstedt, B. Monemar, *J. Appl. Phys.*, **1974**, 45, 2266.
- <sup>198</sup> R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, M. Ilegems, *Phys. Rev. B*, **1971**, 4, 1211 - 1218.

- 
- <sup>199</sup> B. Monemar, *J. Phys: Condens. Matter*, **2001**, 13, 7011 – 7026.
- <sup>200</sup> A. H. Cowley, C. J. Carmalt, R. D. Culp, R. A. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 1453.
- <sup>201</sup> R. A. Fischer, H. Sussek, A. Miehr, H. Pritzkow, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 548, 73.
- <sup>202</sup> R. A. Fischer, A. Miehr, H. Sussek, H. Pritzkow, E. Herdtweck, J. Müller, O. Ambacher, T. Metzger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 285.
- <sup>203</sup> R. A. Fischer, A. Miehr, E. Herdtweck, M. R. Mattner, O. Ambacher, T. Metzger, E. Born, S. Weinkauff, C. R. Pulham, S. Parsons, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1353.
- <sup>204</sup> A. C. Frank, Dissertation Universität Heidelberg, **1998**.
- <sup>205</sup> H. Sussek, F. Stowasser, H. Pritzkow, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 455-461.
- <sup>206</sup> A. C. Frank, F. Stowasser, C. R. Miskys, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3512-3513.
- <sup>207</sup> A. C. Frank, F. Stowasser, O. Stark, H. T. Kwak, H. Sussek, A. Rupp, H. Pritzkow, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer, *Adv. Mater. Opt. Elec.*, **1998**, 8, 135-146.
- <sup>208</sup> A. C. Frank, F. Stowasser, C. R. Miskys, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **1998**, 165, 239-241.
- <sup>209</sup> A. Manz, A. C. Frank, F. Stowasser, R. A. Fischer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1998**, 501, 15 - 20.
- <sup>210</sup> R. A. Fischer, A. C. Frank, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 691-694.
- <sup>211</sup> M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, T. Kajiwara, S. Sarayama, F. J. DiSalvo, *Crystal Growth & Design*, **2002**, 2, 1, 55 – 58.
- <sup>212</sup> Z. Liliental-Weber et al., *J. Electr. Mat.*, **1996**, 25, 9, 1545–1550.
- <sup>213</sup> R. Birringer, M. Hoffmann, P. Zimmer, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 88, 206104.
- <sup>214</sup> Q. Jiang, L. H. Liang, D. S. Zhao, *J. Phys. Chem B*, **2001**, 105, 27, 6275 – 6277.
- <sup>215</sup> V. Perebeinos, S. W.Chan, F. Zhang, *Solid State Communications*, **2002**, 123, 295 – 297.
- <sup>216</sup> A. F. Wright, *J. Appl. Phys.*, **1997**, 82, 2833.
- <sup>217</sup> G. S. Cargill III, J. Angilello, K. L. Kavanagh, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, 1748.
- <sup>218</sup> C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 2577.
- <sup>219</sup> C. G. Van de Walle, *Physical Review B*, **2003**, 68, 165209.
- <sup>220</sup> T. Mattila, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 16676 - 16682.
- <sup>221</sup> B. K. Meyer, U. Leib, A. Hofstaetter, C. Krummel, D. Kohl, *Materials Science Forum*, **1997**, Vols. 258 – 265, 1473 - 1478.
- <sup>222</sup> L. Binet, D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solid*, **1998**, 59, 8, 1241 – 1249.

- 
- <sup>223</sup> M. Palczewska, B. Suchanek, R. Dwilinski, K. Pakua, A. Wagner, M. Kaminska, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **1998**, 3, 45.
- <sup>224</sup> B. K. Meyer, *Semiconductor And Semimetals*, **1999**, 57, 371-406.
- <sup>225</sup> E. R. Glaser, W. E. Carlos, G. C. B. Braga, J. A. Freitas, W. J. Moore, B. V. Shanabrook, R. L. Henry, A. E. Wickenden, D. D. Koleske, H. Obloh, P. Kozodoy, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 085312.
- <sup>226</sup> G. D. Watkins, M. Linde, P. W. Mason, H. Przybylinska, C. Bozdog, S. J. Uftring, V. Härle, F. Scholz, W. L. Choyke, G. A. Slack, *Materials Science Forum*, **1997**, Vols. 258 – 263, 1087 - 1092.
- <sup>227</sup> K. H. Chow, G. D. Watkins, A. Usui, M. Mizuta, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 13, 2761 - 2764.
- <sup>228</sup> O. O. Parenago, Y. N. Pushkar, A. O. Turakulova, G. P. Muraveva, E. V. Lunina, *Kinetics and Katalysis*, **1998**, 39, 2, 268 – 273.
- <sup>229</sup> M. Linde et al., *Phys Rev. B.*, **1997**, 55, R10177.
- <sup>230</sup> O. Hee Han, H. Kyung, C. Timken, E. Oldfield, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89 (10), 6046-6052.
- <sup>231</sup> D. Massiot, R. Revel, C Magnenet, D. Bazin, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **2000**, 16, 103 – 108.
- <sup>232</sup> S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 15, 1243 - 1256.
- <sup>233</sup> O. Madelung, *Semiconductors-Basic Data*, *Springer Verlag*, **1996**.
- <sup>234</sup> J. Simon, E. Martinez-Guerrero, C. Adelman, G. Mula, B. Daudin, G. Feuillet, H. Mariette, N. T. Pelekanos, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2001**, 224, 1, 13 – 16.
- <sup>235</sup> J. Neugebauer, G.G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 503.
- <sup>236</sup> P. R. Berger, “Handbook of Thin Film Process Technology”, *IOP Publishing Ltd.*, **1995**.
- <sup>237</sup> F. A. Lindemann, *Phys. Z.*, **1910**, 11, 609.
- <sup>238</sup> J. M. Ziman, „Principles of the Theory of Solids“, *Cambridge Univ Press*, **1972**, 2<sup>nd</sup> ed., 65.
- <sup>239</sup> B. T. M. Willis, A. W. Pryor, „Thermal Vibrations in Crystallography“, *Cambridge Univ. Press*, **1972**, 2<sup>nd</sup> ed., 65.
- <sup>240</sup> A. G. Guy, J. J. Hren, „Elements of Physical Metallurgy“, *Addison-Wesley*, **1974**, 3<sup>rd</sup> ed., 267 – 268.
- <sup>241</sup> C. S. Barrett, T. B. Massalski, „Structure of Metals“, *Pergamon*, **1980**, 3<sup>rd</sup> ed., Chap. 14.
- <sup>242</sup> H. S. Rosenbaum, „Microstructures Of Irradiated Materials“, *Treatise On Materials Science And Technology*, *Academic Press*, **1975**, 7.

- 
- <sup>243</sup> M. Hart, *J. Cryst. Growth*, **1981**, 21, 245.
- <sup>244</sup> J. Kuběna, V. Holy, *J. Appl. Cryst.*, **1985**, 21, 245.
- <sup>245</sup> A. G. Guy, J. J. Hren, „Elements of Physical Metallurgy“, *Addison-Wesley*, **1974**, 3<sup>rd</sup> ed., Chap. 3.
- <sup>246</sup> V. Stojonoff, V. A. Pimentel, D. A. Bulla, W. E. Castro jr., S. Hahn, F. A. Ponce, „Semiconductor Silicon“, *Electrochem. Soc.*, **1986**.
- <sup>247</sup> W. Schäfer, G. Terlecki, „Halbleiterprüfung: Licht und Rasterelektronenmikroskopie“, *Hüthig*, **1986**.
- <sup>248</sup> J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, „Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis“, *Plenum Press*, **1992**, 2<sup>nd</sup> ed.
- <sup>249</sup> J. C. H. Spence, „Experimental High-Resolution Electron Microscopy“, *Clarendon Press*, **1981**.
- <sup>250</sup> H. Bethge, J. Heydenreich, „Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik“, *Springer*, **1982**.
- <sup>251</sup> D. B. Williams, C. B. Carter, „Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science“, *Plenum Press*, **1996**.
- <sup>252</sup> A. R. Lang, „Characterisation of Crystal Growth defects by X-ray methods“, *Plenum Press*, **1979**.
- <sup>253</sup> D. C. Miller, G. A. Rozgonyi, „Handbook on Semiconductors“, *North Holland Publ. Comp.*, **1980**, Vol 3.
- <sup>254</sup> K. H. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, 1140.
- <sup>255</sup> K. Sangwai, „Etching of Crystals Theory, Experiment, and Application“, *Defects in Solids, North Holland Publ. Comp.*, **1987**.
- <sup>256</sup> S. Kaiser, H. Preis, W. Gebhardt, O. Ambacher, H. Angerer, M. Stutzmann, A. Rosenauer, D. Gerthsen, *Jap. J. Appl. Phys.*, **1998**, 37, 84.
- <sup>257</sup> C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser, R. F. Davis, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 17745.

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Vorname, Name: Frank Stowasser  
Anschrift: Bahnhofstraße 38  
76767 Hagenbach  
Geburtsdatum: 22.3.1968  
Geburtsort: Weißenhorn/Bayern  
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Eltern: Hans Ernst Stowasser, Mälzer  
Magdalena Stowasser, geb. Vogel, Hausfrau

### Schulbildung

1974 - 1980 Grund- und Hauptschule Holzheim  
1980 - 1984 Staatliche Realschule Neu-Ulm  
1984 - 1987 Technisches Gymnasium Robert Bosch Ulm  
Abschluß: Abitur

### Hochschulausbildung

1987 - 1989 Universität Ulm, Fachrichtung Chemie  
1989 - 1996 Studium der Mineralogie an der Ruprechts-Karls-Universität  
Heidelberg.  
7.1992 Diplom-Mineralogen-Vorprüfung  
1995 - 1996 Diplomarbeit am Mineralogischen Institut Abteilung Kristallographie  
bei Herrn Prof. Dr. W. Eysel in Heidelberg; Thema: „Phasen und  
Phasenbeziehungen im ternären System MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“.  
1.1996 Diplom-Mineralogen-Hauptprüfung  
10.1996 - 4.1997 Werkstudent bei Philips AXR in Almelo/Niederlande. Schwerpunkt:  
Röntgenstrukturanalyse.

- 
- ab 6.1997           Dissertation am Anorg.-Chem. Institut in Heidelberg bei Herrn Prof. Dr. R. A. Fischer; Thema: „Strukturelle Charakterisierung von Galliumnitrid-Nanopartikeln“.
- seit 5.1998           Fortführung der Dissertation am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität-Bochum bei Herrn Prof. Dr. R. A. Fischer.

### Beruflicher Werdegang

- 12.2000 - 9.2003    Röntgenapplikationslabor Bruker AXS Karlsruhe; Anstellung als Applikateur.
- seit 10.2003        Novartis Pharma AG, Technical R&D, Drug Substance Analytic, Basel, Schweiz.

---

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich erkläre hiermit, daß ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Frank Stowasser