



1

Einleitung

„for the invention of efficient blue light-emitting diodes, which has enabled bright and energy-saving white light sources“^[1]

Mit dieser Begründung verlieh das Nobelpreiskomitee 2014 den Nobelpreis für Physik an zwei Physiker und einen Elektroingenieur.^[1] Diesen war die Entwicklung der ersten hellen blauen Leuchtdiode (LED) gelungen. Möglich war dies durch die optimierte Darstellung von hochkristallinem, defektfreiem Galliumnitrid (GaN).^[2-4] Die stetige Weiterentwicklung ermöglichte ebenso die Herstellung der ersten weißen LED. Neben GaN kommen in diesen auch weitere Nitride zum Einsatz. Viele dieser, aus Metall-Kationen und Nitrid (N^{3-})-Anionen zusammengesetzten Verbindungen sind erst seit kurzem zugänglich. Nichtsdestotrotz sind sie bereits jetzt essentielle Bestandteile vieler moderner, optoelektronischer Geräte.^[5,6] Neben dem Bereich der Optoelektronik gewinnen Nitride derzeit zum Beispiel in der Katalyse^[7,8] und Mikroelektronik^[9] zunehmend an Bedeutung. Weiterhin kommen sie in Oberflächenhärtung zum Einsatz und dienen als Hartstoffe, Hochtemperatur- und feuerfeste Keramikwerkstoffe. Weiter gelten sie als potentielle Materialien für Hochleistungsbatterien^[10,11] sowie Gasspeicherung.^[12]

Konventionelle Syntheserouten für Metallnitride sind Hochtemperatur-Synthesen wie die Ammonolyse von Oxiden (1), die direkte Nitridierung von Metallen (2) und die Metathesereaktion zwischen Metallhalogeniden und Li_3N (3) (Abb. 1.1). Die beiden ersten Ansätze benötigen zur kompletten Ammonolyse (1) beziehungsweise zur Aktivierung des stabilen N_2 -Moleküls hohe Temperaturen von 450 bis über 1000 °C.^[13] Die Reaktion eines Metallhalogenids mit Li_3N zur Darstellung von Nitriden wird thermisch initiiert und ist selbst oft so exotherm, dass Temperaturen über 600 °C entstehen, und die Reaktion gar explosiv ablaufen kann. Ein generelles Problem bei der Synthese von Metallnitriden sind bislang mögliche Kontaminationen durch leichte Elemente wie Kohlenstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff.

Neben der industriellen Bedeutung der Metallnitride in Form des Volumenmaterials gewinnen diese auch zunehmend in Form von Nanopartikeln (NP) an Interesse. Die etablierte Definition von Nanopartikeln, abgeleitet vom griechischen „Nanos“ für Zwerg, bezeichnet in der heuti-

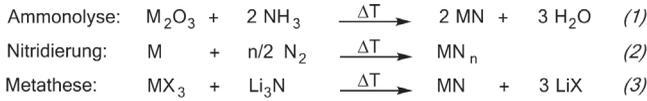


Abbildung 1.1: Standardsynthesen für Nitride: Ammonolyse (1), Nitridierung (2) sowie Metathesereaktion (3).

gen wissenschaftlichen Literatur Partikel, welche eine Abmessung kleiner 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) aufweisen. Diese „Nanowelt“ stellt den Übergang zwischen einzelnen Atomen (Größenordnung von $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$) und dem dreidimensional-unendlichen Festkörper dar. Hierdurch grenzen sich auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser NP vom entsprechenden Volumenmaterial ab.^[14]

Die einleitend erwähnten optischen Eigenschaften von Nitriden können solch ein Beispiel darstellen. Voraussetzung hierfür ist ein hohes Maß an Kristallinität. Möglich ist schließlich die Verwendung als sogenannte Quantenpunkte (engl.: „Quantum Dots“, QDs). Hierbei handelt es sich um nanoskopische, im Idealfall nulldimensionale Halbleiterstrukturen. Die geringe Größe solcher Partikel führt zur Einschränkung der Elektronenbewegung innerhalb der Nanopartikel. Dadurch lassen sich elektronische und optische Eigenschaften von Quantenpunkten über die Partikelgröße quasi maßschneidern.^[15] So kann über die Partikelgröße beispielsweise die Farbe solcher Materialien definiert werden.^[14]

Durch ein erhöhtes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis kann die Darstellung von Nitridnanopartikel in der Katalyse ebenfalls unter dem Augenmerk der Material- und Kostenersparnis erfolgen.^[16,17] Viele potentielle Anwendungen setzen ohnehin das Vorliegen nanostrukturierter Nitride von vornherein voraus. Hierzu zählen beispielsweise die Verwendung als Kondensatorschichten oder als Materialien für die Oberflächenveredelung.^[18,19] Weiter werden sie als potentielle Kandidaten für Elektrodenmaterialien in Batterien und Brennstoffzellen sowie für die Entwicklung neuer Permanentmagneten diskutiert.^[20–22]

Trotz des häufig diskutierten Potentials solcher nanoskaliger Nitride liefern bisweilen nur wenige Zugänge qualitativ hochwertige, entsprechend kleine, kristalline und phasenreine Partikel. Die oben aufgeführten Standardsynthesen sind aufgrund der hohen Temperaturen für die Darstellung von Nanostrukturen ungeeignet. Werden diese dennoch eingesetzt, sind ein unkontrolliertes Partikelwachstum und ein hoher Grad an Partikelagglomeration zu erwarten. Weiterhin sind, bedingt durch die Verwendung von sauerstoffhaltigen Vorstufen, häufig Oxidverunreinigungen in den Nitridpartikeln nachweisbar. Zur Darstellung kleiner, nicht-agglomerierter und phasenreiner Nitridnanopartikel müssen somit alternativer Syntheseansätze entwickelt werden.

Werden anstelle von Oxiden (Hochtemperatur-Ammonolyse) Metallhalogenide verwendet, kann statt gasförmigem Ammoniak flüssiger Ammoniak eingesetzt werden.^[23] Hierbei erfordert der Siedepunkt von Ammoniak von -33 °C jedoch das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen oder



den Umgang mit hohen Drücken. Tiefe Temperaturen führen zudem selten zu kristallinen Produkten. Eine weitere Möglichkeit bietet die thermische Zersetzung stickstoffreicher Vorstufen in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Oleylamin oder Ionischen Flüssigkeiten. Geeignete Vorstufen wie Silazane und Azide sind häufig toxisch, explosiv und aufwendig in ihrer Herstellung. Ferner sind verwendete Lösungsmittel stark koordinierend. Diese lassen sich nach erfolgreicher Synthese schwer abtrennen oder von der Partikeloberfläche entfernen und führen so zu einem hohen Kohlenstoffgehalt der Produktpartikel.

Eine weitere Herausforderung ist die Vermeidung der bereits erwähnten Oxidverunreinigungen, da diese einen massiven Einfluss auf die Materialeigenschaften ausüben können. Für die Synthese von Metallnitriden sind meist hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Vor- oder Zwischenstufen erforderlich. Auch die Nitridnanopartikel selbst sind häufig äußerst hydrolyseempfindlich.

Um eine Darstellung ohne Oxidationsprodukte zu realisieren, muss schließlich der Ausschluss von Umgebungsluft während der gesamten Handhabung gewährleistet werden. So kommen Schutzgas-techniken zum Einsatz, welche einen hohen präparativen Aufwand mit sich führen. Dies ist nicht nur auf die Partikelsynthese beschränkt, sondern setzt auch die Verwendung spezieller Techniken zur Charakterisierung unter inerten Bedingungen voraus. Weiter betrifft dies die verwendeten Ausgangssubstanzen sowie Lösungsmittel, welche mit Sorgfalt ausgewählt und/oder aufwendig von Wasser und Sauerstoff befreit werden müssen. So führen die Verwendung von sauerstoffhaltigen Edukten wie Metallhydroxiden oder -nitrat und sauerstoffhaltige Lösungsmittel wie Alkohole und Ether zu solchen Verunreinigen.

Motiviert durch die oben beschriebenen Herausforderungen war die Darstellung von kristallinen Nitridnanopartikeln mit geringen Kohlenstoff- und ohne Oxidverunreinigungen Ziel dieser Arbeit. Als Edukte wurden einfache, kommerziell erhältliche Metallhalogenide und als Lösungsmittel Pyridin ausgewählt. Pyridin ist selbst nicht sauerstoffhaltig und bietet über seine schwach koordinierenden Eigenschaften zum einen die Möglichkeit der Kontrolle über die Partikelnukleation. Zum anderen ist ein leichteres Entfernen von der Partikeloberfläche nach erfolgreicher Synthese möglich. Weiterhin ermöglicht Pyridin mit einem Siedepunkt von 115 °C ebenfalls einen Einfluss auf die Partikelkristallinität.

Neben der Synthese solcher Nitridnanopartikel ist die Charakterisierung der dargestellten Partikel, maßgeblich die Partikelgröße und Kristallinität Schwerpunkt dieser Arbeit. Hierzu dienen im Besonderen die Elektronenmikroskopie und Pulverdiffraktometrie sowie mit Kooperationen durchgeführte magnetische Analysen.



2

Analytische Methoden

Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert werden, soll ein Überblick über die hierin verwendeten Charakterisierungsmethoden und ein Einblick in die Präparation der Proben gegeben werden.

2.1 Elektronenmikroskopie

Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops bezeichnet den kleinstmöglichen auflösbaren Abstand zwischen zwei Punkten. Laut der Interferenztheorie von *Abbé* ist diese Auflösung durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung limitiert. Dies führt dazu, dass klassische Lichtmikroskope mit Wellenlängen zwischen 380 nm (blau) und 780 nm (rot) nur in der Lage sind, Objekte bis etwa $0,2 \mu\text{m}$ aufzulösen. Folglich können Nanomaterialien mit ihren Abmessungen unter 100 nm ($0,1 \mu\text{m}$) mit konventioneller Lichtmikroskopie nicht sinnvoll untersucht werden.

Eine Möglichkeit zur Charakterisierung von Nanomaterialien mit deutlich höherer Auflösung bietet die Verwendung von Elektronenstrahlen. Die Wellenlänge der hierin verwendeten Elektronen lässt sich nach *de Broglie* wie folgt berechnen:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \quad (2.1)$$

- h = Plancksches Wirkungsquantum
- λ = Wellenlänge
- p = Impuls
- m_0 = Ruhemasse
- v = Geschwindigkeit

Werden Elektronen in einem elektrischen Potential beschleunigt, entspricht die resultierende kinetische Energie der Elektronen der Energie dieses Potentials:



$$eU = \frac{m_0 v^2}{2} \quad (2.2)$$

$e =$ Elementarladung
 $U =$ Beschleunigungsspannung

Für die Beschleunigung der Elektronen ergibt sich somit:

$$p = m_0 v = \sqrt{2m_0 eU} \quad (2.3)$$

Unter Berücksichtigung der *de Broglie* Beziehung (2.1) folgt für die beschleunigten Elektronen ein inverser Zusammenhang zwischen Wellenlänge und angelegter Beschleunigungsspannung:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}} \quad (2.4)$$

Aus der Theorie von *Abbé* folgt, dass die Auflösung des Elektronenmikroskops mit abnehmender Wellenlänge steigt, und folglich mit Erhöhung der Beschleunigungsspannung ein besseres Auflösungsvermögen erreicht werden kann (vgl. Tabelle 2.1). Elektronenmikroskope werden häufig mit über 100 kV betrieben ($v_{e^-}(100 \text{ kV}) \approx 0,5 c$). Für hochenergetische Elektronen ist die klassische Rechnung nicht mehr zulässig. Es müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden. Daher folgt:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2})}} \quad (2.5) \quad c = \text{Lichtgeschwindigkeit}$$

Somit ergibt sich für Elektronen, welche durch eine Spannung von 100, 200 beziehungsweise 300 kV beschleunigt wurden, folgende Wellenlängen:

Tabelle 2.1: Wellenlänge eines Elektrons bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen.

Beschleunigungsspannung U	Wellenlänge λ
100 kV	3,7 pm
200 kV	2,5 pm
300 kV	2,0 pm

Die tatsächliche Auflösung wird jedoch nicht durch die Wellenlänge der Elektronen begrenzt, sondern durch Faktoren wie Abbildungsfehler der Linsen, Instabilitäten des Elektronenmikroskops und umgebungsbedingte Störungen.

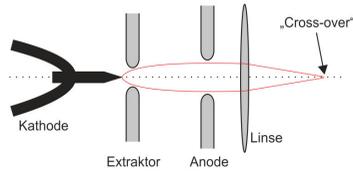


Abbildung 2.1: Aufbau einer Feldemissionskathode (modifizierte Abbildung nach^[24]).

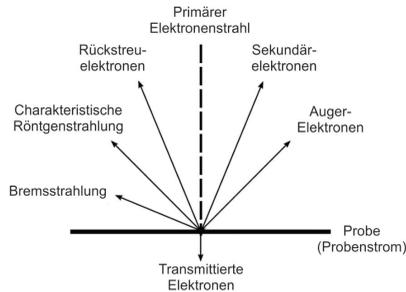


Abbildung 2.2: Mögliche Wechselwirkung von Elektronen mit Materie (modifizierte Abbildung nach^[27]).

Als **Elektronenquelle** dienen unter anderem sogenannte Feldemissionskathoden (engl.: „field emission gun“, FEG). Diese bestehen aus einer Wolframspitze mit sehr kleinem Krümmungsradius und besitzen eine ZrO_2 -Beschichtung. Quantenmechanisch betrachtet gibt es eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, dass einzelne Elektronen aus dem Kathodenmaterial austreten können. Durch Anlegen einer Extraktorspannung von etwa 3-4 kV wird die Emission der Elektronen induziert (Feldemission) und diese mittels einer Anode auf die gewünschte Energie beschleunigt (Abb. 2.1). Durch eine Linse (*Gum Lens*) wird der so erzeugte Elektronenstrahl zum ersten Mal nach Austritt aus der Kathode zusammengeführt („Cross-over“). Zusätzlich kann die FEG auf eine Temperatur von 1500-1700 °C erhitzt werden. In diesem Fall liegt eine Schottky-FEG vor. Das Erhitzen generiert zusätzlich thermische Emission. Hierbei kann ein sinnvoller Kompromiss zwischen einer hohen Elektronenausbeute und der Feinheit des Elektronenstrahls einer FEG erreicht werden.

Trifft nun ein Elektron des Elektronenstrahls auf die Probe, bestehen verschiedene Möglichkeiten der **Wechselwirkung**. Die wichtigsten sind in Abb. 2.2 schematisch aufgezeigt. Die verschiedenen Grundtypen zur Bilderzeugung beruhen schließlich auf die Verwendung verschieden wechselwirkender Elektronen.^[25,26]

Elektronen des Primärstrahls können mit der Probe in Form elastischer oder inelastischer Streuung wechselwirken. Elastische Streuung führt zu Rückstreuelektronen. Inelastische Streuung führt zur Entfernung von Elektronen aus den Probenatomen und zur Erzeugung von Sekundärelektronen. Sowohl Rückstreu- als auch Sekundärelektronen werden in der Rasterelektronenmikroskopie zur Bildgebung verwendet. Durch das Auffüllen der nach Ionisation der Probenatome vorliegenden „Elektronenlöcher“ wird Energie in Form von Röntgenquanten oder Auger-Elektronen frei. Ersteres führt zur Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung und wird in der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDXS, Kapitel 2.4.2) zur Informationsgewinnung genutzt. Bremsstrahlung entsteht während der Impulsänderung der Elektronen im Coulombfeld der Atomkerne in der Probe und führt zum Untergrund in EDX-Spektren. Alternativ können die Primärelektronen die Probe durchstrahlen. Dies kann unter elastischer oder inelastischer Beugung geschehen. Die gebeugten Elektronen dienen als Signal für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM).

Der Typ mit der größten Analogie zum konventionellen Durchlichtmikroskop ist dabei das **Transmissionselektronenmikroskop**. Dieses nutzt zur Bildgebung die transmittierten Elektronen. Obwohl die theoretische Auflösung nicht erreicht werden kann, ist das Auflösungsvermögen gegenüber einem Lichtmikroskop etwa um den Faktor 1000 erhöht. Heutige Elektronenmikroskope besitzen dank spezieller Korrektoren mittlerweile ein Auflösungsvermögen unter einem Ångström.^[28] Ebenfalls der Aufbau der beiden Mikroskoparten zeigt Analogien. Ein Elektronenemitter, beispielsweise eine FEG, erzeugt einen Elektronenstrahl und dient als „Lichtquelle“. Als Linsen werden magnetische Linsen eingesetzt, welche auf der Lorentzkraft basieren und in ihrer Brennweite variabel sind. Ferner muss das Mikroskop unter Vakuum (10^{-3} bis 10^{-9} Pa) betrieben werden, um einen ungehinderten Strahlengang zu gewährleisten. Nach Beschleunigung durch die Anode werden die Elektronen von einem Kondensorsystem (Linsen und Blenden) so auf die Probe geleitet, dass die Elektronen möglichst parallel auf die Probe treffen (Abb. 2.3). Hierbei können die Primärelektronen die Probe ungehindert durchstrahlen sowie elastisch oder inelastisch an ihr gestreut werden. Durch eine Objektivlinse wird der Strahl anschließend fokussiert. Die Objektivlinse filtert die (elastisch) gestreuten Elektronen heraus, wodurch eine sogenannte Hellfeld-Abbildung erhalten wird (Abb. 2.4). Die Stärke der Streuung hängt von der Dicke der Probe und der Ordnungszahl der enthaltenen Elemente ab. Hierdurch wird im Falle amorpher Proben ein Massendickenkontrast erreicht. Die Zwischenlinse erzeugt nun zunächst ein Zwischenbild, welches über Projektionslinsen nach Wunsch vergrößert wird. Letztlich wird das Signal über eine CCD-Kamera detektiert. Seltener wird an dieser Stelle noch ein Leuchtschirm verwendet.

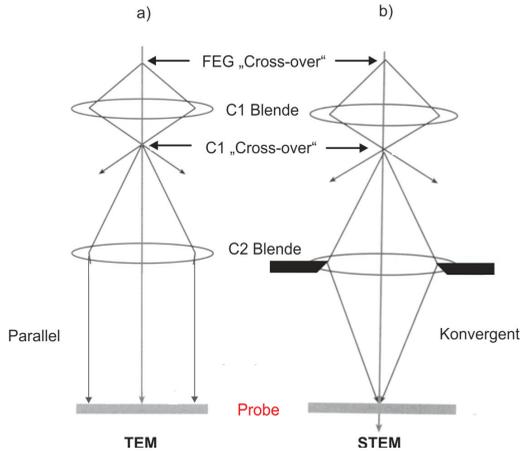


Abbildung 2.3: Änderung der Brennweite der C2-Blende zur Erzeugung eines a) parallelen oder b) konvergenten Strahls (modifizierte Abbildung nach^[25]).

Liegen kristalline Proben vor, kann es zur Interferenz der Primärelektronen kommen. Die Interferenz erfolgt gemäß der Bragg-Bedingung (Kapitel 2.4.3) und wird in der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) verwendet. So können bei Wahl einer größeren Objektivblende ebenfalls gebeugte Elektronen genutzt und ein Beugungscontrast erhalten werden. Als Folge sind Netzebenenscharen auf HRTEM-Aufnahmen zu beobachten. Gemessene Abstände können durch einen Vergleich mit Literaturdaten Aufschluss auf das vorliegende Material liefern. Ebenfalls kann durch *Fourier*-Transformation solcher HRTEM-Aufnahmen ein Beugungsbild erhalten werden. Die FT wird häufig auf Aufnahmen einzelner Nanopartikel angewendet, um weitere Aussagen über deren Kristallstruktur zu gewinnen.

Soll ein Bereich mit mehreren 100 nm Durchmesser auf seine Kristallinität hin untersucht werden, kann dies hingegen mittels **Feinbereichsbeugung** (engl.: „Selected Area Electron Diffraction“, SAED) erfolgen (Abb. 2.3). Hierfür wird die oben erwähnte Objektivblende aus dem Strahlengang entfernt und eine Feinbereichsblende eingefügt. Dies führt dazu, dass die Beugungsebene anstelle der Bildebene detektiert wird. Werden Bereiche mit einer großen Anzahl an Nanopartikeln untersucht, sind durch die statistische Anordnung der Partikel analog der Pulverdiffraktometrie, Beugungsringen zu beobachten. Diese wiederum können mit Literaturdaten verglichen werden. Somit stellt die SAED eine wertvolle komplementäre Charakterisierungsmethode zur FT und der Röntgenbeugung dar.

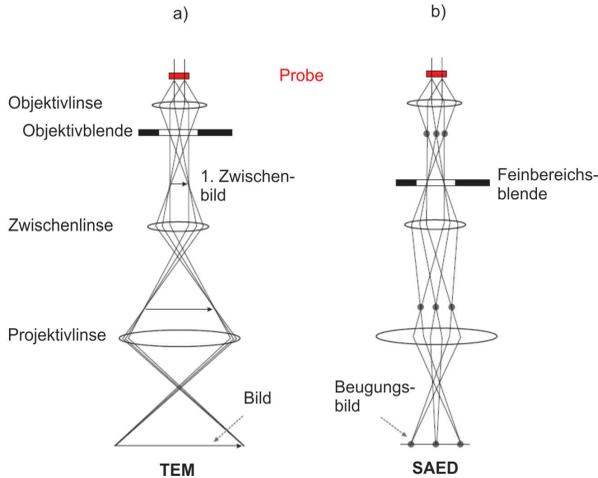


Abbildung 2.4: Strahlengang zur Erzeugung von a) TEM-Aufnahmen und b) Beugungsbildern (modifizierte Abbildung nach^[25]).

In der **STEM** wird mittels der Kondensorlinse ein konvergenter statt eines parallelen Elektronenstrahls (TEM) eingestellt (Abb. 2.3). Dieser fokussierte Strahl mit einem Sondendurchmesser von bis zu 2 \AA wird nun mittels Ablenkspulen Punkt für Punkt über die Probe bewegt. Hierdurch können orts aufgelöste Informationen gewonnen werden. Die Vergrößerung wird über die abgescannte Fläche festgelegt. Ein vergrößerndes Projektorliniensystem entfällt.

Während der Strahl über die Probe bewegt wird, kann es zu den oben genannten Wechselwirkungen mit der Probe kommen. In der STEM werden zur Bildgebung verschiedene Detektoren verwendet, die sich in ihrer Anordnung unterscheiden (Abb. 2.5). Der direkt unter der Probe befindliche Detektor detektiert die ungestreuten Elektronen. Streuende Objekte werden je nach Stärke der Streuung entsprechend dunkel dargestellt. Dieser Hellfeld (BF)-Detektor generiert ein typisches Schattenbild der Probe. Ringförmig um diesen BF-Detektor befindet sich der Dunkelfeld (DF)-Detektor. Dieser detektiert gestreute Elektronen und generiert folglich ein zu BF-Aufnahmen komplementäres Bild. Noch weiter außen ist der High-Angle-Annular-Dark-Field (HAADF)-Detektor angebracht, welcher die stark gebeugten Elektronen detektiert. Durch die Abhängigkeit des Streuvermögens der Elemente von deren Ordnungszahl, ist hier ein sehr ausgeprägter Z-Kontrast zu beobachten.

Für die Untersuchungen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Partikel wurden diese in einem Lösungsmittel resuspendiert und unter Inertbedingungen auf ein Kupfernetzchen mit ei-

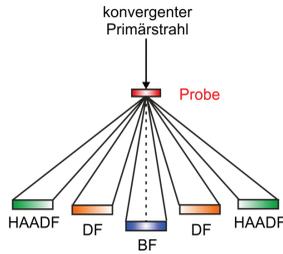


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Anordnung der STEM-Detektoren (modifizierte Abbildung nach ^[25]).

nem löchrigen, amorphen Kohlenstofffilm (*Plano*) überführt. Dieses wurde vor der Messung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Dies geschah optional unter Erhitzen auf 130 °C. Die TEM-Netzchen wurden anschließend in einer Glove-Box auf einen Vakuum/Schutzgas-Transferprobenhalter (*Gatan*) positioniert. Mit diesem war ein Transfer der Probe ins Mikroskop ohne jeglichen Kontakt mit der Umgebungsluft gewährleistet. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen wurden an einem *FEI Osiris* mit einer Spannung von 200 kV durchgeführt.

Die anderen in Abb. 2.2 aufgeführten Wechselwirkungen lassen sich, wie bereits erwähnt, für verschiedenste weitere Analysemethoden nutzen. Eine Methode, welche auf der Emission von Röntgenstrahlung basiert, wird im Folgenden besprochen.

2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Die **Energiedispersive Röntgenspektroskopie** (engl.: „Energy dispersive X-ray Spectroscopy“ EDXS) beruht auf der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung von ionisierten Atomen und dient der qualitativen sowie quantitativen Elementuntersuchung. Die Emission kann mittels Bestrahlung von Elektronen induziert werden. Diese ionisieren zunächst Atome in der Probe, indem sie Elektronen aus kernnahen Schalen herausschlagen (Abb. 2.6). Oft wird daher EDXS in Kombination mit einem Elektronenmikroskop verwendet. Durch das Herausschlagen entstandene Lücken werden wiederum mit Elektronen aus höheren, energiereicheren Schalen gefüllt. Der Betrag dieser Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei. Da die Energien der Elektronen eines Atoms und folglich die Energieunterschiede elementspezifisch sind, kann durch Messung der Photonenenergien Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung einer Probe gewonnen werden. ^[29]